15° ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

ΧΑΝΙΑ | 3-5 Ιουνίου 2026

Πρακτικά Συνεδρίου

Το **15ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής** πραγματοποιήθηκε στις 3 – 5 Ιουνίου 2026 στο Πολυτεχνείο Κρήτης στα Χανιά. Οι προσπάθειες του συνεδρίου επικεντρώθηκαν στην προβολή των διεπιστημονικών περιοχών της Χημικής Μηχανικής, όπως και των τρεχουσών τάσεων με τις τελευταίες εξελίξεις και έρευνες στον τομέα της Βιοχημικής Μηχανικής, της Βιοϊατρικής Μηχανικής, της Νανοτεχνολογίας, της Ηλεκτροχημείας, της Κατάλυσης, της Πράσινης Χημείας, της Αειφορικής και Βιώσιμης Ανάπτυξης, της Μηχανικής Μάθησης, της Ασφάλειας και Υγιεινής στις Χημικές Διεργασίες, της προστασίας του Περιβάλλοντος, της Ενεργειακής Μετάβασης και του περιορισμού των επιπτώσεων της Κλιματικής Αλλαγής.

Η σειρά των Πανελλήνιων Επιστημονικών Συνεδρίων Χημικής Μηχανικής, η οποία διεξάγεται από το 1997, φιλοξενήθηκε διαχρονικά, κατά σειρά, στην Πάτρα, τη Θεσσαλονίκη και την Αθήνα, με την ευθύνη των αντίστοιχων Ακαδημαϊκών Μονάδων. Φέτος, για πρώτη φορά, το συνέδριο διεξήχθη στα Χανιά και φιλοξενήθηκε από τη νεοσύστατη Σχολή Χημικών Μηχανικών & Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Το Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής έχει καθιερωθεί ως ένας ιδιαίτερα επιτυχημένος θεσμός για την επιστημονική κοινότητα των Ελλήνων Χημικών Μηχανικών που δραστηριοποιούνται τόσο στην Ελλάδα όσο και στο εξωτερικό· μια κοινότητα με σημαντικές επιστημονικές και επαγγελματικές διακρίσεις σε παγκόσμιο επίπεδο. Παράλληλα με τις επιστημονικές του δραστηριότητες, το συνέδριο προσφέρει το πλαίσιο για ουσιαστικό διάλογο σχετικά με την τρέχουσα κατάσταση και τις μελλοντικές προοπτικές της εκπαίδευσης και της απασχόλησης του Χημικού Μηχανικού στην Ελλάδα και διεθνώς, υπό τις ιδιαίτερα απαιτητικές συνθήκες της σύγχρονης εποχής. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε, επίσης, στη διερεύνηση τρόπων ενίσχυσης της συνεργασίας μεταξύ των έξι Τμημάτων Χημικής Μηχανικής και των δύο Ινστιτούτων Χημικής Μηχανικής.

Στόχος μας ήταν το 15ο ΠΕΣΧΜ να αποτελέσει ένα νέο ορόσημο ανανέωσης, εξωστρέφειας και συλλογικού οράματος για την κοινότητα των Ελλήνων Χημικών Μηχανικών, στην Ελλάδα και διεθνώς.

Περιεχόμενα

1. Διοργάνωση	4
2. Χορηγοί	5
3. Οργανωτική επιτροπή	6
4. Επιστημονική επιτροπή	7
5. Ομάδα εθελοντών φοιτητών	10
6. Θεματικές περιοχές	11
7. Χώρος διεξαγωγής συνεδρίου	12
8. Βραβεία	13
9. Διαγωνισμός Chem E-Car	14
10. Πρόγραμμα συνεδρίου	15
11. Κεντρικές Ομιλίες	40
12. Προσκεκλημένες Ομιλίες	47
13. Περιλήψεις εργασιών	48

1. Διοργάνωση

- Σχολή Χημικών Μηχανικών & Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΑΠΘ
- Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ
- Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΠΠ
- Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
- Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΤΕΠΑΚ, Λεμεσός, Κύπρος
- ΙΤΕ / ΙΕΧΜΗ
- ΙΤΕ / ΙΓ
- ΕΚΕΤΑ / ΙΔΕΠ
- Πανελλήνιος Σύλλογος Χημικών Μηχανικών (ΠΣΧΜ)

Χορηγοί

Χορηγός επικοινωνίας

3. Οργανωτική επιτροπή

Προεδρείο Οργανωτικής Επιτροπής:

Πέτρος Γκίκας
Πολυτεχνείο Κρήτης

Νικόλαος Διαγγελάκης
Πολυτεχνείο Κρήτης

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου
Πολυτεχνείο Κρήτης

Μιχάλης Φουντουλάκης
Πολυτεχνείο Κρήτης

Μέλη Οργανωτικής Επιτροπής:

- Ιωάννης Γεντεκάκης, ΙΤΕ/ΙΓ
- Θανάσης Παπαθανασίου, ΕΜΠ (Συντονιστής διαγωνισμού Chem-E-Car)
- Σπύρος Βουτετάκης, ΕΚΕΤΑ/ΙΔΕΠ
- Βασίλης Ζασπάλης, ΑΠΘ
- Θεόφιλος Ιωαννίδης, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ
- Γλυκερία Κακάλη, ΕΜΠ
- Μιχάλης Κουτίνας, ΤΕΠΑΚ
- Αλέξανδρος Κατσαούνης, ΠΠ
- Ευθύμιος Τάγαρης, ΠΔΜ
- Άρης Γκορόγιας, ΠΣΧΜ

Γραμματεία:

Ευάγγελος Φαρμάκης, ΠΚ

4. Επιστημονική επιτροπή

- Αγγελή Αμαλία (ΑΠΘ)
- Αμανατίδης Ελευθέριος (Παν. Πατρών)
- Αντωνιάδου Μαρία (ΠΔΜ)
- Αργυρούσης Χρήστος (ΕΜΠ)
- Αρμάου Αντώνης (Παν. Πατρών)
- Ασημοπούλου Ανδρεάνα (ΑΠΘ)
- Βαγενάς Δημήτρης (Παν. Πατρών)
- Βακάλης Στέργιος (ΕΜΠ)
- Βαρελτζής Πάτροκλος (ΑΠΘ)
- Βάρσου Δήμητρα-Δανάη (ΕΜΠ)
- Βαφέας Παναγιώτης (Παν. Πατρών)
- Βενιέρη Δανάη (Πολ. Κρήτης)
- Βιργιλίου Χριστίνα (ΑΠΘ)
- Βλυσίδης Ανέστης (ΕΜΠ)
- Βογιατζής Γεώργιος (Παν. Πατρών)
- Καραπέτσας Γεώργιος (ΑΠΘ)
- Καρατάσος Κωνσταντίνος (ΑΠΘ)
- Καρώνης Δημήτριος (ΕΜΠ)
- Κατσαούνης Αλέξανδρος (Παν. Πατρών)
- Κικκινίδης Ευστάθιος (ΑΠΘ)
- Κλάπα Μαρία (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ)
- Κόκκορης Γεώργιος (ΕΜΠ)
- Κοκόσης Αντώνης (ΕΜΠ)
- Κόλλια Κωνσταντίνα (ΕΜΠ)
- Κολοκοτσά Διονυσία (Πολ. Κρήτης)
- Κονταρίδης Δημήτριος (Παν. Πατρών)
- Κορδάτος Κωνσταντίνος (ΕΜΠ)
- Κορνάρος Μιχαήλ (Παν. Πατρών)
- Κόταλη Αντιγόνη (ΑΠΘ)
- Κουζούδης Δημήτριος (Παν. Πατρών)
- Νεοφυτίδης Στυλιανός (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ)
- Νικολαίδης Νικόλαος (Πολ. Κρήτης)
- Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος (Πολ. Κρήτης)
- Παναγιωτοπούλου Παρασκευή (Πολ. Κρήτης)
- Πανδής Σπύρος (Παν. Πατρών)
- Πανόπουλος Κυριάκος (ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ)
- Παπαβασιλείου Γιάννα (Παν. Πατρών)
- Παπαδεράκης Αθανάσιος(ΕΜΠ)
- Παπαδόπουλος Αθανάσιος (ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ)
- Παπαδόπουλος Γεώργιος (ΕΜΠ)
- Παπαθανασίου Αθανάσιος (ΕΜΠ)
- Παπασπαράκης Γεώργιος (Παν. Πατρών)
- Παρανυχιανάκης Νικόλαος (Πολ. Κρήτης)
- Παρασκευά Χριστάκης (Παν. Πατρών)
- Πασσαλής Νικόλαος (ΑΠΘ)

- Βουγιούκα Σταματίνα (ΕΜΠ)
- Βουλγαράκης Απόστολος (Πολ. Κρήτης)
- Βουτσάς Επαμεινώνδας (ΕΜΠ)
- Βυρίδης Ιωάννης (ΤΕΠΑΚ)
- Γεντεκάκης Ιωάννης (Πολ. Κρήτης)
- Γεωργιάδης Μιχάλης (ΑΠΘ)
- Γιαννακούρου Μαρία (ΕΜΠ)
- Γιαννής Απόστολος (Πολ. Κρήτης)
- Γιάντσιος Στέργιος (ΑΠΘ)
- Γκίκας Πέτρος (Πολ. Κρήτης)
- Γουρνής Δημήτριος (Πολ. Κρήτης)
- Δαμαρτζής Θεόδωρος (ΑΠΘ)
- Δάρας Τρύφων (Πολ. Κρήτης)
- Δάσιος Κωνσταντίνος (Παν. Πατρών)
- Δασκαλάκης Βαγγέλης (Παν. Πατρών)
- Δέτση Αναστασία (ΕΜΠ)
- Δημακόπουλος Ιωάννης (Παν. Πατρών)
- Δημαρόγκωνα Μαρία (Παν. Πατρών)
- Κούκος Ιωάννης (Παν. Πατρών)
- Κουτίνας Μιχάλης(ΤΕΠΑΚ)
- Κουτρούλης Αριστείδης (Πολ. Κρήτης)
- Κροκίδα Μαγδαληνή (ΕΜΠ)
- Κυπαρισσίδης Αλέξανδρος (ΑΠΘ)
- Κυρανούδης Χρήστος (ΕΜΠ)
- Κυριακού Γεώργιος (Παν. Πατρών)
- Κωνσταντόπουλος Αθανάσιο (ΑΠΘ)ς
- Λαζαρίδης Μιχάλης (Πολ. Κρήτης)
- Λαμπρόπουλος Κυριάκος (ΕΜΠ)
- Λυμπεράτος Γεράσιμος (ΕΜΠ)
- Μαγουλάς Κωνσταντίνος (ΕΜΠ)
- Μαμμά Διομή (ΕΜΠ)
- Μανίκας Αναστάσιος (Παν. Πατρών)
- Μανουσάκης Αντώνιος (Πολ. Κρήτης)
- Μαντζαβίνος Διονύσης (Παν. Πατρών)
- Μαριά Αίθρα (Πολ. Κρήτης)
- Μαρία Αντωνίου (ΤΕΠΑΚ)
- Παυλάτου Ευαγγελία (ΕΜΠ)
- Πρωτόγερου Αιμιλία (ΕΜΠ)
- Ροζάκης Στέλιος (Πολ. Κρήτης)
- Σαλίφογλου Αθανάσιος (ΑΠΘ)
- Σαρηγιάννης Δημοσθένης (ΑΠΘ)
- Σαρίμβεης Χαράλαμπος (ΕΜΠ)
- Στεφανάκης Αλέξανδρος (Πολ. Κρήτης)
- Στεφανίδης Γεώργιος (ΕΜΠ)
- Ταούκης Πέτρος (ΕΜΠ)
- Ταραντίλη Πετρούλα (ΕΜΠ)
- Τζάνη Ανδρομάχη (ΕΜΠ)
- Τόπακας Ευάγγελος (ΕΜΠ)
- Τσακανίκας Άγγελος (ΕΜΠ)
- Τσιμπανογιάννης Ιωάννης (ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ)
- Τσιβιντζέλης Ιωάννης (ΑΠΘ)
- Τσομπανάκης Ιωάννης (Πολ. Κρήτης)
- Τσόπελας Φώτιος (ΕΜΠ)
- Τσούτσος Θεοχάρης (Πολ. Κρήτης)

- Διαγγελάκης Νίκος (Πολ. Κρήτης)
- Δρακόπουλος Βασίλειος (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ)
- Ζαννίκος Φανούριος (ΕΜΠ)
- Ζασπάλης Βασίλης (ΑΠΘ)
- Ιωαννίδης Θεόφιλος (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ)
- Καβουσανάκης Μιχάλης (ΕΜΠ)
- Κακάλη Γλυκερία (ΕΜΠ)
- Κακοσίμος Κωνσταντίνος (ΑΠΘ)
- Καμμώνα Όλγα (ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ)
- Καρανικολός Γεώργιος (Παν. Πατρών)
- Καραντώνης Αντώνης (ΕΜΠ)
- Μαρνέλλος Γεώργιος (ΑΠΘ)
- Μαυραντζάς Βλάσσης (Παν. Πατρών)
- Μαυρωτάς Γεώργιος (ΕΜΠ)
- Μπακόλας Αστέριος (ΕΜΠ)
- Μπέλτσιος Κωνσταντίνος (ΕΜΠ)
- Μπεμπέλης Συμεών (Παν. Πατρών)
- Μπογοσιάν Σογομών (Παν. Πατρών)
- Μπουντουβής Ανδρέας (ΕΜΠ)
- Μπουργανός Βασίλης (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ)
- Μπουρμπάκης Γιάννης (ΕΜΠ)
- Μπουρουσιάν Μιρτάτ (ΕΜΠ)
- Τσουχλαράκη Ανδρονίκη (Πολ. Κρήτης)
- Φουντουλακης Μιχάλης (Πολ. Κρήτης)
- Φροντιστής Ζαχαρίας(ΠΔΜ)
- Χαμηλάκης Στυλιανός (ΕΜΠ)
- Χαριτίδης Κωνσταντίνος(ΕΜΠ)
- Χατζηδούκας Χρήστος (ΑΠΘ)
- Χατζησταύρου Ξανθίππη (ΑΠΘ)
- Χριστόφιλος Δημήτριος (ΑΠΘ)
- Χρόνης Νικόλαος (ΕΜΠ)
- Ψυλλάκη Έλια (Πολ. Κρήτης)

5. Ομάδα εθελοντών φοιτητών

ΤΖΙΚΑ	ΒΑΣΙΛΙΚΗ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΗ	ΑΝΔΡΙΑΝΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ
ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΟΥ	ΑΝΝΑ
ΙΩΑΝΝΟΥ	ΜΑΡΙΑ
ΤΖΙΤΖΗ	ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ
ΜΠΑΡΗ	ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ
ΖΕΡΒΑ	ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ
ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΥ	ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΡΑΦΑΕΛΑ
ΚΑΡΑΜΠΙΝΗΣ	ΧΡΗΣΤΟΣ
ΓΚΙΟΝΙ	ΦΑΜΠΙΟ
ΣΤΑΘΑΚΗ	ΦΩΤΕΙΝΗ ΕΛΕΝΗ
ΣΤΑΥΡΑΚΑΚΗ	ΑΣΠΑΣΙΑ
ΝΤΟΥΡΑ	ΣΟΦΙΑ
ΠΟΛΥΜΕΡΟΥ	ΙΩΑΝΝΑ
ΡΟΥΣΟΠΟΥΛΟΣ	ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΕΡΜΗΣ
ΛΑΔΑ	ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΕΝΙΑ - ΦΙΛΟΘΕΗ
ΣΑΡΑΚΗΣ	ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ
ΑΝΤΩΝΙΟΥ	ΑΝΤΩΝΙΑ
ΔΑΣΚΑΛΑΚΗ	ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ
ΜΠΑΜΠΑΛΗ	ΤΑΞΙΑΡΧΟΥΛΑ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΙΔΗΣ	ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ
ΔΟΝΤΑ	ΔΕΣΠΟΙΝΑ
ΓΑΡΜΑΝΗ	ΑΡΓΥΡΩ
ΠΡΕΒΕΝΙΟΥ	ΜΑΡΙΑ
ΜΥΛΩΝΙΔΟΥ	ΑΣΗΜΙΝΑ
ΚΑΡΛΟΥ	ΧΑΡΑ ΧΡΥΣΑ
ΜΑΛΑΜΑΣ	ΒΑΣΙΛΗΣ
ΚΟΥΤΡΟΥΚΗ	ΑΦΡΟΔΙΤΗ
ΓΚΙΟΝΑΪ	ΜΑΡΙΝΑ
ΑΝΤΩΝΙΑΔΟΥ	ΦΩΤΕΙΝΗ
ΕΥΚΑΡΠΙΔΟΥ	ΚΥΡΙΑΚΗ ΙΟΥΛΙΑ
ΑΓΓΕΛΑΚΗ	ΔΗΜΗΤΡΑ
ΚΑΠΕΤΑΝΕΑΣ	ΒΙΚΤΩΡ
ΙΡΙΝΑ	ΚΑΝΔΥΛΙΩΤΗ
ΠΑΤΕΡΑΚΗ	ΑΓΓΕΛΙΚΗ
ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ	ΑΡΗΣ ΝΑΘΑΝΑΗΛ
ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΡΟΥ	ΜΑΡΙΑ ΔΗΜΗΤΡΑ
ΚΟΥΤΡΑ	ΣΟΦΙΑ
ΣΚΟΥΡΟΓΙΑΝΝΗ	ΕΛΕΝΗ
ΠΑΠΑΔΟΜΑΝΩΛΑΚΗ	ΙΩΑΝΝΑ
ΣΚΟΝΔΡΑ	ΦΩΤΕΙΝΗ
ΝΙΚΟΛΟΠΟΥΛΟΥ	ΧΡΥΣΟΥΛΑ
ΣΑΚΚΑ	ΙΟΥΛΙΑ
ΠΙΣΤΙΚΟΠΟΥΛΟΥ	ΧΡΙΣΤΙΝΑ
ΖΑΒΟΥ	ΙΩΑΝΝΑ
ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ	ΕΜΜΑΝΟΥΕΛΑ
ΑΝΝΙΤΣΑΚΗ	ΧΡΥΣΑΝΘΗ

6. Θεματικές περιοχές

1. Θεμελιώδεις Αρχές & Διεργασίες Χημικής Μηχανικής

- Φαινόμενα Μεταφοράς & Υπολογιστική Μηχανική
- Φυσικοχημεία & Θερμοδυναμική Διεργασιών
- Διαχωρισμοί
- Κατάλυση
- Χημικές Διεργασίες & Μηχανική Αντιδραστήρων
- Ηλεκτροχημικές & Ηλεκτροκαταλυτικές Διεργασίες
- Μηχανική Διεργασιών

2. Υλικά & Προηγμένες Τεχνολογίες

- Υλικά, Πολυμερή και Νανοϋλικά
- Μεταλλουργία
- Βασική και Εφαρμοσμένη Χημεία

3. Ενέργεια

- Καύσιμα και Πετροχημική Τεχνολογία
- Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας
- Διαχείριση και Αποθήκευση Ενέργειας

4. Περιβάλλον & Απόβλητα

- Επεξεργασία και Διαχείριση Νερού και Υγρών Αποβλήτων
- Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων
- Ενεργειακή Αξιοποίηση Αποβλήτων
- Διαχείριση Επικίνδυνων Αποβλήτων
- Αέριες Εκπομπές και Ποιότητα Ατμόσφαιρας

5. Βιομηχανικες Διεργασιες

- Μηχανική Τροφίμων
- Βιοτεχνολογία & Εμβιομηχανική
- Γεωργική Μηχανική

6. Οριζόντιες Θεματικές

- Βιωσιμότητα
- Κλιματική Αλλαγή
- Βιομηχανική & Περιβαλλοντική Οικονομία
- Τοξικολογία
- Πολιτική
- Άλλο

7. Χώρος διεξαγωγής συνεδρίου

Το συνέδριο πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης, στο Ακρωτήρι Χανιών.

8. Βραβεία

Βραβείο Στρατής Σωτήρχος

Το «Βραβείο Στρατής Σωτήρχος», δημιουργήθηκε το 2005 από το ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ με σκοπό να τιμήσει τη μνήμη ενός από τους διαπρεπέστερους ερευνητές του Καθηγητή Στρατή Σωτήρχου.

Το βραβείο απονέμεται κάθε δεύτερο χρόνο σε έναν ερευνητή, ο οποίος έχει διακριθεί παγκοσμίως για πρωτότυπα και σημαντικά ερευνητικά αποτελέσματα στην ευρύτερη περιοχή της Χημικής Μηχανικής. Η επιλογή γίνεται με αξιοκρατικά κριτήρια από διεθνώς καταξιωμένους επιστήμονες.

Η απονομή του βραβείου πραγματοποιείται στη διάρκεια του «Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής», στο οποίο ο βραβευόμενος καλείται να παρουσιάσει την τιμητική Διάλεξη ΣΤΡΑΤΗΣ ΣΩΤΗΡΧΟΣ.

Οι δαπάνες ταξιδιού (αεροπορικό εισιτήριο οικονομικής θέσης από την πόλη προέλευσης προς την πόλη διεξαγωγής του συνεδρίου), διαμονής και διατροφής του βραβευόμενου καλύπτονται από τα έσοδα τα οποία δημιουργεί το καταπίστευμα.

Το «Βραβείο Στρατής Σωτήρχος» περιλαμβάνει επίσης και μια μικρή προαιρετική αμοιβή.

Το «Βραβείο Στρατής Σωτήρχος» ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ για το 2026 απονεμήθηκε την Τετάρτη, 3 Ιουνίου 2026 στον Huanyu “Larry” Cheng James L. Henderson, Jr. Memorial Associate Professor of Engineering Science and Mechanics at Penn State University.

Βραβείο Προφορικών και Αναρτημένων Εργασιών

Το σύνολο των προφορικών και αναρτημένων εργασιών, αξιολογήθηκε από κριτές καθ' όλη την διάρκεια του Συνεδρίου.

Την **Παρασκευή, 5 Ιουνίου 2026** στα πλαίσια της τελετής λήξης του Συνεδρίου, πραγματοποιήθηκε η βράβευση των 10 καλύτερων αναρτημένων εργασιών και των 10 καλύτερων προφορικών εργασιών.

9. Διαγωνισμός Chem-E-Car

Στο πλαίσιο του 15ου Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (15ο ΠΕΣΧΜ) πραγματοποιήθηκε ο εθνικός τελικός διαγωνισμός μεταξύ των Σχολών/Τμημάτων Χημικής Μηχανικής στην Ελλάδα (Αθήνα, Θεσσαλονίκη Πάτρα, Χανιά, Κοζάνη) και την Κύπρο (Λεμεσός) αλλά και των Ινστιτούτων ΧΜ για την ανάδειξη της καλύτερης ομάδας που θα εκπροσωπήσει τη χώρα μας στον παγκόσμιο διαγωνισμό Chem-E-Car στις ΗΠΑ.

Ο διεθνής διαγωνισμός **Chem-E-Car** (Chem-e-car competition), είναι ένας ετήσιος διαγωνισμός για σπουδαστές πανεπιστημίων ο οποίος διοργανώνεται από το American Institute of Chemical Engineers (AIChE), απευθύνεται σε **προπτυχιακούς φοιτητές** Σχολών Χημικής Μηχανικής και **συγκεντρώνει συμμετοχές απ' όλον τον κόσμο**.

Η επίσημη σελίδα του διαγωνισμού όπου περιγράφονται όλες οι οδηγίες και οι κανονισμοί είναι: https://www.aiche.org/students/chem-e-car-competition/chem-e-car-competition-rules

Ο φετινός διαγωνισμός πραγματοποιήθηκε την Πέμπτη, 04 Ιουνίου 2026, ώρα 16.00-18.00 στις εγκαταστάσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Συντονιστής του Διαγωνισμού Chem-E-Car ήταν ο Καθηγητής της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, κος Αθανάσιος Παπαθανασίου.

10. Πρόγραμμα συνεδρίου

10.1 Προφορικές εργασίες

Τετάρτη 3 Ιουνίου					
	Αμφιθέατρο Γ2.1				
11:00 – 18:00	**Εγγραφές – Υποδοχή - Καφές**				
12:00 – 12:30	**Καλωσόρισμα - Έναρξη Εργασιών Συνεδρίου**				
12:30 – 12:45	**Απονομή Βραβείου «Στρατής Σωτήρχος»** Θ. Ιωαννίδης/Διευθυντής Ερευνών & Διευθυντής ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ				
12:45 – 13:30	**Κεντρική Ομιλία #1** **Stratis V. Sotirchos Lecture** **Standalone stretchable device platform for biomedicine** **Huanyu "Larry" Cheng** Penn State University				
13:30 – 14.00	**Αμφιθέατρο Γ2.1**				
	Προσκεκλημένη Ομιλία **Ο ρόλος του Χημικού Μηχανικού στη Βιώσιμη Βιομηχανία, την Κυκλική Οικονομία και την Ενεργειακή Μετάβαση** **Άρης Γκορόγιας** Πρόεδρος Πανελληνίου Συλλόγου Χημικών Μηχανικών Προσφώνηση ομιλητή: Π. Γκίκας (ΠΚ)				
	Αμφιθέατρα Γ2 (Φουαγιέ)				
14:00 – 15:30	**Γεύμα-Αναρτημένες Εργασίες #1**				
15:30 – 16:15	**Αμφιθέατρο Γ2.1**				
	Κεντρική Ομιλία #2 **Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων υπό το Πρίσμα της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2024/3019: Η Παράμετρος της Ενέργειας** **Πέτρος Γκίκας** Κοσμήτορας Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος Προεδρείο: Π. Παναγιωτοπούλου (ΠΚ) -Ν. Διαγγελάκης (ΠΚ)				
	Αμφιθέατρο Γ2.1	**Αμφιθέατρο Γ2.2**	**Αίθουσα Β1001**	**Αίθουσα Β1008**	**Αμφιθέατρο Α2**

	Βιοτεχνολογία & εμβιομηχανική Προεδρείο Ε. Συρανίδου (ΠΚ) – Μ. Κουτίνας (ΤΕΠΑΚ)	**Μηχανική διεργασιών** Προεδρείο Μ. Κροκίδα (ΕΜΠ)- Ν. Διαγγελάκης (ΠΚ)	**Φυσικοχημεία & θερμοδυναμική διεργασιών** Προεδρείο Β. Γαγάνης (ΕΜΠ)-Π. Σιαχούλη (ΠΠ)	**Κλιματική αλλαγή-Αέριες εκπομπές & ποιότητα ατμόσφαιρας** Προεδρείο Α. Βουλγαράκης (ΠΚ)- Ε. Τάγαρης (ΠΔΜ)	**Χημικές διεργασίες & μηχανική αντιδραστήρων-Διαχείριση και αποθήκευση ενέργειας-Άλλο** Προεδρείο Δ. Ιψάκης (ΠΚ)– Φ. Λυγεράκης (ΠΚ)
16:30 –16:45	**Προσκεκλημένη Ομιλία** **Biodegradation of microplastics and nanoplastics in the environment** Νικόλαος Καλογεράκης (ΠΚ)	**Προσκεκλημένη Ομιλία** **Η Τεχνητή Νοημοσύνη στον Έλεγχο και τη Βελτιστοποίηση Διεργασιών και Συστημάτων** Χαράλαμπος Σαρίμβεης (ΕΜΠ)	**Πειραματική μελέτη ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού σε δυαδικά συστήματα με βαθείς ευτηκτικούς διαλυτές** Ν. Χατζόπουλος, Ν. Πρίνος, Ε. Βουτσάς	**High-Pressure CO_2 Adsorption and Mineralogical Evaluation of Sandstones from the Mesohellenic Trough (Greece) for Geological Carbon Storage** A. Labropoulos, S. Bellas, C. Drosou, A. Sideridis, P. Koutsovitis, E. Stamatakis, N. Kostoglou, D. Gournis, I.V. Yentekakis	**Development of Digital Twins for Industrial Bioreactors using Physics-Informed Neural Networks** K. Mexis, A.Kokossis
16:45 –17:00			**Bridging the gap between stability analysis and phase split calculations** V. Gaganis, E. M. Kanakaki	**Direct Air Capture of Carbon Dioxide (DAC) using Membranes** K. Papadopoulos, O. Al–Yafiee, D. Vroulias, T. Ioannides, G.E. Romanos, L.F. Dumée, G.N. Karanikolos	**AI-enabled Model Predictive Control for Industrial Bioreactors** K. Mexis, A. Kokossis
17:00 – 17:15	**Structural characterization of a non-specific endoxylanase from *Acetivibrio clariflavus*** P. Karampa, C. Pentari, E. Topakas, M. Dimarogona	**A Model-based Approach of Combined Microalgae Cultivation and Hydrothermal Liquefaction Processes Supported with Renewable Energy Sources towards Advanced Biofuels Production.** E.Kostarellou, G.Pantoleontos, C. Poravou, N.Christodoulou, N.I. Tsongidis, G. Karagiannakis, G.Papapanagiotou, C.Samara[2], A.Karousis, A.Biziouras, C.Chatzidoukas	**Μελέτη της Συνεισφοράς των Βιολιπαντικών στη Μείωση των Θερμοδυναμικών Αναντιστρεψιμοτήτων των Συστηματων Λίπανσης μέσω Τριβολογικών Παραμέτρων** Γ.Σ. Ντόντος	**Multi-Year Simulations of the Global Atmosphere: The role of Biomass Burning Emissions Datasets** K. Paraskevopoulou, C. Vamvakaki, S. Myriokefalitakis, R. N. Mourgela, M.P. Petrakis, K. Seiradakis, A. Voulgarakis	**Modeling of methanol synthesis in a fluidized-bed membrane reactor** P. Boutikos

17:15 – 17:30	**Predicting pDNA productivity from highly diverse upstream bioprocesses via ensemble hybrid models** N. Stratis, M. Morbidelli, A. Kiparissides	**An efficient modelling and simulation framework of a decanter centrifuge for Solid-Liquid Separations** G. Anesiadis, M. Kostoglou, E. Charakleias, M.C. Georgiadis	**Πειραματική Μελέτη και Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση των Διαλυτοτήτων Πολυαρωματικών Υδρογονανθράκων σε Οργανικούς και σε Βαθείς Ευτηκτικούς Διαλύτες** Λ. Κιαχάκη, Ν. Πρίνος, Ε. Βουτσάς	**Characterization of ultrafine particle number concentration and size distribution in microenvironments critical to children's exposure across different European countries** S. Katsikari, R. Pimenta, K. Oliveira, S. M. Almeida, Dr. K. Henderson, R. M.W. Ferguson, M. A. Aretaki, J. Desmet, A. Karanasiou, L. Frederickson, A. Massling, K. Vorkamp, C. Pogner, H. Salonen, E. Castagnoli, K. Eleftheriadis, M. Kavousanakis, E. Diapouli	**Neurosymbolic Data and Knowledge Architecture for Digital Twin Applications in the Building Sector** F. Lygerakis A. Malisovas, E. Tsekerri, A. Lilli, N.A. Diaggelakis, D. Kolokotsa
17:30 – 17:45	**Βιοδιεργασίες υδρόλυσης αμύλου χρησιμοποιώντας κύτταρα και ένζυμα από στελέχη *Aspergillus* ακινητοποιημένα σε επεξεργασμένο βιοάνθρακα** Ρ. Κωνσταντίνου, Μ. Πάτσαλου, Ε. Χατζηκυπριανού, Α. Τασιόπουλλος, Γ. Κωνσταντινίδης, Κ. Μουλαράς, Κ. Κελεδίσης, Μ. Μενελάου, Μ. Κουτίνας	**Model-Based Optimization of a Multi-Stack Alkaline Water Electrolysis Systems** A.-S. Kyriakides, D. Trigkas, A. Stoikos, S. Papadopoulou, S. Voutetakis	**Πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για συστήματα που περιέχουν βαθείς ευτηκτικούς διαλύτες με ένα νέο μοντέλο τύπου COSMO-SAC** Ν. Πρίνος, Γ. Τασσιός, Ε. Βουτσάς	**A Pan-European WRF–CMAQ Model Evaluation Framework for Air Quality Assessment** N. Traka, I. Stergiou, R. E. P. Sotiropoulou, D. G. Kaskaoutis, E. Tagaris	**Neural Enhancement Layer for Time-Series Intelligence in Neighborhood-Scale Digital Twin Environments** A. Malisovas, F. Lygerakis, E. Tsekeri, A. Lilli, N.A. Diaggelakis, D. Kolokotsa
17:45 – 18:00	**Development of a continuous process for pDNA manufacturing: Fermentation & Primary Capture** D. Karayannis, A. Papadopoulou, M. Morbidelli, A. Kiparissides	**Εκχύλιση Βιοδραστικών Συστατικών από Φλοιό Ροδιού μέσω Πράσινων Διεργασιών** Ε. Βαρέση, Β. Λούλη, Ν. Πρίνος, Κ. Μπαμπαλιούτας, Ε. Βουτσάς	**Βιομηχανική & περιβαλλοντική οικονομία** Προεδρείο Α. Τσακανίκας (ΕΜΠ)- Θ. Δαμαρτζής (ΑΠΘ) **Mapping the Greek Semiconductor Ecosystem** T. Tzoumanika, D. Stamopoulos, P. Dimas, A. Tsakanikas	**Βασική & εφαρμοσμένη χημεία** Προεδρείο Β. Δρακόπουλος (ΙΕΧΜΗ)-Μ. Μπουρουσιάν (ΕΜΠ) **Integrated Experimental and Computational Structure–Activity Relationship Studies of Substituted Hydroxybenzoic Acids toward Tyrosinase Inhibition**	**Αποθήκευση Θερμότητας σε Δεξαμενή Στερεάς Κλίνης με Ενθυλακωμένο Υλικό Αλλαγής Φάσης** Ν. Παπαδημητρίου, Η. Παπανικολάου, Β. Μπελεσιώτης

				I. Chronopoulos, M. Matzapetakis, M.-A. Karadendrou, A. Detsi, M. Zervou	
18:00 – 18:15	**Development of a Human Metabolic Reaction Network Meta-database for the Standardized Comparison of Stoichiometric Metabolic Models** M.D.A. Pantziri, M.I. Klapa	**Μοντελοποίηση και προσομοίωση δυναμικής εκχύλισης υπό πίεση** Ν. Κωνσταντίνου, Μ. Κροκίδα	**Η σύνδεση των πολιτικών έρευνας, τεχνολογικής ανάπτυξης και καινοτομίας (ETAK) με τη βιομηχανική πολιτική και ο αιτούμενος παραγωγικός μετασχηματισμός της Ελλάδας** Π. Δήμας, Α. Τσακανίκας	**AI-based Reactive Force Field for Atomistic Molecular Dynamics Simulations** N. Patsalidis, V. Harmandaris	
18:15 – 18:30	**Integrated PBPK modelling for PFOA exposure and risk assessment** A. Karakoltzidis, S.P. Karakitsios, C. Gabriel, D.A. Sarigiannis	**Μοντελοποίηση Λυοφιλίωσης και Πρόβλεψη του Χρόνου Ξήρανσης** Α. Ιατρού, Μ. Κροκίδα	**Firms' participation in Global Value Chains and export performance: A large-scale survey in Greek manufacturing** A. Protogerou, P. Panagiotopoulos, P. Dimas	**Water vapor separation from gas streams using supported nicotine-based ionic liquid membranes: Effect of the anion** D. Vroulias, V. Dracopoulos, T. Ioannides	
18:30 – 18:45		**Μοντελοποίηση Ξήρανσης με Ψεκασμό με Δυνατότητα Εφαρμογής σε Ευρύ Φάσμα Συστημάτων** Γ. Κακκανάς, Μ. Κροκίδα	**Digital Capabilities and the Mediating Roles of Digital Marketing, R&D, and GVC Participation in Greek Startups** I. Giotopoulos, D. Stamopoulos, P. Dimas, A. Tsakanikas	**Χημικές Ουσίες Αναφοράς: θεμελίωση της ιχνηλασιμότητας στη φαρμακευτική ανάλυση** Β. Βιολάκης	
18:45 – 19:00			**The role of SSbD as an innovation accelerator for the Greek industry. Challenges and opportunities** A. Gypakis, D. A. Sarigiannis	**Pioneering XRD instrumentation for chemical engineering research and process-control applications** M. Ziagkos	
19:30	**Αμφιθέατρα Γ2 (Εξωτερικός χώρος)** **Κοκτέιλ Πάρτι Υποδοχής**				

Πέμπτη 4 Ιουνίου

	Αμφιθέατρο Θέλμα Μαυρίδου	Αίθουσα 20.42	Αίθουσα 145Π58	Αίθουσα Κ2.Α1	Κ2.Ι1
9:00 – 9:45	**Κεντρική Ομιλία #3** **Autonomous Process Operations** **Costas Pantelides** Siemens - Imperial College London, UK Προεδρείο: Π. Γκίκας (ΠΚ)-Μ. Γεωργιάδης (ΑΠΘ)				
	Φαινόμενα μεταφοράς & υπολογιστική μηχανική Προεδρείο Γ. Δημακόπουλος (ΠΠ)- Β. Μπουργανός (ΙΕΧΜΗ)	**Υλικά, πολυμερή & νανοϋλικά** Προεδρείο Δ. Γουρνής (ΠΚ)- Χ. Μυταφίδης (ΠΚ)- Ε. Αμανατίδης (ΠΠ)	**Διεργασίες σε πορώδη μέσα** Προεδρείο Μ. Βαλαβανίδης (ΠΑΔΑ)- Ε. Κικκινίδης (ΑΠΘ)	**Κατάλυση-Ηλεκτροχημικές & ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες** Προεδρείο Ι. Γεντεκάκης (ΠΚ) -Π. Παναγιωτοπούλου (ΠΚ)	**Βιοτεχνολογία & εμβιομηχανική** Προεδρείο Μ. Κλάπα (ΙΕΧΜΗ)-Μ. Φουντουλάκης (ΠΚ)
10:00 – 10:15	**Προσκεκλημένη Ομιλία** **Διδασκαλία Φαινομένων Μεταφοράς : Αδρές γραμμές και ψιλά γράμματα** Ανδρέας Μπουντουβής (ΕΜΠ)	**Structure, Thermomechanical and Antibacterial Performance of Graphene Oxide/PLLA Nanocomposites Prepared by Twin-Screw Extrusion** I.-G. Athanasoulia, N. Todorova, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, P. A. Tarantili	**Dissolution of $CaCO_3$ crystals formed in microchips** C. Michalopoulou, P.G. Koutsoukos, C. A. Paraskeva, V. Sygouni	**Προσκεκλημένη Ομιλία** **Εκλεκτική υδρογόνωση οργανικών μορίων: ο ρόλος επιφανειακών ατελειών, μονοατομικής διασποράς και αραιών κραμάτων** Γεώργιος Κυριακού (ΠΠ)	**Hybrid Modeling of HEK293 Cell Growth Kinetics for Scalable Biomanufacturing of Cell Therapy Products** A. Leonida, E. Claes, T. Heck, A. Kiparissides, J. Schrooten
10:15 – 10:30		**Ανάκτηση ανθρακονημάτων από σύνθετα υλικά μέσω σολβόλυσης ενισχυμένης με πλάσμα** Ε. Φαρσάρη, Δ. Μαρίνης και Ε. Αμανατίδης	**A Geostatistical Framework for Modeling the Spatiotemporal Dynamics of Nanoscale Dissolution at Mineral–Water Interfaces** M. D. Koltsidopoulou, E.		**Enhancing the prediction of bioethanol production through the development of a hybrid gene regulatory network-bioprocess model** M. Christodoulou, P. S Stephanou, M. Koutinas

			A. Varouchakis		
10:30 – 10:45	**Theoretical and experimental CFD studies for CO_2 capture using amine and deep eutectic systems** K. Achillidis, A. Prokopiou, N. Atanasova, A. Spanou, J. Crespo, L.A. Neves, A. Konstantinou	**Scalable microfluidic production of drug-loaded microparticles: Controlled synthesis, characterisation, and CFD-assisted design** A. Tsitouridou, M. Parhizkar, C.-Y. Wu, T.Chen, D. Tsaoulidis	**Stochastically reconstructed 3D heterogeneous microstructures with fine-tuned transport properties** S. Nerantzaki, G.A. Kondyli, E. Antoniou, D.T Hristopulos, A. Yiotis	**Electronic metal-support interactions drive selectivity in Fischer-Tropsch synthesis** T. Phung, A. Spiridonov, K.A. Goulas	**Whole-process modeling and analysis of rAAV manufacturing** G. Mura, S. Khan, S. Fadda, A. Kiparissides
10:45 – 11:00	**The self-diffusion coefficient of atmospheric organic aerosol components: A molecular dynamics simulation study** Π. Σιαχούλη, Β.Γ. Μαυραντζάς, Σ.Ν. Πανδής	**Pneumatic Switching of Drop Mobility on Air-Permeable Superhydrophobic Surfaces** I. E. Markodimitrakis, A. G. Sourais, A. G. Papathanasiou	**Tortuosity extraction of laser-engineered electrodes for enhanced Li-ion battery performance** D. Markoglou, E. Tsakali, V. Papatheodorou, D. Roumelioti, M. Athanasiou, N. Bali, S.N. Yannopoulos	**Effect of alkali metal doping on Mn_2O_3 catalyst for methanol oxidation** P. Dimitropoulos, T. Ioannides	**Myco-degradation of polyurethanes by the basidiomycete *Cyclocybe aegerita*** E.-L. Giouroukou, A. Koutouvali, R. Siaperas, M. Samiotaki, V. Daskalopoulos, N.-S. D. Sotiropoulou, P. Tarantilis, E. Topakas, G. I. Zervakis, A. Karnaouri
11:00 – 11:15	**Υπολογιστικό πλαίσιο για την μελέτη της χημικής γήρανσης στα πολυμερικά στερεά** K. Steiakakis, G.G. Vogiatzis, L.C.A. van Breemen, M. Hütter	**Metal Doping Effects on Hydrogen Interaction with Lindqvist-Type Polyoxometalates** M. Papadopoulou, A. Towarnicky, G. Mpourmpakis	**Rapid Screening of CO_2 Injection Schedules in Deep Saline Aquifers via Grid-Block Activity-Based Fast/Slow Partitioning and Slow-Region Derivative Machine Learning Proxies** E.-M. Kanakaki, S.-P. Fotias V. Gaganis	**Methanol Production from Industrial Bio-CO_2 Off-Gases: Role of S- and N- Impurities Origin on Cu/ZnO/Al_2O_3 Catalyst Performance** E. Paraschoudi, V. Koidi, A.A. Lappas, E. Heracleous	**Selective Oxidation of Biomass-Derived Furan Aldehydes by a Novel Fungal Glyoxal Oxidase** M.-K. Karonidi, K. Chorozian, A. Marianou, A. Lappas, E. Topakas, A. Karnaouri
11:15 – 11:45	**Ισόγειο κτιρίου Κ2**				
	Διάλειμμα για καφέ- Αναρτημένες Εργασίες #2				
	Αμφιθέατρο Θέλμα Μαυρίδου	**Αίθουσα 20.42**	**Αίθουσα 145Π58**	**Αίθουσα Κ2.Α1**	**Κ2.Ι1**

	Φαινόμενα μεταφοράς & υπολογιστική μηχανική Προεδρείο Γ. Καπέλλος (ΜΙΤ)-Α. Κωνσταντίνου (ΤΕΠΑΚ)-Ν. Διαγγελάκης (ΠΚ)	**Υλικά, πολυμερή & νανοϋλικά** Προεδρείο Α. Πατσίδης (ΠΠ) - Ν. Κώστογλου (ΙΓ/ΙΤΕ)	**Διεργασίες σε πορώδη μέσα** Προεδρείο Σ. Νεραντζάκη (ΠΚ) - Ε. Αντωνίου (ΠΚ)	**Κατάλυση-Ηλεκτροχημικές & ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες** Προεδρείο Γ. Κυριακού (ΠΠ)-Π. Παναγιωτοπούλου (ΠΚ)	**Βιοτεχνολογία & εμβιομηχανική** Προεδρείο Α. Καρναούρη (Γεωπονικό Παν. Αθηνών)- Α. Κυπαρισσίδης (ΑΠΘ)
11:45 – 12:00	**Simulation of Particle Deposition on Solid Surfaces through Droplet Evaporation** N. T. Theodorou, A. G. Sourais, A. G. Papathanasiou	**Προσκεκλημένη Ομιλία** **Innovative Porous Materials for Demanding Separation Processes** Γεώργιος Καρανικολός (ΠΠ)	**Προσκεκλημένη Ομιλία** **Predicting Structural and Diffusive Properties of Mesoporous Materials via Cooperative Phase Transitions** Ευστάθιος Κικκινίδης (ΑΠΘ), G. Baroncha, R. Valiullin	**Προσκεκλημένη Ομιλία** **Is Catalysis Solely a Surface Phenomenon? Hydrogen Evolution and Spillover on Tungsten Oxides** Γιάννης Μπουρμπάκης (ΕΜΠ)	**Design, synthesis, and characterization of hybrid lanthanide-flavonoid materials as theranostic agents** A. Papadopoulos, S. Matsia, A. Hatzidimitriou, A. Salifoglou
12:00 – 12:15	**Μικροδομή και ρεολογικές ιδιότητες πολυμερικών τηγμάτων πολυαιθυλενοξειδίου μέσω αδροποιημένων προσομοιώσεων δυναμικής κατά Brown** Ε. Πέτλης, Λ. Περιστεράς, Γ. Βογιατζής, Β.Γ. Μαυραντζάς				**Detailed Characterization of High-Performance Anion Exchange Resins for High-Throughput Purification of Therapeutic Proteins** E. Tzimopoulou, M. Morbidelli, A. Kiparissides
12:15 – 12:30	**Μελέτη της Ενθυλάκωσης και της Δυναμικής Συμπεριφοράς Συστατικών Αιθέριων Ελαίων εντός Νανοπόρων Σίλικας μέσω Προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής** Ι. Παπαγεωργίου, Κ.Σ. Καραδήμα, Β.Γ. Μαυραντζάς	**Βιώσιμα Σύνθετα Πολυλειτουργικά Υλικά Πράσινης Εποξειδικής Ρητίνης/SiO_2: Διηλεκτρική και Θερμομηχανική Απόδοση** Α. Χ. Πατσίδης, Κ. Α. Τασιά, Ε. Πλης , Ν. Μπουρόπουλος, Γ. Χ. Ψαρράς	**Experimental study of drop displacement dynamics in microfluidic capillaries** K. Mouravas, N. Karadimitriou, N., H. Steeb, M. Valavanides	**Effect of Fe and Au doping on Ni/GDC and Ni/YSZ for R-SOC operation at intermediate temperatures** A. Souvalioti, E. Ioannidou, S.G. Neophytides, D. Montinaro, D.K. Niakolas	**Molecular engineering nanotechnology in the treatment of neurodegenerative disorders** A. Salifoglou
12:30 – 12:45	**Θεωρητική διερεύνηση της ανισόθερμης διεργασίας εξώθησης-εμφύσησης τριστρωματικών υμενίων υπό συνθήκες ιξωδοελαστικής ροής** Π. Μοσχόπουλος, Μ. Παυλίδης, P. Zakeri, Γ. Τσαμόπουλος, Γ. Δημακόπουλος	**Crystallinity Enhancement in HDPE Mixed Matrix Membranes with Graphene-Based Nano-Fillers and Correlation with Hydrogen Permeability** G.P. Tsouvaltzi, K. Papadopoulos, S. Matsalis, G. Paterakis, M.G. Pastore Carbone, N. Koutroumanis, G. E. Romanos, R. K. Abu Al-Rub,	**Γεωλογική Αποθήκευση CO_2 στο πεδίο Sleipner: Παραμετρική ανάλυση της μακροχρόνιας δυναμικής φάσεων με χρήση MRST** Σ. Ψυλλάκη, Σ. Νεραντζάκη, Ε. Αντωνίου, Α. Γιώτης	**A low temperature SOFC as a self-promoted electrochemical reactor. The case of Dry Reforming of Methane reaction** A. Lymperi, A. Chasioti, A. Katsaounis	**Comparative metabolic profiling of the industrial acetogen *Moorela thermoacetica* between heterotrophic and mixotrophic growth** V.A. Savvopoulou, M.I. Klapa

		C. Galiotis, G.N. Karanikolos			
12:45 – 13:00	**Heat Transfer in Carbon Nanotube Networks: From Aligned Forests to Random Networks** P.V. Polydoropoulou, V.N. Burganos	**An Ab-initio Based Software Pipeline for Machine Learning Models in Molecular Dynamics Simulations of Complex Molecular Systems** A. Tomilo, A. Chazirakis, N. Patsalidis, V. Harmandaris	**Ακινητοποίηση φωτοκαταλυτικών νανοσωματιδίων σε φίλτρο HEPA και ύφασμα χαλαζία για τη βελτίωση της διάσπασης παθογόνων υπό την επίδραση UV-ακτινοβολίας** Χ. Ντέντε, Χ. Κάλλαρη, Μ. Θεοδωροπούλου, Χ. Τσακίρογλου	**Defining the Operational Validity of the Transmission Line Model in Electrokinetic Studies of SOFC Anodes** P. I. Giotakos, D.K. Niakolas, S.G. Neophytides	**Investigating the genetic architecture of Alzheimer's Disease through protein network analysis** E-P. G. Tsare, N.K. Moschonas, M.I. Klapa
13:00 – 13:15	**A combined thermodynamic - CFD modelling approach for the simulation of the carbonation step in alumina precipitation tank reactors** G.P. Gakis, A. Lazou, I.A. Aviziotis, D. Marinos, A.G. Boudouvis, D. Panias	**3D Printed Flexible Electrodes based on High Density Polyethylene/ Graphene Nanoplatelets for Sensing Applications** S. Matsalis, S. Maroudas, G. Paterakis, N. Koutroumanis, C. Galiotis	**Parallel Speedup Optimization of a lattice Boltzmann MPI program for applications on Porous Media flows** M. Malamas, A.G. Yiotis	**Maximizing atomic efficiency for low loading Ru/TiO_2 catalysts for CO_2 Hydrogenation** A. K. Bikogiannakis, C. Drivas, A. Lymperi, M.A. Isaacs, Al. Katsaounis, M.J. Taylor, G. Kyriakou	**On the impact of plasmid size and transformation method on plasmid DNA productivity in *Escherichia coli*** C. Tsiligkaki, C. Nousia, M.Morbidelli, A. Kiparissides
13:15 – 13:30		**Adjuvanted PLGA Nanocarriers for the Effective Delivery of *Leishmania* Antigens** E. Tsanaktsidou, M. Margaroni, O. Kammona, E.Karagouni, C. Kiparissides	**Reduced net capillary pressure drop analysis for NWP blobs driven within periodic capillary tubes** K. Mouravas, N. Papachristou, G. Kamvyssas, A. Yiotis, M. Valavanides	**Kinetic Evaluation of Copper Vanadate (nCuO–V_2O_5) Catalysts for Sulphur Trioxide Splitting (STS) in a Sulphur-Based Thermochemical Cycle** I. Baltanidis, A. Karydis, L. Kollias, G. Skyfta, N. I. Tsongidis, S. Boghosian	
13:30 – 13:45			**Optimization of CO_2 Injection Strategies Using DoE-Driven Reservoir Simulation and RBF-PSO Framework** D. Diplas, S.-P. Fotias and V. Gaganis		

13:45 – 15:00	**Ισόγειο κτιρίου Κ2** **Γεύμα-Αναρτημένες Εργασίες #2**				
15:00 – 15:45	**Αμφιθέατρο Θέλμα Μαυρίδου** **Κεντρική Ομιλία #4** **Chemical Engineering Foundations of Systems and Synthetic Biology** **Vassily Hatzimanikatis** EPFL, Switzerland Προεδρείο: Π. Γκίκας (ΠΚ)- Ν. Διαγγελάκης (ΠΚ)				
	Αμφιθέατρο Θέλμα Μαυρίδου	**Αίθουσα Κ2.Ι1**	**Αίθουσα Κ2.Α11**	**Αίθουσα Κ2.Α1**	**Parking κτιρίου Επιστημών/ ΗΜΜΥ**
	Φαινόμενα μεταφοράς & υπολογιστική μηχανική Προεδρείο Ν. Διαγγελάκης (ΠΚ)-Ε. Χαρμανδάρης (Παν. Κρήτης)	**Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας** Προεδρείο Σ. Βακάλης (ΕΜΠ)- Χ.Β. Λαζαράτου (ΠΠ)	**Καύσιμα & πετροχημική τεχνολογία** Προεδρείο Σ. Βουτετάκης (ΕΚΕΤΑ)- Σ. Γαλατά (ΠΚ)	**Κατάλυση-Ηλεκτροχημικές & ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες** Προεδρείο Μ. Κονσολάκης (ΠΚ)- Γ. Μπουρμπάκης (ΕΜΠ)	**Διαγωνισμός CHEM E-CAR**
16:00 – 16:15	**Computational Study of the Interactions between Marine Bacteria and Organic Particles** G. E. Kapellos	**Optimal Investment and Bidding Strategies in Electricity Market Considering Joint RES-Electrolyzer Systems** M. Kanta, C.N. Dimitriadis, M.C. Georgiadis	**Exploring Electrified CO_2-to-Light Olefins: A Margin Study for Future Industrial Symbiosis** E. Nanaki, M. Papageorgiou, C. Athanasiou, G.E. Marnellos	**First-principles study of the effect of doping on hydrogen intercalation in WO_3** N.–E. Papamatthaiakis, G. Mpourmpakis	
16:15 – 16:30	**Computational Study of CO_2 capture with Deep Eutectic Solvents in a Tube-in-Tube Teflon AF2400 Membrane Reactor** A. Spanou, N. Atanasova, K. Achillides, A. Prokopiou, J. Crespo, L. A. Neves, A. Constantinou	**Ανάλυση και πρόβλεψη της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας στο ηλεκτρικό σύστημα της Κρήτης** Μ. Βαϊραμάκης, Θ. Τσούτσος	**Development of Monometallic and Bimetallic Mo-, Ni- and Co-Based Dispersed Catalysts for Slurry Phase Bio-, Waste-and Fossil-derived Heavy Oil Hydrotreating**	**Innovative Non-Noble Ni-Based Electrocatalysts for Enhanced Alkaline Hydrogen Evolution Reaction** I. Poimenidis, A. Orfanoudaki, M. Konsolakis	

			F. Papadopoulou, E.E. Kopalidou, A.A. Lappas, E. Heracleous		
16:30 – 16:45	**CFD and experimental studies of CO_2 solubility using novel deep eutectic solvents** A. Prokopiou, K. Achillides, N. Atanasova, A.Spanou, J. Crespo, L. A. Neves, A. Constantinou	**Gas-solid particle dynamics in fluidized bed solar receivers for Concentrated Solar Power applications: Experimental investigation and CFD-DEM modelling** F. J. Jamshidian, C.-Y. Wu, J. Sadhukhan, D. Tsaoulidis	**Oxygen Enrichment of Fluid Catalytic Cracking Units Using Electrolyzer-Derived Oxygen: Operational and Techno-Economic Assessment** D. Trigkas, A.S. Kyriakidis, S. Giannisi, G. Mitkidis, S. Papadopoulou, S. Voutetakis	**Ανάπτυξη νανοδομών πυριτίου/άνθρακα για μπαταρίες ιόντων λιθίου υψηλής απόδοσης** Γ. Μωυσιάδου, Φ. Παλούκης, Μ. Δαλέτου	
16:45 – 17:00	**CFD-based design of Chemical Vapor Deposition reactors for the deposition of silicon on filaments** G.P. Gakis, I.G. Aviziotis, E.D. Koronaki, D. Davazoglou, A.G. Boudouvis	**Διερεύνηση της ποιότητας ανάφλεξης φυτικών ελαίων ως υποκατάστατων των υπολειμματικών καυσίμων της ναυτιλίας** I.N. Χαρίτος, Δ. Καρώνης	**Integrated methodology for industrial-transport risk assessment** A. Karakoltzidis, M. Christolis, N. C. Markatos, S. Karakitsios, D. A. Sarigiannis	**Mineral-based catalysts for chemical recycling of nylon-6 via catalytic pyrolysis** M. Moschos, S. Stefanidis, E. Vouvoudi, D. Achilias, A. Lappas	
17:00 – 17:15	**Ανάπτυξη και επίλυση μαθηματικού μοντέλου μερικών διαφορικών εξισώσεων δύο χωρικών διαστάσεων για τη μελέτη της δυναμικής των T-λεμφοκυττάρων σε καρκινικό μικροπεριβάλλον** Ο. Χατζηθεοδώρου, Ι.Λαμπρόπουλος, Μ. Καβουσανάκης	**Αξιολόγηση και Βελτιστοποίηση της Παραγωγής Πράσινου Υδρογόνου μέσω Ηλεκτρόλυσης: Μοντελοποίηση και Τεχνο-Οικονομική Ανάλυση** Α. Ιάσονος, Ε. Βουτσάς, Γ. Παππά	**Παραγωγή Βιοαιθανόλης από Θαλάσσια Μακροάλγη Αξιολόγηση Κύκλου Ζωής** Σ. Γαλατά , Θ. Τσούτσος, Χ. Νικολουδάκης	**Επίδραση της νανο-μορφολογίας του φορέα στις αναγωγικές και καταλυτικές ιδιότητες μικτών οξειδίων CoO_x/CeO_2** Α. Ορφανουδάκη, Μ. Λυκάκη, Α.Κ. Μπόνης, S. Saini, G. Dury, G.A. Mutch, E.I. Παπαιωάννου, Κ. Κούση, Μ. Κονσολάκης	
17:15 – 17:30	**Studying Polymer-Based Nanostructured Materials via Simulations and Machine Learning Methods: From Atoms to Macroscopic Properties** H. Reda, V. Harmandaris	**Πειραματική Μελέτη και Μοντελοποίηση Αεριοποίησης Βιομάζας από Τεμαχίδια Ξύλου και Φλοιούς Ξηρών Καρπών** Π. Σουκαράς, Δ. Χρυσικόπουλος , Δ. Λιάκος , Ν. Πρίνος, Γ. Παππά , Σ. Βακάλης, Ε. Βουτσάς	**Αξιολόγηση της Βιωσιμότητας και του Περιβαλλοντικού Αποτυπώματος Εναλλακτικών Ναυτιλιακών Καυσίμων με Χρήση της Μεθοδολογίας Well-to-Wake.** Γ.Σ. Ντόντος, Γ. Παύλου	**Ανάπτυξη περοβσκιτών $K/LaFeO_3$ για την απευθείας υδρογόνωση του CO_2 προς C_2-$C_4^=$** Ε. Μαντέλα, Λ. Ζουρίδη, Β. Μπίνας, Μ. Κονσολάκης, Γ.Ε. Μαρνέλλος	

17:30 – 17:45		**Techno-Economic Assessment of Alternative Green E-Methanol Value Chain Implementation Scenarios in Thessaloniki, Greece** K. Tsortanidou, D. Koutsonikolas, A. Asimakopoulou, G. Karagiannakis	**Optimizing in silico sour gas processing for offshore deepwater gas technology applications in the Eastern Mediterranean Region** K. Georgiou, N. Droushiotis, P. Stephanou, A. Konstantinou		
21:00	**Gala dinner**				

Παρασκευή 5 Ιουνίου					
	Αμφιθέατρο Θέλμα Μαυρίδου				
9:00 – 9:45	**Κεντρική Ομιλία #5** **Scalable manufacture of programmable organoid-based tissue implants through the merger of bioprinting, bioreactor and robotics technologies** **Ioannis Papantoniou** KU Leuven, Belgium Προεδρείο: Μ. Φουντουλάκης (ΠΚ) – Π. Παναγιωτοπούλου (ΠΚ)				
	Αίθουσα 145Π58	Αίθουσα 20.42	Αίθουσα Κ2.Α1	Αίθουσα Κ2.Ι1	Αμφιθέατρο Θέλμα Μαυρίδου
	Βιωσιμότητα Προεδρείο Α. Βλυσίδης (ΕΜΠ)- Β. Χαριτόπουλος (UCL)	**Τοξικολογία** Προεδρείο Δ. Βενιέρη (ΠΚ)- Σ. Καρακίτσιος (ΑΠΘ)	**Επεξεργασία & διαχείριση νερού & υγρών αποβλήτων** Προεδρείο Δ. Μαντζαβίνος (ΠΠ)-Μ. Φουντουλάκης (ΠΚ)	**Διαχείριση στερεών αποβλήτων- Ενεργειακή αξιοποίηση αποβλήτων- Διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων** Προεδρείο Φ. Ζαννίκος (ΕΜΠ)- Γ. Αντωνοπούλου (ΠΠ)-Π. Παναγιωτοπούλου (ΠΚ)	**Μηχανική τροφίμων** Προεδρείο Μ. Γιαννακούρου (ΕΜΠ)- Π. Βαρελτζής (ΑΠΘ)
10:00 – 10:15	**Προσκεκλημένη Ομιλία** **Bioreactor digital twins: process and biocatalyst intelligence using foundational ML and Generative AI** Αντώνης Κοκόσης (ΕΜΠ)	**Προσκεκλημένη Ομιλία** **From Exposome to Design: A Systems-Engineering Foundation for Safe and Sustainable by Design** Δημοσθενης Σαρηγιάννης (ΑΠΘ)	**Degradation of sulfamethoxazole in water combining plasma bubbles and plasma-generated immobilized ZnO** D. Tsokanas, S. Meropoulis, C. Aggelopoulos	**Προσκεκλημένη Ομιλία** **Βιολογική αναβάθμιση βιοαερίου σε βιομεθάνιο** Κατερίνα Σταματελάτου (ΔΠΘ)	**Προσκεκλημένη Ομιλία** **Ο Χημικός Μηχανικός στην Επιστήμη και τη Βιομηχανία Τροφίμων – 30 χρόνια εκπαίδευσης, έρευνας και καινοτομίας στο ΕΜΠ** Πέτρος Ταούκης (ΕΜΠ)
10:00 – 10:30			**Τεχνητοί Υγροβιότοποι Αφυδάτωσης Ιλύος ως βιώσιμη λύση στην διαχείριση της λυματολάσπης** Ι. Ασημακούλας, Ε. Κουκουράκη, Π. Ρεγκούζας, Α. Στεφανάκης		

10:30 – 10:45	**Lab-scale Life Cycle and Cost Analysis of green and conventional extraction methods from leaves and peel by-products** A. Xyderou-Malefaki, M. Dimopoulou, Antonia Vyrkou, A. Angelis-Dimakis	**Cross-Omics Integration Reveals TBT-Induced Links Between Obesity and Neurological Disorders** D. R. Schultz, I.S. Frydas, N. Papaioannou, T. Papageorgiou, C. Gabriel, M. Wabitsch, J. Kucera, S. Karakitsios, D. Sarigiannis	**Συσχέτιση κατανάλωσης φαρμακευτικών ουσιών με την παρουσία τους στα νοσοκομειακά λύματα και αξιολόγηση της απομάκρυνσης τους με συνδυασμό MBR και UV/H_2O_2 σε κλίμακα επίδειξης** Α. Ξενάκη, Α. Στεφανάτου, Γ. Γατίδου, Φ. Γάλλιου, Σ. Γυπαράκης, Σ. Δοκιανάκης, Ε. Καραγιάννης, Ε. Πέττας, Ν. Παπαστεφανάκης, Θ. Μανιός, Α. Στασινάκης, Μ. Φουντουλάκης	**Hydrothermal Liquefaction of Nannochloropsis sp. for Biocrude Production: Process Performance and Product Characterization** D. C. Liakos, M. A. Pilitzidis, S. Bezergianni	**Μελέτη της θερμικής επεξεργασίας πορτοκαλοχυμού, με χρήση του εργαλείου της Υπολογιστικής Ρευστομηχανικής** Β. Κουσιαρής, Ε. Επισκόπου, Δ. Τσιμογιάννης, Μ. Γιαννακούρου
10:45 – 11:00	**Environmental Performance of Bio-Based and Mineral Hydraulic Oils: Insights from a Cradle-to-Grave Life Cycle Assessment** E. Karoutsos, G. Dodos, P. Manakas, A. Vlysidis	**Επίδραση φυτοφαρμάκων στους μικροοργανισμούς του εδάφους και στην οικοτοξικότητα** Α.-Μ. Παλαιάκη, Ι. Γουνάκη, Δ. Βενιέρη	**Πειραματική μελέτη επικαθίσεων θειικού ασβεστίου σε υδρόφοβες μεμβράνες κοίλων ινών κατά την απόσταξη μέσω μεμβρανών υπό κενό** Α. Καρανάσιου, Β. Λιάκος, Κ. Πλάκας, Β. Ζασπάλης, Α. Καράμπελας, Μ. Κώστογλου	**Sustainable upcycling of bioplastics through a combination of chemical and biological approaches** F. Pyrilli, E. Syranidou, M. Koutinas	**Modeling, simulation and optimization of integrated milk pasteurization and membrane filtration processes** A. Bampzeli, E. Charakleias, M.C. Georgiadis
11:00 – 11:15	**Αποθήκευση ενέργειας σε υπερπυκνωτές με ηλεκτρόδια βιοεξανθρακωμάτων προερχόμενα από ξυλώδη βιομάζα** Χ. Καραμπίνη, Ε. Κορακίδη, Γ. Παπαβασιλείου	**A Cheminformatics Framework for Model-Specific, Data-Driven Applicability Domain Definition Using Fuzzy Partitioning and Multi-Objective Optimization** A. Kardamaki, P. Tsiros, H. Sarimveis	**Ανάπτυξη δύο καινοτόμων πιλοτικών συστημάτων τεχνητά αεριζόμενων Τεχνητών Υγροβιότοπων για τη βιώσιμη επεξεργασία αστικών λυμάτων** Π. Ρεγκούζας, Ι. Ασημακούλας, Ε. Αθανασιάδου, Ε. Κουκουράκη, Α. Στεφανάκης	**Δυνατότητες ενεργειακής αξιοποίησης γεωργικών παραπροϊόντων στην Ελλάδα** Δ. Λαβούτα, Φ. Ζαννίκος	**Κινητική μελέτη ποιότητας χυμού πορτοκαλιού μακράς διάρκειας σε μεταβαλλόμενες συνθήκες συντήρησης** Ε. Επισκόπου, Δ. Ζορμπά, Μ. Γιαννακούρου, Π. Ταούκης
11:15 – 11:45	**Ισόγειο κτιρίου Κ2** **Διάλειμμα για καφέ Αναρτημένες-Εργασίες #3**				

	Αίθουσα 145Π58	Αίθουσα 20.42	Αίθουσα Κ2.Α1	Αίθουσα Κ2.Ι1	Αμφιθέατρο Θέλμα Μαυρίδου
	Βιωσιμότητα Προεδρείο Γ. Παπαβασιλείου (ΠΠ)- Α. Δρόσου (ΠΚ)	**Τοξικολογία** Προεδρείο Dayna Schultz (ΑΠΘ)- Καρακίτσιος (ΑΠΘ)	**Επεξεργασία & διαχείριση νερού & υγρών αποβλήτων** Προεδρείο Α. Στεφανάκης (ΠΚ)-Κ. Πλάκας (ΕΚΕΤΑ)	**Διαχείριση στερεών αποβλήτων- Ενεργειακή αξιοποίηση αποβλήτων- Διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων** Προεδρείο A. Angelis-Dimakis (University of Huddersfield)- Σ. Βακάλης (ΕΜΠ)	**Μηχανική τροφίμων** Προεδρείο Π. Ταούκης (ΕΜΠ) -Κ. Καλογιάννης (ΠΔΜ)
11:45 – 12.00	**Accelerating Safe and Sustainable by Design Chemicals and Materials with a Computational Toolbox** D. A. Sarigiannis, F. Nikiforou, A. Karakoltzidis, A. Agalliadou, S. Karakitsios	**Metabolic Signatures of Air and Noise Pollution and Their Links to Cardiometabolic Health: Untargeted Metabolomics from the Thessaloniki URBANOME Living Lab** N. Papaioannou, C. Gabriel, I. S. Frydas, T. Papageorgiou, Dayna R. Schultz, A. Chatzimpaloglou, F. Nikiforou, M. Kermenidou, A. Karakoltzidis, E. Feleki, A. Gotti, S. Karakitsios, D. A. Sarigiannis	**Έλεγχος εκροής βιολογικών καθαρισμών ως προς την παρουσία βακτηρίων και ιών και αξιολόγηση επικινδυνότητας για τη δημόσια υγεία** Κ. Ρουμελή, Ι. Γουνάκη και Δ. Βενιέρη	**Βιολογική αναβάθμιση βιοαερίου με χρήση πράσινου υδρογόνου σε συστήματα αναερόβιας χώνευσης** Α. Βλυσίδης, Δ. Θεοδόση-Παλιμέρη, Γ. Κανέλλος, Α. Τρεμούλη, Χ Παυλόπουλος, Κ. Παπαδοπούλου, Ο. Φράγκος, Γ. Λυμπεράτος	***In vitro* προσομοίωση της πέψης φυτικών ελαίων εμπλουτισμένων με λυκοπένιο από παραπροϊόντα της βιομηχανίας επεξεργασίας τομάτας** Ι. Θάνου, Μ. Κατσούλη, Μ. Γιαννακούρου
12:00 – 12.15	**Sustainable Production of Biodiesel from Waste Biomass via Intensified Reactors: A Kinetic, CFD and Scale-up approach** M. Fullerton, J. Sadhukhan, D. Tsaoulidis	**Urban Exposome and Respiratory Health: ExWAS Evaluation of a Green-Space Walking Intervention in the Thessaloniki URBANOME Living Lab** T. Papageorgiou, N. Papaioannou, I. S. Frydas, C. Gabriel, D.R. Schultz, A. Chatzimpaloglou, F. Nikiforou, M. Kermenidou, A. Karakoltzidis, E. Feleki, A. Gotti, S. Karakitsios, D. A. Sarigiannis	**Πιλοτικές δοκιμές απομάκρυνσης νιτρικών από υπόγεια ύδατα με ηλεκτροδιαπίδυση** Α. Βουτετάκη, Π. Σεφερλής, Α. Παπαδόπουλος, Δ. Σιουτόπουλος, Κ. Πλάκας	**Παραγωγή Λιπαρών Οξέων στην Υδροθερμική Ανθρακοποίηση Υπερυψηλής Πίεσης** Δ. Λιακος, Σ. Βακάλης	**Κινητική μελέτη επίδρασης φυσικών αντιοξειδωτικών εκχυλισμάτων σε προϊόντα ψαριού μακράς διατηρησιμότητας** Ε. Επισκόπου, Σ. Καγγελάρης, Β. Κουσιαρής, Μ. Τσεβδού, Δ. Τσιμογιάννης, Μ. Γιαννακούρου, Π. Ταούκης

12:15 – 12.30	**Sustainability assessment of succinic acid production from OFMSW using an electrochemical membrane bioreactor** S.-M. Ioannidou, D. Ladakis, A. Koutinas	**An adverse outcome pathway network for co-exposure to 1,4-dioxane and inorganic arsenic leading to carcinogenicity: Toward quantitative mixture risk assessment** D. A. Sarigiannis	**Παραγωγή αλκαλικών και όξινων διαλυμάτων από υφάλμυρα βιομηχανικά απόβλητα μέσω ηλεκτροδιαπίδυσης με διπολικές μεμβράνες** Π. Πέτση, Δ. Σιουτόπουλος, Β. Σαρασίδης, Σ. Πάτσιος, Κ. Πλάκας	**Relationships between ultrafine particles and black carbon at a coastal Mediterranean site in Crete** S.E. Chatoutsidou, M. Lazaridis	**Αξιολόγηση Μοντέλων Ξήρανσης και Βελτιστοποίηση Παραμέτρων Εκχύλισης για την Αξιοποίηση των Αποβλήτων του φραγκόσυκου Opuntia ficus-indica** Θ. Γκόγκου, Σ. Κύρογλου, Μ. Βλάχος, Π. Βαρελτζής
12:30 – 12.45	**Optimal Decarbonization Strategies for China's Cement Sector** Y.Wang, W. Du, M. Yang, V. M. Charitopoulos	**Multi-omics signatures of reduced urban environmental stress following a green-space walking intervention: Evidence from the Thessaloniki URBANOME Living Lab** I. S. Frydas, N. Papaioannou, T. Papageorgiou, C. Gabriel, Dayna R. Schultz, A. Chatzimpaloglou, F. Nikiforou, M. Kermenidou, A. Karakoltzidis, E. Feleki, A. Gotti, S. Karakitsios, D. A. Sarigiannis	**Μελέτη της μεταφοράς και συμμεταφοράς σωματιδίων βιοάνθρακα (biochar) και ηλιανθίνης σε κορεσμένα πορώδη μέσα** Α. Κ. Πειρουνάκη , Ι. Θ. Παπαγεωργίου, Ζ. Φροντιστής, Α. Α. Ιωαννίδη, Ι. Α. Βασιλειάδου	**Φυτοεξυγίανση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών: Συνδυαστική χρήση του φυτού *Atriplex halimus* και χηλικών παραγόντων** Ε. Αθανασιάδου, Ε. Κουκουράκη, Α. Στεφανάκης	**Ενίσχυση της αντιοξειδωτικής ικανότητας και της οξειδωτικής σταθερότητας αφυδατωμένης σούπας από παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακιού μέσω ελεγχόμενης θερμικής προεπεξεργασίας** Ι. Σεμένογλου, Α. Λημναίος, Π. Ταούκης, Μ. Γιαννακούρου
12:45 – 13.00	**One Health Safe and Sustainable by Design (1HS2D): Integrating exposome evidence into SSbD for next-generation chemical innovation** D. A. Sarigiannis, S. Karakitsios	**Biological and Environmental Monitoring of Occupational Exposure to Metal Compounds in Recycling Facilities in Greece** A. Kevrekidou, C. Gabriel, M. Kermenidou, A. Chatzimpaloglou, N. Papaioannou, E. Renieri, S. Karakitsios, D. Sarigiannis	**Μελέτη της αποσκλήρυνσης υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες χάλυβα και χαρτοπολτού με μεμβράνες νανοδιήθησης** Β. Σαρασίδης, Α. Κιρτάτζε, Π. Πέτση, Δ. Σιουτόπουλος, Σ. Πάτσιος, Β. Ζασπάλης, Κ. Πλάκας	**Recycling post-consumer PET waste from the Attica region** A. Hebden, A. Xyderou-Malefaki, A. Vyrkou, P. Goswami, A. Angelis-Dimakis	**Επίδραση της συγκέντρωσης της βιταμίνης D_3 στην βιοπροσβασιμότητα – Μαθηματική μοντελοποίηση** Ε. Πασίδη, Ν. Στρατής, Π. Βαρελτζής

13:00 – 13.15	**Στατιστικός Έλεγχος Διεργασιών (SPC) ως Εργαλείο Βελτιστοποίησης στη Βιομηχανία Φυτικών Ελαίων: Πιλοτική Εφαρμογή σε Γραμμές Τυποποίησης** Π. Πανώριος, Α. Ρηγάκου, Ι-Ι.Χατζηαθανασίου, Μ. Γιαννακούρου		**Μελέτη μικτών καλλιεργειών μικροφυκών-βακτηρίων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων υπό ασυνεχείς και ημι-συνεχείς συνθήκες τροφοδοσίας** Α. Αθανασιάδη, Σ.Ι. Πάτσιος, Γ. Πενλόγλου, Α. Παύλου, Κ.Β. Πλάκας, Χ. Χατζηδούκας		**Συγκριτική Ανάλυση Λειτουργικών Ιδιοτήτων Κολλαγόνου ιχθύων Ψυχρών και Θερμών Υδάτων και εφαρμογές στη Βιομηχανία Τροφίμων** Γ. Οικονόμου, Π. Βαρελτζής
13:15 – 13.30			**Επεξεργασία υπολειμματικής άλμης βρώσιμης ελιάς και ανάκτηση φαινολικών ενώσεων μέσω προσρόφησης και εκρόφησης** Χ.Β. Λαζαράτου, Δ. Ριζοπούλου, Α. Τεκερλεκοπούλου, Δ. Βαγενάς		**From Structure to Process: Optimizing Arabinoxylan Recovery from Cereal By-Products** K. Karakoula, A. Karnaouri, P. Vareltzis, K. G. Kalogiannis
13:30 – 13.45			**A sustainable and innovative management system for toxic cyanobacteria blooming of surface waters with combined energy production, sustainable agriculture, and food safety (CYANOTECH).** M.G. Antoniou, N. Tsiarta, E. Chatziathanasiou, A. Hadjicosti, Y. Yan, I. Fotidis, G. Neofytou, A. Chrysargyris, N. Tzortzakis, R. Konkel, H. Mazur-Marzec		
13:45 – 14.00			**Εφαρμογή ανακτημένου νερού σε καλλιέργειες: Ανατολική Αττική** Γ. Βιλλιώτη, Α. Κατσάρα, Γ. Στεφανάκου, Ι. Μάσσας		

14:00-15:00	Αμφιθέατρο Θέλμα Μαυρίδου
	Απονομή βραβείων
	Λήξη εργασιών συνεδρίου

10.2 Αναρτημένες εργασίες

Πρόγραμμα Αναρτημένων Εργασιών – Τετάρτη 03 Ιουνίου	
Αμφιθέατρα Γ2	
Μηχανική διεργασιών	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
113.0	**Coupling Physicochemical Treatment and Microbial Degradation for the Remediation of Petroleum Hydrocarbons in Coastal Soils Using Nanobubble Water and an enriched Microbial Community** E. Sperelaki, N. Pavlineris, P. Seridou, E. Syranidou, N. Kalogerakis
288.0	**Operability by design μέσω state-space process modeling** Β. Τζίκα, Ν. Α. Διαγγελάκης
286.0	**Δυναμική Μοντελοποίηση Κλασματικής Απόσταξης** Α. Ε. Κωνσταντή, Ν. Α. Διαγγελάκης
Αέριες εκπομπές & ποιότητα ατμόσφαιρας	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
299.0	**Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων και προσροφημένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους** Κ. Μπαντή, Ε. Καρούση και Σ. Γκάρας
61.0	**Pollutant-Specific Deep Learning Architectures for Multi-Species Air Quality Bias Correction: Application to NO_2 and PM_{10} in California** I. Stergiou, N. Traka, D. Melas, E. Tagaris, R. E. P. Sotiropoulou
299.1	**Particulate matter and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in indoor and outdoor environments in a suburban area.** K. Banti, E. Karousi and S. Gkaras
Διαχείριση & αποθήκευση ενέργειας	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
68.0	**Μελέτη και σχεδιασμός συστήματος θερμοχημικής αποθήκευσης ενέργειας σε συνδυασμένο κύκλο σύνθεσης/διάσπασης αμμωνίας** Ε. Χαλδούπη, Θ. Δαμαρτζής
1.0	**Optimal sizing and energy management of a Wind Turbine/Battery/Electrolyzer autonomous system: A case study in Crete** E.G. Kyriakou, D.G. Kyriakou, F.D. Kanellos, M.Konsolakis, S. Papaefthimiou, E. Siskos and D. Ipsakis
296.0	**Ammonia as an Efficient Hydrogen Vector: Catalytic Pathways, Reactor Concepts and System Integration** C.K. Mytafides, A. Gouziou, C. Drosou, N. Kostoglou, A. Labropoulos, E. Stamatakis, A. Stubos, D. Gournis, I.V. Yentekakis
295.0	**Development and Characterization of Multifunctional Perlite Cement Boards Incorporating Expanded Graphite, Octadecane, and MWCNTs** C. Gioti, G. Kenanakis and M. Karakassides
Άλλο	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
178.1	**Ανίχνευση και εκτίμηση επικινδυνότητας των ESKAPE παθογόνων βακτηρίων σε επιφανειακό νερό** Χ. Σηφάκης, Ι. Γουνάκη, Δ. Βενιέρη
141.0	**Machine Learning-Based Prediction of Power Loss in Mn–Zn Ferrites Using Experimental Data** G. Gravanis, G. Kogias, V. Tsakaloudi, S. Papadopoulou, S. Voutetakis and V. Zaspalis
292.0	**Προσομοίωση και Βελτιστοποίηση του Υδροφορέα της λίμνης της Αγυάς στην Κρήτη** Α. Ζέρβα, Ν. Α. Διαγγελάκης, Γ. Π. Καρατζάς
Υλικά, πολυμερή & νανοϋλικά	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
102.1	**Ανάπτυξη καινοτόμων σύνθετων υλικών για εφαρμογή στην αντικαρκινική θεραπεία** Μ.-Α. Γάτου, Α. Σπαή, Μ. Σπύρου, Ε. Παπαγεωργοπούλου, Φ. Παναγιώτου, Ε.Α. Παυλάτου

298.0	**Μικροκυματική επεξεργασία βιομάζας και αποβλήτων σφαγείων για την παραγωγή ενεργού άνθρακα με υψηλή ειδική επιφάνεια.** Μ. Μπαϊκούση, Φ. Τσιόγκα, Α. Παρόδος, Ν. Παντίσκας, Κ.Η. Σαλμάς και Μ.Α Καρακασίδης
300.0	**Design and development of Boron-doped graphene materials for environmental applications** M. Angeli, K. Maroulas, C. Drosou, G. Kenanakis, I.V. Yentekakis, G.Z. Kyzas, D.P. Gourmis
266.0	**Comparative study of ex-situ and in-situ synthesized Cu_2O/TiO_2 heterostructures for photocatalytic H_2 evolution** P. P. Falara, A. Zourou, A. Kansou, E. Sakellis, K. V. Kordatos and M. Antoniadou
260.0	**Inclusion Complexes of Laurel Essential Oil (*Laurus nobilis*) in β-Cyclodextrin: a Potential Biopesticide Against *Tetranychus urticae* and *Tuta absoluta*** Z. Zampeti, I. Pitterou, A. Karantoni, A. Barouni, S. Vichou, S. Dervisoglou, T. Stathakis, E. Fytas, D. Perdikis, A. Detsi
248.0	**Recycled short carbon fiber-reinforced polypropylene filaments for additive manufacturing with improved mechanical and thermal properties** N. Koutroumanis, P. Nektarios Pappas, S. Matsalis and C. Galiotis
218.0	**Growth of large-area 2D transition metal dichalcogenides and heterostructures via chemical vapor deposition** D. Maratos, V. Tagoulis, and J. Parthenios
67.0	**Wet-chemistry synthesis incorporating Me^{3+} and Me^{4+} ions with surfactants of different polarity** I .Y. Nikolaou, C. N. Panagiotou, and M. Menelaou
50.0	**Hierarchical Assembly of Microgels Enabled by On-Demand Crosslinking toward Macroscopic Smart Hydrogels** A. Anagnostou and G.Pasparakis
205.0	**QSAR Modeling for Biodegradable Packaging Innovation** D. A. Sarigiannis, A. Agalliadou, A. Karakoltzidis, S. Karakitsios
251.1	**Σχεδιασμός Βιώσιμων Υβριδικών Νανοσύνθετων Κυτταρίνης/Fe_3O_4 σε Πράσινη Πολυμερική Μήτρα για Προηγμένες Διηλεκτρικές και Ενεργειακές Εφαρμογές** Α. Χ. Πατσίδης, Μ. Η. Rahnama και Γ. Χ. Ψαρράς
106.1	**Mechanical performance and thermal stability of reinforced Aleppo Pine Gum Rosin Adhesives** S. Bousios, A. Krestou and A. Stimoniaris
119.0	**Αποστείρωση Αέρα και Αντιμικροβιακή Προστασία στις Βιομηχανίες Επεξεργασίας Τροφίμων** Μ.Κ. Αρφάνης, Α. Βλαχογιάννη, Κ.Π. Τσατσάρα, Δ. Κουρούνης, Β. Βουμβουράκης, Χ.Δ. Τσακίρογλου, Γ.Κ. Νικολαΐδης και Ι. Ράμπιας
Κατάλυση	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
105.1	**Επίδραση της προσθήκης αλκαλίου σε καταλύτη CuFeZnO για την υδρογόνωση του CO_2 προς παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων** Α. Λάτσιου, Ε. Γιαρήμαγα, Ζ. Φροντιστής, Ν.Χαρισίου, Μ.Γούλα
156.1	**Steady state effects of alkali promotion of Ni/TiO_2 catalysts for CO_2 hydrogenation** A. K. Bikogiannakis, A. Lymperi, A. Katsaounis and G. Kyriakou
65.1	**Καταλύτες Ni σε υπόστρωμα ζεόλιθου με διαφορετικές τοπολογίες για τη μεθανοποίηση του CO_2 υπό συνθήκες αντίδρασης υψηλής πίεσης** Α. Λάτσιου, Ν. Χαρισίου και Μ. Γούλα
240.0	**Υδρογόνωση του CO_2 σε υποστηριγμένους καταλύτες Pd** Θ. Ραμαντάνη, Κ. Μαλλόπουλος, Θ. Π. Δούρου, Α. Καλαμπόκα, Γ. Λόης, Δ. Ι. Κονταρίδης
243.0	**Αξιολόγηση καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων και τεχνικών Μηχανικής Μάθησης για μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε συνθετικό φυσικό αέριο** Κ.Σ. Γκάρας, Μ. Γούλα, Ν. Χαρισίου
11.1	**Παραγωγή προπυλενίου μέσω οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO_2 σε ενισχυμένους καταλύτες TiO_2** Μ. Κεραμοπούλου, Α. Φλώρου, Α. Κόκκα και Π. Παναγιωτοπούλου
11.0	**Ξηρή αναμόρφωση μεθανίου σε καταλύτες Ni υποστηριγμένους σε σύνθετα οξείδια μετάλλων** Κ. Θεοφανίδου, Δ. Δοντά, Α. Κόκκα, Α. Ανδρουλάκης, Ι. Γεντεκάκης και Π. Παναγιωτοπούλου
58.1	**Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην αναμόρφωση με ατμό της ακετόνης με τη χρήση καταλύτη τύπου περοβσκίτη $LaNiO_3$** Μ.Π. Πλιάκα, Γ.Ι. Σιακαβέλας, Ν.Δ. Χαρισίου και Μ.Α. Γούλα
181.0	**Experimental and theoretical studies of furfural hydrogenation to furfuryl alcohol** N. Atanasova, P. Adamou, A. Spanou, A. Prokopiou, K. Achillides, I. Barlocco, A. Villa, A. Constantinou
278.1	**Specific nanostructures of CeO_2 and GDC supports turn iridium to an efficient Power-to-Gas catalyst for the selective hydrogenation of CO_2 to methane.** E. Nikolaraki, C. Drosou, C.K. Mytafides, K.M. Papazisi , S. Balomenou, D. Tsiplakides, K.G. Froudas, P.N. Trikalitis, P. Panagiotopoulou, E. Stamatakis, D.P. Gournis and I.V. Yentekakis
176.0	**Operando DRIFTS-MS-GC μελέτες ρόφησης και καταλυτικής υδρογόνωσης CO_2 σε υλικά βασισμένα σε**

	βιοεξανθρακώματα Κ. Παπαγεωργίου, Δ. Γεωργακόπουλος, Α. Χαλάτση, Γ. Παπαβασιλείου και Γ. Αυγουρόπουλος
38.0	**Σύνθεση νανο-σωματιδίων Fe_xO_y στοχευμένης νανο-δομής για τη χημική ενεργοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα** Μ. Λυκάκη, Α. Ορφανουδάκη, Ε. Μαντέλα, Ε. Μαρουσιάδου, Γ. Ποιμενίδης, Β. Κυριάκου, Γ.Ε. Μαρνέλλος και Μ. Κονσολάκης
278.0	**Oxidative Sintering Behavior of Ni-Based Catalysts exemplified by CO_2 Methanation Reaction** C. Drosou, V. Nikolaou, P. Karga, P. Zygouri, K. Artopoiadis, D. Moschovas, A. Avgeropoulos, M. Karakassides, E. Stamatakis, D.P. Gournis and I.V. Yentekakis
115.1	**Mechanistic investigation of the Dry Reforming of Methane on Ru/YSZ catalysts** A. Lymperi, A. K. Bikogiannakis, G. Kyriakou and A. Katsaounis
157.2	**Ενεργοποίηση CO_2 με χρήση καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης από την επιτόπου θερμική αποσύνθεση μέταλλο-οργανικών πλαισίων** Κ. Μακρίδης, Ε. Αλεξανδρίδου, Π. Λιασκοβίτης, Ι. Γκαραγκούνης, Γ. Μαρνέλλος, Κωνσταντίνος Χριστοφορίδης και Κ. Αθανασίου
18.0	**Ανάπτυξη Καταλυτών Ni σε Φορείς Οξειδίων για την Ξηρή Αναμόρφωση του Μεθανίου** Π. Λιασκοβίτης, Μ. Λυκάκη, Κ. Μακρίδης, Γ. Ζώη, Γ. Ντάγκα, Ε. Μαντέλα, Γ.Ε. Μαρνέλλος, Μ. Κονσολάκης
193.0	**An in situ Raman Study of Sulphur Trioxide Splitting $nCuO–V_2O_5$ Catalysts for a Sulphur-based Thermochemical Cycle** A. Karydis, I. Baltanidis, T. Kentri, L. Kollias and S. Boghosian
191.0	**Photocatalytic decomposition of hydrous hydrazine: Experimental and CFD studies** C. Christodoulou, P. Adamou, E. Harkou, A. Villa, N. Dimitratos, G. Manos, A. Constantinou
Ηλεκτροχημικές & ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
145.0	**Ανάπτυξη ηλεκτροχημικής μεθοδολογίας για τη συσχέτιση των λειτουργικών χαρακτηριστικών μπαταριών ιόντων λιθίου με την υποβάθμιση τους** Ε. Καραχάλιου, Λ. Τσιτσιμπή, Α. Παπαδεράκης και Α. Καραντώνης
140.0	**Εκλεκτική ηλεκτροχημική οξείδωση αναγωγικών σακχάρων σε ηλεκτρόδια ευγενών και μη ευγενών μετάλλων σε συνδυασμό με την αναγωγική παραγωγή πράσινου υδρογόνου** Κ. Βίγκος, Α. Παπαδεράκης, Ε. Τόπακας και Α. Καραντώνης
41.0	**H_2O electrolysis on modified Ni-based solid oxide cathodes with different ion conductor phases** E. Ioannidou, K. Stamatelatos, P. Douvalis, C. Papadopoulou, S. Neophytides, D. Niakolas
157.1	**Προκαταρκτική μελέτη σκοπιμότητας ολοκληρωμένης διεργασίας παραγωγής συμπιεσμένου υδρογόνου μέσω υποβοηθούμενης με βιοαέριο ηλεκτρόλυσης του νερού σε κυψέλες στερεών οξειδίων** Ε. Πριώνας, Κ. Μακρίδης, Π. Λιασκοβίτης, Γ. Μαρνέλλος και Κ. Αθανασίου
246.0	**Υβριδικά υλικά βασισμένα σε μεταλλο-οργανικά πλέγματα και οξείδιο του γραφενίου ως ηλεκτροκαταλύτες για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε αλκαλικό περιβάλλον** Ρ. Χατζηκιοσεγιάν, Γ. Μπάμπος, Α. Μ. Varghese, Γ. Καρανικολός, Σ. Μπεμπέλης
280.0	**Tortuosity extraction of laser-engineered electrodes for enhanced Li-ion battery performance** D. Markoglou, E. Tsakali, V. Papatheodorou, D. Roumelioti, M. Athanasiou, N. Bali, S.N. Yannopoulos
Επεξεργασία & διαχείριση νερού & υγρών αποβλήτων	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
178.0	**Συγκριτική αξιολόγηση δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης για τη μικροβιολογική ποιότητα του υδάτινου περιβάλλοντος** Ι. Καττής, Ι. Γουνάκη, Δ. Βενιέρη
270.1	**Προσομοίωση και Τεχνοοικονομική Ανάλυση Βιώσιμης Αξιοποίησης της Άλμης από Μονάδες Αφαλάτωσης στο Πλαίσιο της Κυκλικής Οικονομίας** Π. Πρωτοπαπά, Γ. Παχάκης, Μ. Μπουρουσιάν
217.1	**Απολύμανση θαλάσσιου έρματος με τη χρήση του υπερθειικού άλατος σε συνδυασμό με θερμική ενεργοποίηση και τεχνολογία νανοφυσαλίδων** Ν. Παυλινέρης, Π. Σερίδου, Δ. Βενιέρη και Ν. Καλογεράκης
102.0	**Χρήση MgO νανοϋλικών με πρόσμειξη αργύρου για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα** Α.-Α. Ζερίτη, Μ.-Α. Γάτου και Ε.Α. Παυλάτου
148.1	**Hidden Contaminants: Antibiotic Resistance Genes in Hospital Waste** A. Kyriazi, E. Syranidou, D. Constantinou, I. Vyrides and M. Koutinas
69.1	**Do you really know water? A survey to test the knowledge of the general public on the different types of bottled**

	water, criteria of selection, and preference between tap and bottled water M.G. Antoniou, E. Georgiou, F. Chambi, K. Antoniou, M. Vrioni, S. Georgiou, A.-M. Papadimitriou, C. Chatziioannou, C.C. Charalampous, P.S. Soteriou, M.S. Gregoriou, A.A. Bliamptis and M. Ines Vasquez
175.0	**Laboratory Scale Evaluation of Nanobubble Assisted Flotation for Microplastic Removal** V. Karaoulanis, P. Seridou, E. Syranidou and N. Kalogerakis
73.1	**Enhanced Valsartan Degradation in Aqueous Matrices via Low Frequency Ultrasound Activated $NaIO_4$** A.A. Ioannidi, A. Pafitis, Z. Frontistis and D. Mantzavinos
73.0	**Degradation of Venlafaxine by Periodate Activated with Solar Irradiation** A.A. Ioannidi, Z. Frontistis, D. Venieri and D. Mantzavinos
102.2	**Synthesis and characterization of $AgFe_2O_4$/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic degradation of organic dyes** J. Sklavos, M.-A. Gatou and E.A. Pavlatou
4.0	**Water Permeability and Ion-Selectivity Mechanisms in Glycine-Functionalized Graphene Oxide Membranes for Saline Reverse Osmosis: A Computational Study** K. Karatasos, G. S. Fanourgakis, I. Zuburtikudis and Hadil Abu Khalifeh
31.0	**Remediation of groundwater from nitrates with iron sulfides** V. A. Ioannidis, A. D. Zentelis, C. A. Paraskeva and G. N. Constantinides
220.0	**Hydrochemical Assessment and Spatiotemporal Variability of Groundwater Quality in the Ptolemaida Basin (Western Macedonia, Greece) during 2018–2023** A. Stogianni, V. Evangelopoulos, A. Stimoniaris, V. Karayannis and C. Tsanaktsidis
89.1	**Application of electrocoagulation-electroflotation for the treatment of Maritime waste** M. Mageiras, C.V. Lazaratou and D. Vayenas
21.0	**Agro-industrial wastewater treatment in pilot-scale attached growth systems using mixed microbial consortia for lipid production** V. Patrinou, G. Aggelis, D.V. Vayenas, G. Antonopoulou and A.G. Tekerlekopoulou
200.0	**Microplastics weathering promotes solar-driven photodegradation of nicotine in water** I. Kandylioti, P. Bonechi, A. Cincinelli and E. Psillakis
93.1	**Synthesis, Modification And Performance Evaluation Of Lignocel Derived Hydrochars For Aqueous Contaminant Removal** S. Oikonomou, Z. Frontistis, G. Samiotis, S. Stefanidis and K.G. Kalogiannis
Βασική & εφαρμοσμένη χημεία	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
270.0	**Electrochemical Impedance analysis of semiconductor (CdSe) electrodes** P. Priftis and M. Bouroushian
252.0	**A study of the photoprotective activity of nanosystems encapsulating essential oils** A. Karantoni, A. Mpouzioti, I. Pitterou and A.Detsi
Βιωσιμότητα	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
289.0	**Reframing Agro-Industrial Wastes: Designing Sustainable Bio-based Value Chains via Ex-Ante Life Cycle Assessment** L. Karaoglanoglou, A. Kokossis
Διαγωνισμός CHEM E-CAR	
	Αναρτημένες εργασίες των ομάδων που συμμετέχουν στον διαγωνισμό CHEM E-CAR

Πρόγραμμα Αναρτημένων Εργασιών – Πέμπτη 04 Ιουνίου

Κτίριο Κ2

Βιοτεχνολογία & εμβιομηχανική

Κωδικός	Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς
198.0	**Ποσοτικοποίηση της Δομικής Ευαισθησίας του AlphaFold σε Μεταλλάξεις της Πρωτεΐνης Rop μέσω Γεωμετρικής Ανάλυσης Διαταραχών** Δ.Π. Μανωλεδάκη, Β. Χαρμανδάρης
272.0	**Βιολογική παραγωγή υδρογόνου από μυρμηκικό οξύ με μικτές μικροβιακές κοινότητες** Ανδρέας Λαός
239.0	**Ανάπτυξη πολυενζυμικής αλυσιδωτής αντίδρασης σε 3D εκτυπωμένες διατάξεις κελιών από PLA** Μ. Παπαχρήστου, Α. Σκόντα, Μ. Γ. Μπέλλου, Α. Πολύδερα, Χ. Σταμάτης
124.0	**Επίδραση αναλογίας θρεπτικών συστατικών σε μικτή καλλιέργεια κυανοβακτηρίων/βακτηρίων στη δέσμευση CO_2 και ταυτόχρονη επεξεργασία αποβλήτου ζυθοποιίας.** Μ. Αβράμη, Ε. Παπαπάνου, Χ. Λαζαράτου, Α. Τεκερλεκοπούλου και Δ. Βαγενάς
22.0	**Preparative Chromatography for the Purification of Large Biomolecules: A Model based Investigation of Pore Exclusion Effects** V. Ioannidou, M. Morbidelli, A. Kiparissides
186.0	**Pythia: A Surface-Based Machine Learning Framework for Predicting CBM–Polymer Interactions** Konstantinos Grigorakis, Zacharias Semertzidis, Evangelos Topakas
99.0	**Unraveling enzymatic pathways of polycaprolactone degradation in *Cyclocybe* sp.** A. Koutouvali, E. Giouroukou, S. Pliakatira, V. Daskalopoulos, E. Topakas, G. Zervakis, A. Karnaouri
148.0	**From Bioactive Compounds to Active Packaging: *Chlorella vulgaris* & *Rhodosporidium toruloides* Screening as Renewable Feedstocks for Bio-Based Packaging** Aphrodite Kyriazi, Andonia Nicodemou, Evdokia Syranidou and Michalis Koutinas
75.0	**Thermal stability and thermodynamic analysis of a commercial xylanase in natural deep eutectic solvents (NADES)** Z. Lemoni, E. Seinti, S. Kalantzi, T. Lymperopoulou, A. Tzani, G. Stavropoulos, D. G. Hatzinikolaou, A. Detsi and D. Mamma
225.1	**Novel hybrid vanadium-hydroxy acid materials as potential metallodrugs with biological applications** A. Papadopoulos, S. Matsia, A. Hatzidimitriou and A. Salifoglou
97.0	**Evaluation of Antibacterial Metabolites from Submerged Basidiomycete Cultures for Food Biopreservation** A. Koutouvali, G. Bekiaris, E. Panagou, G.I. Zervakis, A. Karnaouri
56.1	**Development of a chemically defined culture medium for high-yield pDNA production in *E. coli*** A. Papadopoulou, C. Tsiligkaki, M. Morbidelli and A. Kiparissides
271.0	**Fed-batch fermentation of *Rhodoccocus spp*. for PHAs production from plastic waste hydrolysates** K. Mitili, A. Gentenbein, S. Vojnovic, J. Nikodinovic-Runic and E. Topakas

Χημικές διεργασίες & μηχανική αντιδραστήρων

Κωδικός	Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς
196.0	**Ag nanoparticles synthesis: Population balance investigation** K. Patsalidou, E. Harkou, P. Adamou, A. Polyviou, I. Barlocco, G. Manos, A. Villa, N. Dimitratos, A. Constantinou
7.0	**Σχεδιασμός και προσομοίωση καταλυτικού αντιδραστήρα διάσπασης αμμωνίας** Δ.Δ. Σουλάκης, Μ. Πολίτης, Γ.Ε. Μαρνέλλος

Φαινόμενα μεταφοράς & υπολογιστική μηχανική

Κωδικός	Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς
116.1	**Υπολογιστική διερεύνηση περιοδικότητας σε προβλήματα ρευστομηχανικής με χρήση Neural ODEs** Π. Ταβουλάρης, Μ. Καβουσανάκης

Διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων

Κωδικός	Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς
306.0	**Μελέτη και βελτιστοποίηση βιοαποκατάστασης ρυπασμένου χώματος σε βιοαντιδραστήρες στερεάς-υγρής φάσης** Μ. Λούκα, Δ. Θεοδόση-Παλιμέρη, Α. Βλυσίδης

Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
214.1	**Integrating Green Hydrogen (H_2) into Citizen Energy Communities for a Decentralized Clean Energy Transition** A. Rontogianni, A. Mitsotakis and P. Grammelis
310.0	**Κοινωνικοοικονομική Αξιολόγηση Σεναρίων Ενεργειακής Ανακαίνισης σε Δημοτικά Κτίρια: Συγκριτική Ανάλυση σε Δύο Κλιματικές Ζώνες (Α & Δ)** Σ. Σπυριδάκος, Γ. Πάνου, Σ.Ν. Μποέμη, Γ.Ε. Μαρνέλλος
184.0	**Biogas Production and Upgrading to Biomethane via Biological CO_2 Capture** Efthymia Chatzigeorgiadou, Efthymia Kravvariti, Vasileios Oikonomou, M. Kermenidou, I. Zarkadas, S. Karakitsios, D. A. Sarigiannis
Βιομηχανική & περιβαλλοντική οικονομία	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
68.1	**Μελέτη και σχεδιασμός συστήματος δέσμευσης και καθαρισμού CO_2 από τσιμεντοβιομηχανία για χρήση ως πρόσθετο τροφίμων** Μ. Σωλήνη, Θ. Δαμαρτζής
Κλιματική αλλαγή	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
77.0	**Wildfires and Their Impacts on Climate Change, Air Quality, and Human Health under Future Scenarios in Southeast Asia and Australia** C.-E. Zervaki, T. Chaston, S. Vardoulakis, M. Grillakis, K. Seiradakis and A. Voulgarakis
Επεξεργασία & διαχείριση νερού & υγρών αποβλήτων	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
81	**Αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητας φυλλοπυριτικών ορυκτών σε διεργασίες χημικής και περιβαλλοντικής μηχανικής** Ι. Θ. Παπαγεωργίου, Κ.Κιζλικ, Δ. Παπούλης, Ι. Α. Βασιλειάδου

Πρόγραμμα Αναρτημένων εργασιών – Παρασκευή 05 Ιουνίου

Κτίριο Κ2

Βιωσιμότητα

Κωδικός	Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς
285.0	**Αξιοποίηση Υπολειμματικής Βιομάζας για την Αποθήκευση Ενέργειας σε Υπερπυκνωτές, τη Δέσμευση CO_2 και την Καταλυτική Μετατροπή του σε Ανανεώσιμα Χημικά και Καύσιμα** Χ. Καραμπίνη, Χ. Στυλιαράς, Α. Χαλάτση, Δ. Αλεξανδρή, Κ. Λιάκου και Γ. Παπαβασιλείου
214.0	**Integrated Feasibility–LCA Framework for Circular Economy Systems, The Case of Spent coffee ground downstream valorization pathways** A.Rontogianni, F.K. Anagnostopoulos , C. Kourtidis Vlachogiannis and A.Bizelis
293.0	**Exploring the benefits of a small-scale NbS intervention through participatory community processes** T. Glytsos, P.A. Anastasiadou, C. Litos, T. Malisovas and D. Kolokotsa
101.0	**Application of innovative techniques for monitoring the Nano-(Bio)- Micro- Plastics interactions with Marine Diatoms and the thermal dissipation of absorbed light in a photo-induced enzymatic reaction in the cells of *Phaeodactylum tricornutum*** C. Koutsoupakis, C. Giannakos, C. Tselios, C. Andreou, P.E. Keivanidis, G. Gkouridis, N. Kountourakis, S. Kaforou and C. Varotsis

Διαχείριση στερεών αποβλήτων

Κωδικός	Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς
114.0	**Ανάπτυξη πρώτων υλών καλλυντικών με προσεγγίσεις κυκλικής οικονομίας: Παραγωγή και ενσωμάτωσή τους σε τελικά προϊόντα μέσω στρατηγικών Zero Waste** Π. Παλάσκας, Μ. Βλαχογιάννης και Χ. Παρασκευά
52.0	**Ανάπτυξη και Αξιολόγηση βιώσιμων καλλυντικών και τεχνοοικονομική ανάλυση μονάδας παραγωγής αυτών στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας** Ε.Κ. Πασπαλά, Μ.Η Σταυρίδης, Μ.Β Βλαχογιάννης., Α.Μ. Ανδρίτσος, Δ. Χατζίδη, Α. Γεωργακόπουλος, Χ. Παρασκευά
66.1	**Characterization of residues flows from the urban waste treatment plant in Western Macedonia looking for biobased solutions** A. Vrakozoni, K.G. Sakellariou, Z. Frontistis, G. Samiotis, D. Mavridis and I.A. Vasiliadou
64.0	**Synthesis and Characterisation of Lignocelulosic Hydrochars as Precursor Materials for Novel Electrodes Development** S. Oikonomou, M. Antoniadou, Z. Frontistis, G. Samiotis, S. Stefanidis and K.G. Kalogiannis
159.0	**Παραλαβή εκχυλισμάτων στεμφύλων ποικιλίας Merlot με πράσινους και φυσικούς βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες.** Α. Δ. Ζεντέλης, Σ. Κουτσούλης, Δ. Μουρτζή, Β. Συγγούνη, Χ. Α. Παρασκευά, Φ. Ν. Λάμαρη
114.1	**Development of organic fibers from plant residues for the reinforcement of thermoplastic polymers** N. Karakasis, M. Vlachogiannis, V. Sygouni and C. A. Paraskeva

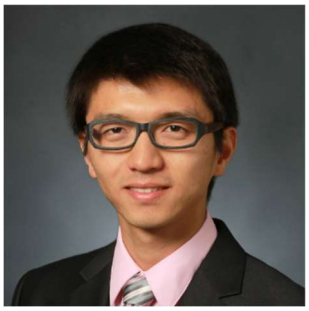
Ενεργειακή αξιοποίηση αποβλήτων

Κωδικός	Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς
128.1	**Evaluation of Biodiesel Industry By-Products for Their Biogas Production Potential** I. Tasios, G. Samiotis, I.Vasileiadou and K.G. Kalogiannis
307.0	**Biogas upgrading in a semi-pilot trickle bed reactor under mesophilic conditions** E. Tsilifonis, C. Pavlopoulos, K. Papadopoulou, A. Papathanasiou, D. Fotopoulos, A. Vlysidis and G. Lyberatos
265.0	**Ενισχυμένη Ανάκτηση Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFAs) υπό Αιθανοθερμική Ανθρακοποίηση** Δ. Λιακος, Σ. Σιακαβέλλας, Ν. Πρίνος, Ε. Βουτσάς και Σ. Βακάλης
304.0	**Παραγωγή αερίου σύνθεσης από αεριοποίηση πρωτοβάθμιων μικροκοσκινισμένων βιοστερεών** Ε. Φαρμάκης ,Κ. Τσαμουτσόγλου και Π. Γκίκα
226.0	**Hydrogen production in Microbial Electrolysis Cells using innovative cathodes based on perovskites** D. Moschoveli, I. Apostolopoulos, G. Bampos, P. Natsi, G. Lyberatos, G. Antonopoulou
275.0	**Performance Stability of a Metal-Assisted Circular System for CO_2 Utilization and Methane Enhancement under Cyclic Operation** M. Andronikou and I. Vyrides
284.0	**Processing of Grape Pomace for Methane Production** S. Griva, N. Charisiou and S.Gkaras

Μηχανική τροφίμων	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
150.1	**Σχεδιασμός και Αξιολόγηση Ενιαίας Διεργασίας Εκχύλισης Αραβινοξυλανών από Αγροβιομηχανικά Παραπροιόντα** Ε. Καγκαράς, Κ. Καρακούλα, Γ. Σαμιώτης, Α.Καρναούρη, Π.Βαρελτζής, Ι.Βασιλειάδου, Κ. Καλογιάννης
92.1	**Στατιστικός σχεδιασμός και μελέτη βελτιστοποίησης μεθοδολογίας απομόνωσης αραβινοξυλανών από γεωργικά παραπροϊόντα** Ν. Χριστοδούλου, Κ. Καρακούλα, Γ. Σαμιώτης, Α. Καρναούρη, Π. Βαρελτζής, Ι. Βασιλειάδου και Κ. Καλογιάννης
160.1	**Polymeric bilayer films enriched with antimicrobials agents in food packaging shelf-life** S. Matsia, A. Salifoglou
232.0	**Effect of Controlled Atmosphere on Avocado Postharvest Ripening Assessed by Volatile Profiling** A. Pateraki, A. Tsichlaki, P. Kalaitzis and E. Psillakis
Βιοτεχνολογία & εμβιομηχανική	
Κωδικός	**Τίτλος Εργασίας-Συγγραφείς**
162.0	**Engineering the pH-Dependent Activity of xylanase *Tt*Xyn30A** K. Grigorakis, A. Siganou, C. Pentari, E. Topakas

11. Κεντρικές ομιλίες

Βραβείο Στρατής Σωτήρχος



Huanyu “Larry” Cheng

James L. Henderson, Jr. Memorial Associate Professor of Engineering Science and Mechanics at Penn State University

Τίτλος Ομιλίας: Standalone stretchable device platform for biomedicine

Περίληψη

Conventional electronics today form on the planar surfaces of brittle wafer substrates and are not compatible with 3D deformable surfaces. As a result, stretchable electronic devices have been developed for continuous health monitoring. Practical applications of the next-generation stretchable electronics hinge on the integration of stretchable sustained power supplies with highly sensitive on-skin sensors and wireless transmission modules. This talk presents the challenges, design strategies, and novel fabrication processes behind a potential standalone stretchable device platform that (a) integrates with 3D curvilinear dynamically changing surfaces, and (b) dissolves completely after its effective operation. The resulting device platform creates application opportunities in fundamental biomedical research, disease diagnostic confirmation, healthy aging, human-machine interface, and smart Internet of Things.

Βιογραφικό

Prof. Huanyu “Larry” Cheng is the James L. Henderson, Jr. Memorial Associate Professor of Engineering Science and Mechanics at Penn State University. His research group focuses on the design, fabrication, and application of the standalone stretchable device platform. Larry has co-authored more than 200 publications with total citations >29,700 according to Google Scholar. His work has been recognized through the reception of numerous awards, including Highly Cited Researcher in the field of Cross-Field since 2023, Advanced Materials Rising Stars, International Journal of Extreme Manufacturing (IJEM) Best Editor Award since 2022, Humboldt Research Fellowship for Experienced Researchers, 2021 National Institutes of Health (NIH) Trailblazer Award, MIT Technology Review Innovators Under 35 (TR35 China) in 2021, Forbes 30 Under 30 in 2017, among others. He also serves as the editor for Chemical Engineering Journal and many others, along with a reviewer for > 350 journals.

Πέτρος Γκίκας

Professor, Dean of the School of Chemical and Environmental Engineering

Τίτλος Ομιλίας: Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων υπό το Πρίσμα της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2024/3019: Η Παράμετρος της Ενέργειας

Περίληψη

Municipal wastewater contains over three times the energy required for complete treatment, using conventional treatment processes. Despite the above, large quantities of energy are used for wastewater treatment. Thus, it is wise to design such a wastewater treatment plant, capable to operate with the chemical energy restrained within wastewater.

The recent 2024/3019 EU Directive "Concerning Urban Wastewater Treatment", among others, enforces that all wastewater treatment facilities serving above 10,000 PE should achieve complete energy neutrality by 2045, with intermediate milestones enforcing energy production equivalent to: 20%, 40% and 70% of energy utilization, by 2030, 2035 and 2040, respectively. Obviously, wastewater treatment plants should undergo fundamental changes to achieve the above targets.

Novel processes may extract larger fractions of the chemical energy bound in the organic matter of wastewater; and if combined with energy sustainable wastewater treatment processes may lead into an energy self-sustainable wastewater treatment plant.

The "Design of Environmental Processes Laboratory" (www.deplab.tuc.gr) has designed and constructed a large scale demo plant for energy production from biosolids, using a novel process for low moisture-high energy biosolids production, combined with biosolids gasification. The system consists of microsieve ® (for separating suspended solids from raw municipal wastewater in the form of highly concentrated biosolids), a drier and a downdraft gasifier for the gasification of the biosolids. The syngas produced is directed into a cogeneration engine, producing thermal and electric energy. The above, if combined with novel downstream process without forced aeration, can drive to an energy self-sustainable wastewater treatment process.

Βιογραφικό

Prof. Petros Gikas (h-index 36)) is a full Professor and the Dean of the School of Chemical and Environmental Engineering, at the Technical University of Crete, and Director of the "Design of Environmental Processes Laboratory" (www.deplab.tuc.gr). He is specifically active in the design of novel wastewater treatment processes with emphasis in low cost – low energy treatment

processes and on water reclamation and reuse applications. He is also working on energy recovery from biosolids and municipal solid waste, utilizing thermal or biological processes. He is also engaged in research for water reclamation and reuse and on developing algorithms for integrated water recourses management (with emphasis on water reuse). He has published more than 100 scientific papers and has more than 250 scientific conference presentations, and about 6000 citations. He has edited more than 15 Special Issues, as Leading Guest Editor, on Environmental Engineering topics. Since 2010, he is Editor of the Journal of Environmental Management (Elsevier). He has initiated academic collaborations with a large number of international universities and has provided over 40 lectures as invited speaker. Prof Gikas, has coordinated a number of industrial and academic projects. Since 2022, he organizes and chairs, on an annual base, the “International Conference on Chemical and Environmental Engineering” (SUSTENG) (www.susteng.tuc.gr). He has been classified as the World's Top 2% Scientists 2018-2025

Costas Pantelides
Siemens - Imperial College London, UK

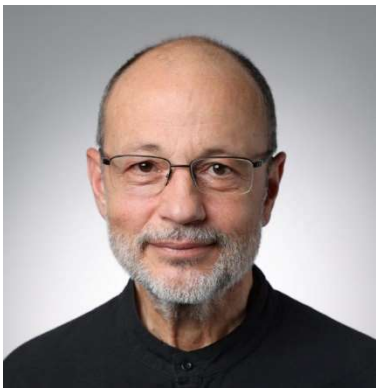
Τίτλος Ομιλίας: Autonomous Process Operations

Περίληψη

Autonomy in process operations aims to automate important tasks which currently require significant human intervention, skill and judgment. This presentation will present a recent analysis of the key drivers for autonomy in multiple sectors of the process industries, and outline concrete requirements and use cases arising from this analysis. It will also provide a brief description of a comprehensive Autonomous Process Operations System (APOS) designed to address the above requirements, and discuss the increasing role of AI-based models and technologies in this context, particularly when tightly integrated with complementary modeling methodologies and computational techniques.

Βιογραφικό

Costas Pantelides is the Chief Technology Officer of Siemens Process Automation Software and also a Professor of Chemical Engineering at Imperial College London. He has extensive experience in the area of digitalization for the process industries and its application to process design and operation. His contributions to Process Systems Engineering have been recognized by the 2007 MacRobert Award of the UK Royal Academy of Engineering, the 2016 Sargent Medal of the UK Institution of Chemical Engineers, the 2019 Computing Practice Award of the American Institute of Chemical Engineers, and an honorary PhD from the Technical University of Dortmund. He is a Fellow of the Institution of Chemical Engineers and of the Royal Academy of Engineering, and an international member of the USA National Academy of Engineering.



Vassily Hatzimanikatis
EPFL, Switzerland

Τίτλος Ομιλίας: Chemical Engineering Foundations of Systems and Synthetic Biology

Περίληψη

Systems and synthetic biology increasingly rely on concepts that are central to chemical engineering, including mass balances, reaction networks, thermodynamics, kinetics, transport, and optimization. These principles provide a rigorous framework to move from molecular descriptions of biological systems to quantitative models that enable understanding and design. Selected examples illustrate this perspective. First, stoichiometric and thermodynamic constraints are used to analyze metabolic networks and identify feasible cellular states, while methods from reaction engineering enable the design of novel metabolic pathways. Second, kinetic and thermodynamic considerations reveal pathway limitations and guide metabolic engineering strategies. Finally, examples from microbial communities demonstrate how methods from process systems engineering can be applied to study the function of organisms within complex and interacting systems. The central message is that chemical engineering offers not only a set of tools, but a unifying conceptual framework to connect molecular mechanisms with system-level behavior and to support rational design in systems and synthetic biology.

Βιογραφικό

Dr. Vassily Hatzimanikatis is Associate Professor of Chemical Engineering, Chemistry and Bioengineering at Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (EPFL), in Lausanne, Switzerland. Dr Hatzimanikatis' research interests are on systems and synthetic biology, with focus on evolution and design of metabolism, integration of omics data, bioenergetics, microbial communities, biodegration, and biochemical and biophysical kinetics. Dr Hatzimanikatis is a fellow of the American Institute for Medical and Biological Engineering (2010), he was a DuPont Young Professor (2001-2004), and he has also received the Jay Bailey Young Investigator Award in Metabolic Engineering (2000), the ACS Elmer Gaden Award (2011), the Metabolic Engineering Award from the International Society of Metabolic Engineering (2014), and the ACS BIOT Marvin J. Johnson Award (2026). He also serves as associate editor of the journals PLOS Computational Biology and Biotechnology & Bioengineering and, and Senior Editor of Biotechnology Journal.

Ioannis Papantoniou
KU Leuven, Belgium

Τίτλος Ομιλίας: Scalable manufacture of programmable organoid-based tissue implants through the merger of bioprinting, bioreactor and robotics technologies

Περίληψη

The past decade has seen an unparalleled growth in the field of organoid-based biosystems, where cells and organoids act as therapeutic agents to treat and cure disease and regenerate trauma. Organoid-based implants is a new and rapidly growing subcategory of Tissue Engineered Products & Regenerative Medicine, and are classified by the European Medicines Agency (EMA) as advanced therapy medicinal products (ATMPs). To date only 4 such products have obtained marketing authorization and out of these, 2 have been withdrawn due to limitations in reimbursement and manufacturing capabilities, which have been reported as major bottlenecks for all ATMPs.

Organoid technologies enable the embedding of programmable biological mechanisms of action due to their potential to closely recapitulate innate developmental and regenerative biological programs. This increases the potential to obtain in vitro measurements with deterministic meaning that can be then used as biomarkers of tissue functionality. Organoid microtissues can thus be seen as robust living building blocks that can be used for the production of larger Tissue Engineered ATMPs bottom-up. In our lab we have been developing novel skeletal organoids for the regeneration of bone and osteochondral defects using diverse cells sources (both adult progenitor cells as well as induced pluripotent stem cells). However, the production of such engineered tissues is still carried out through manual protocols with lack of proper monitoring and absence of control capabilities. In addition, scalability and control of these processes is still suboptimal leading to batch failures. In order to address these challenges, fully automated and streamlined biomanufacturing processes enabling robust and reproducible ATMP production needs to be developed.

In his talk, Ioannis Papantoniou will discuss how advancements in the development of biologically programmable organoid modules results in implants with enhanced functionality regenerating challenging skeletal defects. Moreover, the development of novel automated technologies such as bioreactors and bioprinters enabled to the establishment of a novel end-to-end automated tissue factory which is currently operational. This merger of advancements in biology and engineering

paves the way for fully automated, scalable and high precision manufacture of highly complex tissues for patients in need.

Βιογραφικό

Ioannis Papantoniou is currently an Associate Professor at KU Leuven. He is the Head of the Tissue Engineering Lab of the Skeletal Biology and Engineering Research Centre, Department of Development & Regeneration, Faculty of Medicine, KU Leuven. He is also Director of Prometheus, the translational division for Skeletal Tissue Engineering of Leuven R&D, the TTO of KU Leuven. He has obtained his Chemical Engineering Degree from the University of Patras (2003) and his PhD on Biochemical Engineering from UCL, London (2008) as an IKY scholar. He is member of the TERMIS EU and BELSACT research society councils. He is currently leading a team of 10 PhD and 2 Postdocs and has published more than 85 scientific journal manuscripts (including Nature Comms, Cell Stem Cells, Advanced science, Nature Reviews in Bioengineering) and holds 3 patents. His research activities have been supported by numerous grants from international (H2020, Interreg), National (FWO, RegmedXB) and institutional (Internal KU Leuven funds) sources.

12. Προσκεκλημένες Ομιλίες

Νικόλαος Καλογεράκης
Ομότιμος Καθηγητής
Πολυτεχνείο Κρήτης

Γεώργιος Καρανικολός
Καθηγητής
Πανεπιστήμιο Πατρών – ITE/IEXMH

Ευστάθιος Κικκινίδης
Καθηγητής
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Αντώνης Κοκκόσης
Καθηγητής
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Γεώργιος Κυριακού
Καθηγητής
Πανεπιστήμιο Πατρών

Ανδρέας Μπουντουβής
Καθηγητής
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Γιάννης Μπουρμπάκης
Καθηγητής
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Δημοσθενης Σαρηγιάννης
Καθηγητής
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Χαράλαμπος Σαρίμβεης
Καθηγητής
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Κατερίνα Σταματελάτου
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια
Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης

Πέτρος Ταούκης
Καθηγητής
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

13. Περιλήψεις εργασιών

Φαινόμενα μεταφοράς & υπολογιστική μηχανική

Υπολογιστική διερεύνηση περιοδικότητας σε προβλήματα ρευστομηχανικής με χρήση Neural ODEs

Π. Ταβουλάρης, Μ. Καβουσανάκης

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: mihkavus@chemeng.ntua.gr

Περίληψη

Στόχος της εργασίας είναι η αποτελεσματική διερεύνηση μη γραμμικών φαινομένων σε προβλήματα ρευστομηχανικής εφαρμόζοντας τεχνικές Μείωσης Τάξης Μοντέλου (Reduced Order Modeling, ROM) όπως η μέθοδος Proper Orthogonal Decomposition (POD) σε συνδυασμό με τεχνητά νευρωνικά δίκτυα, τα οποία επιλύουν διαφορικές εξισώσεις με άγνωστες ή μη διαθέσιμες εκφράσεις για τις χρονικές παραγώγους των εξαρτημένων μεταβλητών (Neural ODEs). Συγκεκριμένα, αναλύεται το πρόβλημα ισοθερμοκρασιακής ροής ρευστού γύρω από ένα ακίνητο εμπόδιο. Σε αυτό το σύστημα, πάνω από μια κρίσιμη τιμή του αριθμού Reynolds παρατηρείται μη γραμμική, περιοδική συμπεριφορά με την μορφή στροβιλισμών Von Kármán. Από την προσομοίωση του συστήματος με κλασικές αριθμητικές μεθόδους λαμβάνονται δεδομένα ταχύτητας και πίεσης, με σκοπό την περαιτέρω επεξεργασία τους. Συγκεκριμένα, εφαρμόζεται η μέθοδος POD για την εξαγωγή των ιδιοσυναρτήσεων που διέπουν την φυσική του προβλήματος, καθώς και οι χρονικοί συντελεστές τους. Χρησιμοποιώντας τις κυρίαρχες ιδιοσυναρτήσεις, οι οποίες είναι λίγες σε αριθμό, μπορεί να γίνει περιγραφή του πεδίου ταχύτητας και του πεδίου πίεσης της ροής με πολύ μεγάλη ακρίβεια. Παράλληλα, καταγράφονται οι χρονικοί συντελεστές που αντιστοιχούν στις κύριες ιδιοσυναρτήσεις.

Στην συνέχεια, για την αποτελεσματική προσομοίωση της δυναμικής των χρονικών συντελεστών, αξιοποιείται η αρχιτεκτονική των Neural ODEs, τα οποία χρησιμοποιώντας ένα τεχνητό νευρωνικό δίκτυο, παραμετροποιούν το δεξί μέρος συνήθων διαφορικών εξισώσεων, η αναλυτική έκφραση των οποίων είναι άγνωστη. Για την εκπαίδευσή τους αξιοποιούνται οι δυναμικές τροχιές των χρονικών συντελεστών των κυρίαρχων ιδιοσυναρτήσεων και προκύπτει ένα μοντέλο μειωμένης τάξης το οποίο διατηρεί την ακρίβεια των πλήρων προσομοιώσεων CFD, ενώ χρειάζεται πολύ λιγότερο χρόνο για την προσομοίωση του φαινομένου. Ο τελικός στόχος της εργασίας είναι η αξιοποίηση των μοντέλων μειωμένης τάξης που αναπτύσσονται για την αποτελεσματικότερη διερεύνηση της περιοδικότητας του συστήματος.

Λέξεις κλειδιά: Μείωση Τάξης Μοντέλου; Proper Orthogonal Decomposition (POD); Neural ODEs; Στροβιλισμοί Von Kármán.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η προσομοίωση δυναμικών συστημάτων αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία για την αποτελεσματική μελέτη και ανάλυση φαινομένων, όπως είναι η μεταφορά θερμότητας και μάζας, προβλήματα ρευστομηχανικής, ροή αντιδρώντων χημικών ειδών, καθώς και βιολογικών συστημάτων. Η χρήση κλασσικών υπολογιστικών μεθόδων, όπως οι πεπερασμένες διαφορές, τα πεπερασμένα στοιχεία ή οι πεπερασμένοι όγκοι, έχει επιτρέψει στον ακριβή σχεδιασμό συστημάτων που εξαρτώνται από πολλές μεταβλητές ή παραμέτρους ή χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευαισθησία στις αρχικές και στις συνοριακές συνθήκες τους. Ωστόσο, η φύση πολλών δυναμικών συστημάτων είναι τέτοια, που καθιστά την χρήση τέτοιων μεθόδων μη πρακτική, διότι πολλά προβλήματα που αναλύονται είναι κατά κανόνα μη γραμμικά και χαρακτηρίζονται από πολλαπλές χωρικές ή και χρονικές κλίμακες, πράγμα που έχει σαν αποτέλεσμα το υπολογιστικό κόστος της προσομοίωσης αυτών των συστημάτων να αυξάνεται σημαντικά (Benner et al., 2015).

Ένα τέτοιο πρόβλημα αντιμετωπίζεται και σε αυτή τη μελέτη. Πιο συγκεκριμένα, αναλύεται το φαινόμενο των στροβιλισμών Von Kármán. Αν τοποθετηθεί ένα εμπόδιο εντός μιας ομοιόμορφης ροής ενός ρευστού,

για τιμές αριθμού Reynolds πάνω από μια κρίσιμη τιμή, παρατηρείται αστάθεια στην ροή του ρευστού κατάντη του εμποδίου, με αποτέλεσμα την περιοδική εναλλαγή του σημείου αποκόλλησης της ροής και την περιοδική απόρριψη στροβίλων (vortex shedding) από την επιφάνεια του εμποδίου. Το συγκεκριμένο φαινόμενο παρατηρείται σε πολλά φυσικά συστήματα. Ενδεικτικά, εμφανίζεται σε ατμοσφαιρική ροή ανέμων γύρω από νησιά, σε ροή ωκεάνιων ρευμάτων γύρω από υποθαλάσσιους σωλήνες και αεροναυπηγικά συστήματα (García, 2020). Η αστάθεια της ροής και η επακόλουθη απόρριψη στροβίλων παρατηρείται για ένα πολύ μεγάλο εύρος τιμών του αριθμού Reynolds, πράγμα που σημαίνει ότι η ροή μπορεί να είναι όχι μόνο στρωτή, αλλά και τυρβώδης (García, 2020).

Το εν λόγω φαινόμενο αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μέσα από το οποίο γίνεται εμφανές ότι η χρήση υπολογιστικών μεθόδων πλήρους τάξης (Full Order Model, FOM) όπως η DNS ή η LES δεν είναι πάντα κατάλληλες. Καθώς αυξάνεται ο αριθμός Reynolds, αυξάνεται και το εύρος των χωρικών κλιμάκων που εμφανίζονται, με αποτέλεσμα το υπολογιστικό κόστος μιας τέτοιας προσομοίωσης να γίνεται πολύ μεγάλο και να καθιστά τη μελέτη αυτών των μοντέλων πολύ δύσκολη. Λόγω των περιορισμών που παρουσιάζονται, έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές λύσεις για την προσομοίωση τέτοιων συστημάτων. Μια από αυτές είναι η χρήση μεθοδολογιών μείωσης τάξεως μοντέλου (Reduced Order Model, ROM), σκοπός των οποίων είναι η μείωση του απαιτούμενου υπολογιστικού κόστους, ενώ ταυτόχρονα επιδιώκεται η διατήρηση συγκρίσιμης ακρίβειας με ένα μοντέλο FOM (Benner et al., 2015).

Για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης χρησιμοποιείται η μέθοδος Proper Orthogonal Decomposition (POD). Αναπτύχθηκε πρώτα από τον Lumley το 1967 σε προβλήματα ρευστομηχανικής, όμως η συγκεκριμένη μεθοδολογία εφαρμόζεται σε πολλούς διαφορετικούς τομείς με διαφορετική ονομασία, όπως Principal Component Analysis (PCA), Karhunen-Loève Decomposition και Singular Value Decomposition (SVD) (Chatterjee, 2000 και Berkooz et al., 2003). Εφαρμόζοντας τη μέθοδο αυτή σε ένα πρόβλημα ρευστομηχανικής, αξιοποιούνται δεδομένα ταχύτητας που προέρχονται είτε από κάποιο πείραμα είτε από μια πλήρη προσομοίωση και προκύπτει μια σειρά από ιδιοσυναρτήσεις, κάθε μια εκ των οποίων περιγράφει ένα ποσοστό του πεδίου ταχύτητας του συστήματος, καθώς και οι αντίστοιχοι χρονικοί συντελεστές τους. Χρησιμοποιώντας τις κύριες ιδιοσυναρτήσεις, οι οποίες είναι λίγες σε αριθμό, σε συνδυασμό με την μέθοδο Galerkin, προκύπτει ένα σύστημα μειωμένης τάξης, το οποίο προσεγγίζει την δυναμική του αρχικού συστήματος με αρκετά μεγάλη ακρίβεια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της εξέλιξης του συστήματος στον χρόνο ή για την ποιοτική διερεύνηση των χαρακτηριστικών του (Weiss, 2019 και Berkooz et al., 2003).

Στην εργασία αυτή αναπτύσσεται μια εναλλακτική μεθοδολογία για την μελέτη των στροβιλισμών Von Kármán. Εναλλακτικά της μεθόδου Galerkin, γίνεται χρήση τεχνητών νευρωνικών δικτύων, μέσω των οποίων γίνεται παραμετροποίηση του δεξιού μέρους διαφορικών εξισώσεων, των οποίων η αναλυτική έκφραση των παραγώγων είναι άγνωστη ή μη διαθέσιμη (Chen et al., 2018). Η συγκεκριμένη αρχιτεκτονική ονομάζεται Neural ODEs. Απώτερος σκοπός είναι η εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου χρησιμοποιώντας τους χρονικούς συντελεστές των κυρίαρχων ιδιοσυναρτήσεων για διαφορετικούς αριθμούς Reynolds, έτσι ώστε να προκύψει ένα μοντέλο μειωμένης τάξης ικανό να προβλέψει την μακροχρόνια δυναμική του συστήματος, αλλά και μη γραμμικά φαινόμενα όπως η περιοδική συμπεριφορά του, τόσο για τις συνθήκες πάνω στις οποίες εκπαιδεύτηκε, όσο και για καινούργιες άγνωστες συνθήκες.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Μοντελοποίηση συστήματος στροβιλισμών Von Kármán

Γίνεται χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Comsol Multiphysics για την εφαρμογή ενός μοντέλου δύο χωρικών διαστάσεων, συγκεκριμένα ορθογώνιας επιφάνειας, στην οποία τοποθετείται εμπόδιο κυκλικής διατομής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.

Σχήμα 1. *Χωρίο μοντελοποίησης.*

Οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το παρόν σύστημα είναι το κινηματικό ιξώδες και η ταχύτητα εισόδου του ρευστού καθώς και η διάμετρος του εμποδίου, η επίδραση των οποίων μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω του αδιάστατου αριθμού Reynolds, ο οποίος για την παρούσα διάταξη ορίζεται ως εξής:

$$Re = \frac{uD}{\nu}, \tag{1}$$

όπου u η ταχύτητα εισόδου του ρευστού, ν το κινηματικό ιξώδες και D η διάμετρος του εμποδίου. Στην προκειμένη περίπτωση, το κινηματικό ιξώδες, όπως και η διάμετρος του εμποδίου θα παραμείνουν σταθερές. Ξεκινώντας από $Re_{start} = 85$ για σταθερή ταχύτητα εισόδου, πραγματοποιείται αριθμητική επίλυση του συστήματος με την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων μέχρι και για $t = 290\ s$, με βήμα 0.1 s. Έπειτα, επιβάλλεται γραμμική μεταβολή στην ταχύτητα εισόδου σε πάροδο τεσσάρων δευτερολέπτων, έτσι ώστε $Re_{new} = 100$ και συνεχίζεται η επίλυση μέχρι και για $t = 320\ s$. Στην συνέχεια, μεταβάλλεται κατάλληλα η ταχύτητα εισόδου έτσι ώστε $Re_{start} = 90$ και επιλύεται το σύστημα εκ νέου με τον ίδιο τρόπο. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι και για $Re_{start} = 120$. Για το εύρος τιμών του αριθμού Reynolds που επιλέχθηκε, προκύπτουν αστάθειες στην ροή του ρευστού κατάντη του εμποδίου. Από κάθε υπολογιστικό πείραμα εξάγονται δεδομένα του πεδίου ταχύτητας για ένα χωρίο μήκους μιας διαμέτρου D ανάντη του εμποδίου και οχτώ διαμέτρων D κατάντη του εμποδίου, από την χρονική στιγμή $t = 290.1\ s$ μέχρι και την $t = 320\ s$, με σκοπό την περαιτέρω επεξεργασία τους.

2.2 Εφαρμογή Proper Orthogonal Decomposition

Αφού συλλεχθούν τα δεδομένα της ταχύτητας, εφαρμόζεται η μέθοδος POD. Σκοπός είναι η ανάλυση του πεδίου $u(\boldsymbol{x}, t)$ σε ένα σύνολο από ντετερμινιστικές χωρικές ιδιοσυναρτήσεις $\Phi_k(\boldsymbol{x})$ οι οποίες ρυθμίζονται από τους αντίστοιχους χρονικούς συντελεστές τους $a_k(t)$, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$u(\boldsymbol{x}, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \Phi_k(\boldsymbol{x}) a_k(t). \tag{2}$$

Οι χωρικές ιδιοσυναρτήσεις ονομάζονται spatial modes και επιλέγονται με τέτοιον τρόπο, ώστε να αποτελέσουν μια ορθοκανονική βάση, από την οποία χρησιμοποιώντας ένα πεπερασμένο πλήθος, το πεδίο που θα προκύψει θα είναι πολύ κοντά στο πραγματικό, δηλαδή απεικονίζεται το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό ενέργειας (Weiss, 2019). Αποδεικνύεται ότι μια τέτοια βάση προκύπτει από τα ιδιοδιανύσματα του πίνακα συσχέτισης (correlation matrix), τα οποία μπορούν να ληφθούν από την διαγωνιοποίηση του.

Για την εύρεση των ιδιοσυναρτήσεων, ακολουθείται η παρακάτω μεθοδολογία. Αρχικά, συλλέγονται δεδομένα ταχύτητας τα οποία προέρχονται από μια πλήρη προσομοίωση . Σημειώνεται ότι τα δεδομένα που επιλέγονται είναι τα ελάχιστα δυνατά ώστε να περιγράψουν πλήρως το φαινόμενο που εξετάζεται. Στη συνέχεια, δημιουργείται ο πίνακας των ταχυτήτων U όπως φαίνεται παρακάτω:

$$U = \begin{bmatrix} u_x(x_1, y_1, t_1) & u_x(x_1, y_1, t_2) & \dots & u_x(x_1, y_1, t_{N_t}) \\ \vdots & \vdots & \dots & \dots \\ u_y(x_{N_x}, y_{N_y}, t_1) & u_y(x_{N_x}, y_{N_y}, t_2) & \dots & u_y(x_{N_x}, y_{N_y}, t_{N_t}) \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Κάθε στήλη του πίνακα αποτελείται από όλα τα δεδομένα ταχύτητας στην x και y διεύθυνση για μία δεδομένη χρονική στιγμή. Κατόπιν, κατασκευάζεται ο πίνακας συσχέτισης C και υπολογίζονται τα ιδιοδιανύσματα του Φ_j βάσει των παρακάτω σχέσεων:

$$C = UU^T, \quad (4)$$

$$C\Phi_j = \lambda\Phi_j, \quad (5)$$

όπου λ οι ιδιοτιμές του πίνακα C. Εναλλακτικά, μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος Singular Value Decomposition (SVD) στον αρχικό πίνακα U για την εύρεση τόσο των ιδιοδιανυσμάτων όσο και των ιδιοτιμών, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$U = L\Sigma R^T, \quad (6)$$

όπου L είναι ο πίνακας οι στήλες του οποίου είναι τα ιδιοδιανύσματα Φ_j, Σ είναι ένας διαγώνιος πίνακας που αποτελείται από τις ιδιοτιμές του πίνακα C και R^T είναι ο πίνακας που αποτελείται από τα temporal modes. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η μέθοδος SVD. Σημειώνεται επίσης ότι, χρησιμοποιώντας τις ιδιοτιμές του πίνακα C, προκύπτει το ποσοστό της κινητικής ενέργειας που περιέχεται σε κάθε ιδιοδιάνυσμα. Με αυτόν τον τρόπο επιλέγονται οι κύριες ιδιοσυναρτήσεις που θα χρησιμοποιηθούν για την αναπαράσταση του πεδίου ταχύτητας. Στην παρούσα μελέτη προέκυψαν 3 κύριες ιδιοσυναρτήσεις, το άθροισμα των οποίων περιέχει το 99% της ενέργειας του συστήματος. Τέλος, οι χρονικοί συντελεστές $a_k(t)$ προκύπτουν πολλαπλασιάζοντας τον πίνακα R^T με τον πίνακα των ιδιοτιμών Σ (Weiss, 2019).

2.3 Neural ODEs

Η αρχιτεκτονική των Neural ODEs (NODEs) χρησιμοποιείται για την εύρεση της δυναμικής διαφορικών εξισώσεων των οποίων η αναλυτική έκφραση των παραγώγων είναι άγνωστη. Γενικά, ένα NODE μπορεί να γραφτεί με τον παρακάτω τρόπο:

$$\frac{d\boldsymbol{y}(t)}{dt} = f_{NN}(\boldsymbol{y}(t), t, \theta), \quad (7)$$

όπου $\boldsymbol{y}(t)$ είναι η εξαρτημένη μεταβλητή, f_{NN} ένα νευρωνικό δίκτυο και θ οι παράμετροι του νευρωνικού δικτύου (Chen et al., 2018). Στην προκειμένη περίπτωση, $\boldsymbol{y}(t)$ είναι οι τρεις χρονικοί συντελεστές $a_1(t), a_2(t)$ και $a_3(t)$. Για τον υπολογισμό του $\boldsymbol{y}(t)$ εφαρμόζεται κάποια μέθοδος αριθμητικής ολοκλήρωσης, είτε άμεσης (explicit) είτε πεπλεγμένης (implicit). Εδώ εφαρμόζεται η πεπλεγμένη μέθοδος ολοκλήρωσης implicit Adams. Το αποτέλεσμα της χρονικής ολοκλήρωσης μπορεί να διατυπωθεί με τη γενική σχέση:

$$\boldsymbol{y}(t) = ODESolver\big(\boldsymbol{y}(0), f_{NN}(\boldsymbol{y}(t), t, \theta)\big), \quad (8)$$

όπου $\boldsymbol{y}(0)$ η τιμή του $\boldsymbol{y}$ την χρονική στιγμή 0 (Chen et al., 2018). Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι ικανή να προβλέψει τις τροχιές των χρονικών συντελεστών $a_i(t)$ για έναν αριθμό Reynolds, όμως αδυνατεί να προβλέψει σωστά τις τροχιές τους για διαφορετικούς αριθμούς Reynolds. Για αυτόν τον λόγο,

χρησιμοποιείται μια τροποποιημένη εκδοχή της αρχιτεκτονικής που ονομάζεται Parameterized Neural ODE (PNODE) (Lee et al., 2021), η οποία γράφεται ως εξής:

$$\frac{d\boldsymbol{y}(t,\boldsymbol{\mu})}{dt} = f_{NN}(\boldsymbol{y}(t,\boldsymbol{\mu}), t, \theta, \boldsymbol{\mu}), \tag{9}$$

$$\boldsymbol{y}(t,\boldsymbol{\mu}) = ODESolver\left(\boldsymbol{y}(0,\boldsymbol{\mu^0}), f_{NN}(\boldsymbol{y}(t), t, \theta, \boldsymbol{\mu})\right). \tag{10}$$

Η βασική διαφορά είναι η προσθήκη της παραμέτρου $\boldsymbol{\mu}$, η οποία αποτελεί μια χαρακτηριστική παράμετρο της μεταβλητής $\boldsymbol{y}(t)$, στην προκειμένη περίπτωση ο αριθμός Reynolds, η οποία επιτρέπει την εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου σε πολλαπλές τροχιές ταυτόχρονα. Στην παρούσα μελέτη το νευρωνικό δίκτυο εκπαιδεύεται στις τροχιές των χρονικών συντελεστών $\alpha_k(t)$ για $t \in [290.1, 305]\ s$, επομένως εκτίθεται τόσο σε τροχιές που αντιστοιχούν σε μεταβαλλόμενες τιμές του αριθμού Reynolds όσο και σε σταθερές. Αυτό σε συνδυασμό με την χρήση της αρχιτεκτονικής PNODE, επιτρέπει στο τελικό μοντέλο να προβλέψει την δυναμική του συστήματος για γνωστές αλλά και για άγνωστες αρχικές συνθήκες.

3. Αποτελέσματα

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου που συνδυάζει POD με Neural ODEs για τρεις διαφορετικές ροές. Αρχικά επιλέγεται ένα σετ πάνω στο οποίο το νευρωνικό δίκτυο έχει εκπαιδευτεί, συγκεκριμένα για σταθερό $\boldsymbol{Re = 100}$. Στην συνέχεια, επιλέγονται δύο άγνωστα σετ, ένα με σταθερό $\boldsymbol{Re = 87}$ και τέλος ένα με μεταβαλλόμενο $\boldsymbol{Re = 130 \rightarrow 90}$. Σε κάθε περίπτωση ελέγχεται η ικανότητά του να προβλέψει σωστά την δυναμική συμπεριφορά των τροχιών των χρονικών συντελεστών $\boldsymbol{a_k(t)}$, καθώς και την περίοδο αποκόλλησης του ρευστού από το εμπόδιο, η οποία υπολογίζεται βάσει της παρακάτω σχέσης.

$$\boldsymbol{T = \frac{1}{St}\frac{D}{u}}, \tag{11}$$

όπου $\boldsymbol{T}$ η περίοδος αποκόλλησης σε s, $\boldsymbol{D}$ η διάμετρος του εμποδίου, $\mathbf{u}$ η ταχύτητα του ρευστού στην είσοδο και $\boldsymbol{St}$ ο αριθμός Strouhal, ο οποίος για χαμηλό Re είναι περίπου ίσος με 0.17.

Για τον έλεγχο της δυναμικής συμπεριφοράς των τροχιών χρονικών συντελεστών $\boldsymbol{a_k(t)}$, θα χρησιμοποιηθεί σαν μέτρο σύγκρισης ένα διάγραμμα φάσης (Phase Space Diagram). Σε δύο σημεία κατάντη του εμποδίου μετριέται η ταχύτητα που προβλέπεται από το PNODE, καθώς και η ταχύτητα που προκύπτει από το POD. Στην συνέχεια, σε κοινό γράφημα, στο οποίο ο άξονας x είναι η ταχύτητα στο σημείο 1 και ο άξονας y είναι η ταχύτητα στο σημείο 2, σχεδιάζονται οι καμπύλες που προκύπτουν από το PNODE και από το POD και συγκρίνεται η μορφή τους.

Σημειώνεται ακόμα ότι η εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου διήρκησε 72 λεπτά και η κάθε προσομοίωση χρησιμοποιώντας το μοντέλο μειωμένης τάξης απαιτούσε μόλις μερικά δευτερόλεπτα, ενώ η πλήρεις προσομοιώσεις περίπου 15 λεπτά η κάθε μία.

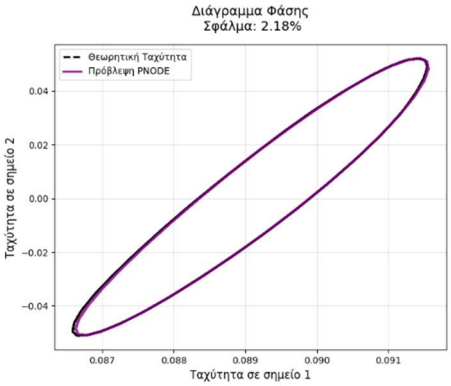
3.1 $\boldsymbol{Re = 100}$

Παρατηρείται ότι για $Re = 100$ το μοντέλο προβλέπει με πολύ μεγάλη ακρίβεια τη δυναμική του ανακατασκευασμένου πεδίου ταχύτητας (Σχήμα 2), το οποίο προκύπτει από την εφαρμογή της μεθόδου POD, έχοντας σφάλμα μόλις 2.18%. Αντίστοιχα, είναι ικανό να προβλέψει σωστά την περίοδο αποκόλλησης του ρευστού από το εμπόδιο, έχοντας απόκλιση από την θεωρητική τιμή μόλις 2.418%.

	Περίοδος Αποκόλλησης (sec)

Θεωρητική Τιμή	6.067
Πρόβλεψη PNODE	6.214
Σφάλμα (%)	2.418

***Πίνακας 1**: Περίοδος αποκόλλησης ρευστού για Re = 100*



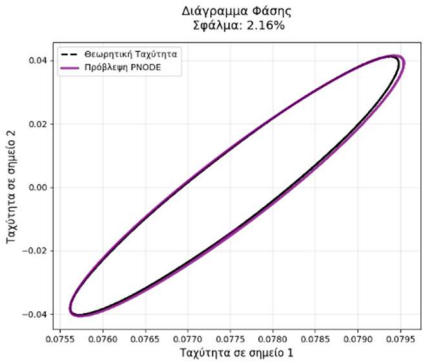
Διάγραμμα φάσης για $Re = 100$

3.2 $Re = 87$

Για $Re = 87$, από το Σχήμα 3 φαίνεται ότι το μοντέλο μπόρεσε να προβλέψει με εξίσου μεγάλη ακρίβεια την δυναμική του ανακατασκευασμένου πεδίου ταχύτητας, παρόλο που πρόκειται για άγνωστη περίπτωση στην οποία δεν είχε εκπαιδευτεί εκ των προτέρων. Με αντίστοιχη ακρίβεια έγινε και ο υπολογισμός της περιόδου αποκόλλησης του ρευστού, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 2.

	Περίοδος Αποκόλλησης (sec)
Θεωρητική Τιμή	6.975
Πρόβλεψη PNODE	7.134
Σφάλμα (%)	2.273

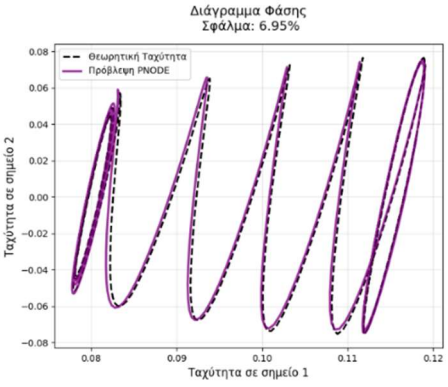
***Πίνακας 2**: Περίοδος αποκόλλησης ρευστού για Re = 87*

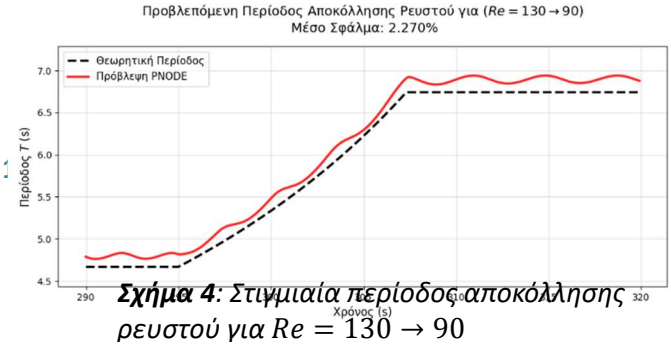


***Σχήμα 3**: Διάγραμμα φάσης για $Re = 87$*

3.2 $Re = 130 \rightarrow 90$

Το τελευταίο πείραμα γίνεται για χρονομεταβαλλόμενο αριθμό Reynolds. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4, το σφάλμα είναι μεν μεγαλύτερο από τις προηγούμενες περιπτώσεις (6.95%), όμως παραμένει αρκετά χαμηλό. Ακόμα, η μορφή των δύο καμπυλών που προκύπτουν είναι παρεμφερείς, πράγμα που σημαίνει ότι το σφάλμα πιθανώς οφείλεται σε αριθμητικά σφάλματα που συσσωρεύονται κατά την διάρκεια της αριθμητικής επίλυσης του συστήματος. Επιπλέον, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5, το μοντέλο είναι σε θέση να υπολογίσει την στιγμιαία περίοδο αποκόλλησης, έχοντας παρόμοιο σφάλμα με τα προηγούμενα





***Σχήμα 4**: Στιγμιαία περίοδος αποκόλλησης ρευστού για $Re = 130 \rightarrow 90$*

πειράματα (2.270%).

***Σχήμα 5**: Διάγραμμα φάσης για $Re = 130 \rightarrow 90$*

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν παραπάνω, φαίνεται ότι το μοντέλο αυτό είναι ικανό να προβλέψει την δυναμική συμπεριφορά των χρονικών συντελεστών $a_k(t)$ με πολύ μεγάλη ακρίβεια για σταθερές συνθήκες και με ικανοποιητική ακρίβεια για χρονομεταβαλλόμενες συνθήκες, οι οποίες μπορεί να είναι είτε γνωστές για το μοντέλο είτε άγνωστες. Ακόμα, το μοντέλο μπόρεσε με πολύ μεγάλη ακρίβεια να προσεγγίσει την περιοδική αποκόλληση του ρευστού από το εμπόδιο, τόσο σε χρονομεταβαλλόμενες συνθήκες όσο και σε σταθερές. Τέλος, σημειώνεται ότι άπαξ και ολοκληρωθεί το στάδιο της εκπαίδευσης του νευρωνικού δικτύου, το οποίο διαρκεί περίπου μία ώρα, ο χρόνος προσομοίωσης που απαιτείται για κάθε πείραμα είναι τάξεις μεγέθους μικρότερος από αυτόν μιας πλήρης προσομοίωσης, καθώς στην πρώτη περίπτωση απαιτούνται μόλις μερικά δευτερόλεπτα, ενώ στην δεύτερη περίπτωση απαιτούνται αρκετά λεπτά. Δεδομένων αυτών, το μοντέλο μειωμένης τάξης κρίνεται κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτική μοντέλων που βασίζονται στην μέθοδο Galerkin για την πρόβλεψη της εξέλιξης δυναμικών συστημάτων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Benner M., Gugercin S., Willcox K., 2015. A Survey of Projection-Based Model Reduction Methods for Parametric Dynamical Systems. *SIAM Review*., 57(4), 483-531.

García C., 2020. Kármán vortex street in incompressible fluid models. *Nonlinearity*, 33, 1625-1676.

Chatterjee A., 2000. An introduction to the proper orthogonal decomposition (Anindya). *Current Science*, 78(7), 808-817.

Berkooz G., Holmes P., Lumley J., 1993. The Proper Orthogonal Decomposition in the Analysis of Turbulent Flows. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 25, 539-575.

Weiss J., 2019. A Tutorial on the Proper Orthogonal Decomposition. *2019 AIAA Aviation Forum,* 17–21

June 2019, Dallas, Texas, United States.

Chen R. T. Q., Rubanova Y., Bettencourt J., Duvenaud D., 2018. Neural Ordinary Differential Equations. *Advances in Neural Information Processing Systems (NeurIPS)*, 31, 6571-6583.

Lee K., Parish E., 2021. Parameterized neural ordinary differential equations: applications to computational physics problems, *Proc. R. Soc. A*, 477, 1-26.

Ανάπτυξη και επίλυση μαθηματικού μοντέλου μερικών διαφορικών εξισώσεων δύο χωρικών διαστάσεων για τη μελέτη της δυναμικής των Τ λεμφοκυττάρων σε καρκινικό μικροπεριβάλλον

Ο. Χατζηθεοδώρου, Ι. Λαμπρόπουλος και Μ. Καβουσανάκης
Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα
Corresponding author email: mihkavus@chemeng.ntua.gr

Περίληψη
Σε αυτή την μελέτη παρουσιάζουμε ένα δι-διάστατο μοντέλο μερικών διαφορικών εξισώσεων, συνεχούς μέσου με στόχο την μελέτη της δυναμικής των Τ λεμφοκυττάρων σε καρκινικό μικροπεριβάλλον, για την περίπτωση καρκινικών όγκων με αγγειακό σύστημα. Τα Τ λεμφοκύτταρα είναι βασικά στοιχεία του προσαρμοστικού ανοσοποιητικού συστήματος, τα οποία μεταβαίνουν στο καρκινικό μικροπεριβάλλον μέσω του φαινομένου της εξαγγείωσης. Το μοντέλο αποτελείται από μη αναμείξιμες κυτταρικές φάσεις και διαλυτά χημικά συστατικά. Στα χημικά συστατικά περιλαμβάνονται θρεπτικά συστατικά και κυτοκίνες, δηλαδή σηματοδοτικές πρωτεΐνες οι οποίες επιδρούν στην λειτουργία και την κίνηση των κυτταρικών πληθυσμών. Το καρκινικό μικροπεριβάλλον προσεγγίζεται ως ένα κλασικό χημικό σύστημα, στο οποίο τα βιολογικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα προσεγγίζονται ως χημικές αντιδράσεις. Η κίνηση των κυτταρικών φάσεων πραγματοποιείται μέσω των μηχανισμών μεταγωγής και χημειοταξίας, ενώ αυτή των χημικών συστατικών επιτυγχάνεται μέσω διάχυσης. Επίσης, θεωρείται ότι το σύστημα συμπεριφέρεται ως ένα πολυφασικό, ιξώδες ρευστό. Επομένως, διατυπώνονται ισοζύγια μάζας και ορμής για τις κυτταρικές φάσεις, ισοζύγια μάζας για τα χημικά συστατικά, καθώς και βοηθητικές καταστατικές εξισώσεις για την πίεση. Επισημαίνεται ότι η διατύπωση των εξισώσεων του μοντέλου βασίζεται στις μελέτες των Hubbard και Byrne (2013) και των Lampropoulos et al. (2025). Το μοντέλο επιλύεται αριθμητικά με την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων στο λογισμικό Comsol Multiphysics. Ο απώτερος σκοπός αυτής της μελέτης είναι η διαμόρφωση ενός αξιόπιστου μοντέλου, το οποίο θα αποτελέσει αφετηρία για την δοκιμή και βελτιστοποίηση ανοσοθεραπειών.

Λέξεις κλειδιά: *καρκινικό μικροπεριβάλλον; Τ λεμφοκύτταρα; πολυφασικό μοντέλο; ανοσοκαταστολή; πεπερασμένα στοιχεία.*

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι καρκινικοί όγκοι προέρχονται από σωματικά κύτταρα που υφίστανται γενετικές μεταλλάξεις. Τα πιο βασικά χαρακτηριστικά που διέπουν τα μεταλλαγμένα κύτταρα είναι ο ανεξέλεγκτος πολλαπλασιασμός, η αποφυγή σημάτων φυσιολογικού κυτταρικού θανάτου μέσω απόπτωσης, και η ταχεία κατανάλωση θρεπτικών συστατικών (Bajaj et al. 2019; Ahmed et al. 2022; de Visser και Joyce 2023). Ακόμα και αν οι γενετικές μεταλλάξεις είναι απαραίτητες για το στάδιο της εκκίνησης, δεν μπορούν να εξασφαλίσουν την περαιτέρω ανάπτυξη ενός καρκινικού όγκου. Είναι γνωστό ότι ένας καρκινικός όγκος μπορεί να καταστείλει ή να εκμεταλλευτεί διάφορους αμυντικούς μηχανισμούς του ανοσοποιητικού συστήματος και να αναδομήσει το εξωκυττάριο πλέγμα και το αγγειακό σύστημα από τα οποία περιβάλλεται, διαμορφώνοντας με αυτό τον τρόπο το καρκινικό μικροπεριβάλλον, μία δομή που ευνοεί την καρκινική ανάπτυξη (de Visser και Joyce 2023).

Ανάμεσα στα κύτταρα του ανοσοποιητικού τα οποία είναι παρόντα στο καρκινικό μικροπεριβάλλον, στο πλαίσιο αυτής της μελέτης, δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στα Τ λεμφοκύτταρα. Μετά την ωρίμανσή τους στον θύμο αδένα, μεταβαίνουν στους δευτερογενείς λεμφαδένες στους οποίους έρχονται σε επαφή με αντιγόνα, τα οποία παράγονται από δενδριτικά και άλλα αντιγονοπαρουσιαστικά κύτταρα (Cano και Lopera 2013; Ahmed et al. 2022). Κατά συνέπεια, ενεργοποιούνται και διαφοροποιούνται σε κυτταροτοξικά, βοηθητικά και ρυθμιστικά Τ λεμφοκύτταρα (Chen et al. 2003; Cano και Lopera 2013). Αφού

ενεργοποιηθούν, τα Τ κύτταρα εισέρχονται στο κυκλοφορικό σύστημα και αποκτούν πρόσβαση στο καρκινικό μικροπεριβάλλον μέσω εξαγγείωσης. Στο καρκινικό μικροπεριβάλλον υπάρχει μεγάλος αριθμός κυτοκινών, οι οποίες επηρεάζουν την δράση των Τ λεμφοκυττάρων. Παρακάτω, περιγράφονται οι συνθήκες που επικρατούν στο καρκινικό μικροπεριβάλλον, δίνοντας έμφαση στις κυτοκίνες που, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, θεωρούνται οι πιο σημαντικές.

Το CXCL11 είναι μία κυτοκίνη με κρίσιμο ρόλο στο καρκινικό μικροπεριβάλλον. Παράγεται από καρκινικά κύτταρα και προσδένεται στον υποδοχέα CXCR3 που εκφράζεται στην επιφάνεια καρκινικών και Τ κυττάρων (Puchert et al. 2020; Wang et al. 2024). Σε αυτή την κυτοκίνη οφείλεται τόσο η προσανατολισμένη κίνηση των Τ λεμφοκυττάρων στο πεδίο της φλεγμονής, όσο και η μετάσταση των καρκινικών κυττάρων, μέσω χημειοταξίας (Martínez και Moon 2019; Wang et al. 2024). Μόλις αποκτήσουν πρόσβαση στο καρκινικό μικροπεριβάλλον, τα Τ λεμφοκύτταρα βρίσκονται αντιμέτωπα με αρκετές προκλήσεις, οι περισσότερες από τις οποίες προκαλούνται από τον μεταμορφωτικό αυξητικό παράγοντα β (TGF-β). Ο TGF-β θεωρείται η πιο κρίσιμη ανοσοκατασταλτική κυτοκίνη στο καρκινικό μικροπεριβάλλον (Chen et al. 2003; Thomas και Massagué 2005). Εκκρίνεται από καρκινικά και ρυθμιστικά Τ κύτταρα και προσδένεται στον υποδοχέα TGF-βR, ο οποίος εκφράζεται στην επιφάνεια των Τ λεμφοκυττάρων, ενεργοποιώντας με αυτό τον τρόπο ποικίλους ανοσοκατασταλτικούς μηχανισμούς. Συγκεκριμένα, μέσα από την καταστολή της μεταγραφής γονιδίων κυτταροτοξικών πρωτεϊνών και τον περιορισμό αναβολικών διεργασιών, περιορίζεται η δράση των κυτταροτοξικών Τ κυττάρων και προκαλείται η εξάντλησή τους (Thomas και Massagué 2005; Sarah et al. 2021; Ma et al. 2024). Τέλος, ο αγγειακός ενδοθηλιακός αυξητικός παράγοντας (VEGF) διεγείρει την αγγειογένεση σε υποξικές συνθήκες. Τέτοιες συνθήκες συναντώνται συχνά στο καρκινικό μικροπεριβάλλον, λόγω της ταχείας αναπαραγωγής των καρκινικών κυττάρων η οποία οδηγεί σε υπερβολική αύξηση πίεσης και ρήξη των αιμοφόρων αγγείων (Shi et al. 2025). Με αυτό τον τρόπο, αποκτούν πρόσβαση σε θρεπτικά συστατικά και απομακρυσμένες περιοχές από τα αιμοφόρα αγγεία.

Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης, διαμορφώνεται ένα δι-διάστατο μοντέλο μερικών διαφορικών εξισώσεων, με στόχο την μελέτη της δυναμικής των Τ λεμφοκυττάρων σε καρκινικό μικροπεριβάλλον, για την περίπτωση καρκινικών όγκων με αγγειακό σύστημα. Ως αφετηρία για την εφαρμογή του μοντέλου χρησιμοποιείται ένας ιστός στον οποίο τοποθετείται μία εστία καρκινικών κυττάρων. Το μοντέλο αποτελείται από επτά μη αναμείξιμες κυτταρικές φάσεις και τέσσερα διαλυτά χημικά συστατικά. Συγκεκριμένα, ο ιστός αποτελείται από υγιή κύτταρα, καρκινικά κύτταρα, αιμοφόρα αγγεία, μεσοκυττάριο υγρό και τρεις υποπληθυσμούς Τ λεμφοκυττάρων – κυτταροτοξικά, βοηθητικά και ρυθμιστικά. Τα χημικά συστατικά του μοντέλου είναι τα: οξυγόνο, VEGF, TGF-β και CXCL11. Το καρκινικό μικροπεριβάλλον προσεγγίζεται ως ένα κλασικό χημικό σύστημα, στο οποίο τα βιολογικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα προσεγγίζονται ως χημικές αντιδράσεις. Η κίνηση των κυτταρικών φάσεων πραγματοποιείται μέσω των μηχανισμών μεταγωγής και χημειοταξίας, ενώ αυτή των χημικών συστατικών επιτυγχάνεται μέσω διάχυσης. Επίσης, θεωρείται ότι το σύστημα συμπεριφέρεται ως ένα πολυφασικό, ιξώδες ρευστό. Τέλος, επισημαίνεται ότι η διαμόρφωση του μοντέλου βασίζεται στις μελέτες των Hubbard και Byrne (2025) και των Lampropoulos et al. (2025).

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ, ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το υπολογιστικό μοντέλο απαρτίζεται από ένα σύστημα μερικών διαφορικών εξισώσεων σε δύο χωρικές διαστάσεις. Το σύστημα αποτελείται από επτά μη αναμείξιμες κυτταρικές φάσεις και τέσσερα διαλυτά χημικά συστατικά. Στις κυτταρικές φάσεις περιλαμβάνονται υγιή κύτταρα, καρκινικά κύτταρα, αιμοφόρα αγγεία, μεσοκυττάριο υγρό, καθώς και κυτταροτοξικά, βοηθητικά και ρυθμιστικά Τ λεμφοκύτταρα. Κάθε κυτταρική φάση χαρακτηρίζεται από την αδιάστατη συγκέντρωσή της, $\boldsymbol{\theta_i}$, ένα διάνυσμα ταχύτητας, $\vec{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{i}} = (\boldsymbol{u_i}, \boldsymbol{v_i})$, και την πίεση, $\boldsymbol{p_i}$, όπου $\boldsymbol{i} = \boldsymbol{h}, \boldsymbol{c}, \boldsymbol{v}, \boldsymbol{int}, \boldsymbol{cyt}, \boldsymbol{help}$ και $\boldsymbol{reg}$, κατά αντιστοιχία με την σειρά που

αναφέρονται οι κυτταρικές φάσεις παραπάνω. Στα χημικά συστατικά περιλαμβάνονται το οξυγόνο, ως το μοναδικό θρεπτικό συστατικό του μοντέλου, και τα VEGF, TGF-β και CXCL11. Κάθε χημικό συστατικό χαρακτηρίζεται από μία συγκέντρωση, $\mathcal{J}$, όπου $\mathcal{J} = \boldsymbol{s}$, $\boldsymbol{g}$, $\boldsymbol{f}$ και $\boldsymbol{b}$, κατά αντιστοιχία με την σειρά που αναφέρονται τα χημικά συστατικά παραπάνω. Διατυπώνονται τα ισοζύγια μάζας των κυτταρικών φάσεων και των χημικών συστατικών για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων $\boldsymbol{\theta_i}$ και $\mathcal{J}$. Επιπλέον, εκφράζονται τα ισοζύγια ορμής των κυτταρικών φάσεων για τον υπολογισμό των ταχυτήτων $\vec{\boldsymbol{u}}_{\boldsymbol{i}}$ και χρησιμοποιούνται καταστατικές εξισώσεις για την εύρεση των πιέσεων $\boldsymbol{p_i}$.
Η γενική μορφή των ισοζυγίων μάζας των κυτταρικών φάσεων είναι η:

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial \mathrm{t}} + \nabla \cdot (\vec{u}_i \theta_i) + \chi_{\mathcal{J}} \nabla \cdot (\theta_i \nabla \mathcal{J}) = q_i. \quad (\mathbf{1})$$

Ο πρώτος όρος στο αριστερό μέλος της $(\mathbf{1})$ εκφράζει την χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της κυτταρικής φάσης $\boldsymbol{i}$. Ο δεύτερος και ο τρίτος όρος εκφράζουν την κίνηση της κυτταρικής φάσης $\boldsymbol{i}$ μέσω μεταγωγής και χημειοταξίας, αντίστοιχα. Ειδικότερα, στην περίπτωση της χημειοταξίας, πραγματοποιείται η προσανατολισμένη κίνηση της κυτταρικής φάσης $\boldsymbol{i}$ προς την βαθμίδα συγκέντρωσης του χημικού συστατικού $\mathcal{J}$. Στο παρόν μοντέλο λαμβάνεται υπ' όψιν η χημειοταξία των αιμοφόρων αγγείων προς την βαθμίδα συγκέντρωσης του VEGF και η χημειοταξία των καρκινικών και των Τ κυττάρων προς την βαθμίδα συγκέντρωσης του CXCL11. Τέλος, στους όρους πηγής $\boldsymbol{q_i}$, περιλαμβάνεται το σύνολο των βιολογικών φαινομένων που πραγματοποιούνται στην κυτταρική φάση $\boldsymbol{i}$ (π.χ. θάνατος λόγω απόπτωσης). Παρακάτω, διατυπώνονται οι όροι πηγής, για κάθε φάση, και εξηγούνται τα βιολογικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα.

$$q_h = \theta_h \theta_{int} \frac{s}{K_s + s} - k_{d,h} \theta_h \frac{K_{s_1} + s}{K_{s_2} + s}. \quad (\mathbf{2})$$

Ο πρώτος όρος της $(\mathbf{2})$ περιγράφει τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό των υγιών κυττάρων, ενώ ο δεύτερος τον θάνατό τους λόγω απόπτωσης και έλλειψης οξυγόνου (s).

$$q_c = k_{m,c} \theta_c \theta_{int} \frac{s}{K_s + s} - k_{d,c} \theta_c \frac{K_{s_1} + s}{K_{s_2} + s} - k_{c,cyt} \theta_c \theta_{cyt} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{f}{K_{f,b}}\right)}. \quad (\mathbf{3})$$

Όσον αφορά τα καρκινικά κύτταρα, οι πρώτοι δύο όροι της $(\mathbf{3})$ ακολουθούν παρόμοια λογική με αυτή που χρησιμοποιείται στα υγιή κύτταρα. Ο τρίτος όρος εκφράζει τον θάνατο των καρκινικών κυττάρων, εξαιτίας της αλληλεπίδρασής τους με τα κυτταροτοξικά Τ κύτταρα ($\boldsymbol{\theta_{cyt}}$). Η δράση των κυτταροτοξικών Τ κυττάρων παρεμποδίζεται από το TGF-β ($\boldsymbol{f}$).

$$q_v = k_{ang} \theta_v \theta_{int} g - k_{occ} \theta_v \mathcal{H}(p_{cell} - p_{crit}, h). \quad (\mathbf{4})$$

Ο πρώτος όρος της $(\mathbf{4})$ μοντελοποιεί το φαινόμενο της αγγειογένεσης, ενώ ο δεύτερος όρος τη ρήξη των αιμοφόρων αγγείων. Τα αιμοφόρα αγγεία σπάνε όταν η πίεση, $\boldsymbol{p_{cell}}$, που ασκείται από τους κυτταρικούς πληθυσμούς υπερβαίνει μία κρίσιμη τιμή, $\boldsymbol{p_{crit}}$. Η συνάρτηση $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ είναι μία συνεχής συνάρτηση η οποία αποτελεί προσέγγιση της συνάρτησης Heaviside.

$$\boldsymbol{q_{cyt} = k_{ext,eff} \theta_v b \left(1 + k_{rec} \theta_{help}\right) - k_{d,eff} \theta_{cyt} - k_{t,cyt} \theta_{cyt} f}. \quad (\mathbf{5})$$

Ο πρώτος όρος της $(\mathbf{5})$ εκφράζει την εξαγγείωση των κυτταροτοξικών Τ κυττάρων, η οποία καθοδηγείται από το CXCL11 ($\boldsymbol{b}$) και ενισχύεται από τα βοηθητικά Τ κύτταρα ($\boldsymbol{\theta_{help}}$). Ο δεύτερος όρος περιγράφει τον θάνατο των κυτταροτοξικών Τ κυττάρων, λόγω απόπτωσης, ενώ ο τρίτος όρος μοντελοποιεί την εξάντλησή τους από το TGF-β ($\boldsymbol{f}$). Με παρόμοιο τρόπο μοντελοποιούνται τα βιολογικά φαινόμενα των βοηθητικών και τον ρυθμιστικών Τ κυττάρων. Σε κάθε περίπτωση, επισημαίνονται οποιεσδήποτε, τυχόν, διαφορές.

$$\boldsymbol{q_{help} = k_{ext,eff}\theta_v b - k_{d,eff}\theta_{help} - k_{t,help}\theta_{help} f}. \quad (\mathbf{6})$$

Ο τρίτος όρος της $(\mathbf{6})$ εκφράζει την μετατροπή των βοηθητικών Τ κυττάρων σε ρυθμιστικά, λόγω της επίδρασης του TGF-β.

$$q_{reg} = k_{ext,eff}\theta_v b \ + k_{t,help}\theta_{help} f - k_{d,eff}\theta_{reg}. \quad (\mathbf{7})$$

Το μεσοκυττάριο υγρό λειτουργεί ως συμπληρωματική φάση, η οποία εμπλουτίζεται ή εξαντλείται λόγω του θανάτου ή του πολλαπλασιασμού, αντίστοιχα, των υπόλοιπων κυτταρικών φάσεων. Ως αποτέλεσμα λαμβάνει την εξής μορφή:

$$q_{int} = -q_h - q_c - q_v - \overline{q_{cyt}} - \overline{q_{help}} - \overline{q_{reg}}. \quad (\mathbf{8})$$

Σημειώνεται ότι τα $\boldsymbol{\overline{q_{cyt}}}$, $\boldsymbol{\overline{q_{help}}}$ και $\boldsymbol{\overline{q_{reg}}}$ είναι τροποποιημένοι όροι πηγής. Προκύπτουν από τους όρους πηγής $\boldsymbol{q_{cyt}}$, $\boldsymbol{q_{help}}$ και $\boldsymbol{q_{reg}}$ από τους οποίους έχουν αφαιρεθεί οι όροι εξαγγείωσης των Τ κυττάρων. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται η διατήρηση της συνολικής μάζας του συστήματος.

Παρακάτω, διατυπώνεται το ισοζύγιο ορμής για την κυτταρική φάση $\boldsymbol{i}$:

$$-\Lambda\theta_i\nabla p_i + \sum_{j,j\neq i} d_{i,j}\theta_i\theta_j(\vec{u}_j - \vec{u}_i) + \nabla\cdot\left(\theta_i\mu_i\cdot\left[(\nabla\vec{u}_i + (\nabla\vec{u}_i)^T) - \frac{2}{3}(\nabla\cdot\vec{u}_i)I\right]\right) = 0. \quad (\mathbf{9})$$

Η γενική μορφή των ισοζυγίων μάζας των χημικών συστατικών είναι η:

$$D_{\mathcal{J}}\nabla^2\mathcal{J} + q_{\mathcal{J}} = 0. \quad (\mathbf{10})$$

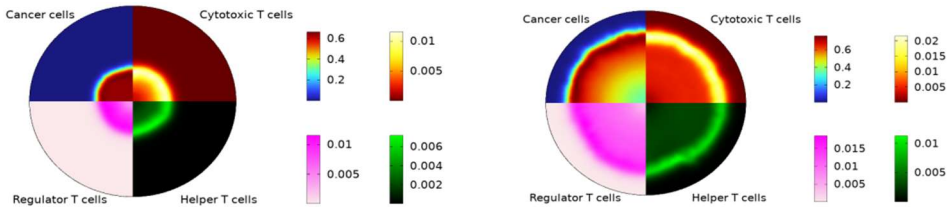
Ο πρώτος όρος της $(\mathbf{10})$ εκφράζει την μεταφορά του χημικού συστατικού $\boldsymbol{\mathcal{J}}$, μέσω διάχυσης, ενώ ο όρος πηγής $\boldsymbol{q_{\mathcal{J}}}$ περιλαμβάνει ένα σύνολο βιολογικών φαινομένων που σχετίζονται με αυτό. Για παράδειγμα, ο όρος πηγής $\boldsymbol{q_s}$ για το οξυγόνο αποτελείται από έναν όρο τροφοδοσίας οξυγόνου στον ιστό από το αγγειακό σύστημα και έναν όρο που εκφράζει την κατανάλωσή του από υγιή και καρκινικά κύτταρα. Όσον αφορά τα υπόλοιπα χημικά συστατικά, ο όρος πηγής $\boldsymbol{q_{\mathcal{J}}}$ μοντελοποιεί φαινόμενα που οδηγούν στην έκκρισή τους από ορισμένες κυτταρικές φάσεις και την κατανάλωσή τους στον ιστό. Η πλήρης περιγραφή των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο δίνεται στον Πίνακα 1.

Το μοντέλο επιλύεται αριθμητικά με την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων στο λογισμικό Comsol Multiphysics. Παράγεται μη δομημένο πλέγμα 20.000 στοιχείων και 950.000 βαθμών ελευθερίας με την μέθοδο τριγωνοποίησης Delaunay. Στο Σχήμα 1 απεικονίζονται στιγμιότυπα των κατανομών των συγκεντρώσεων των καρκινικών κυττάρων, των Τ λεμφοκυττάρων και των χημικών συστατικών σε κυκλική επιφάνεια που μοντελοποιεί τον ιστό στον οποίο αναπτύσσεται ο όγκος. Στο Σχήμα 2 απεικονίζονται στιγμιότυπα κατανομών των χημικών συστατικών του μοντέλου και χαράσσεται ο γεωμετρικός τόπος των σημείων στα οποία ικανοποιείται η σχέση $\boldsymbol{\theta_c = 0,01}$ ($\boldsymbol{\theta_c}$: συγκέντρωση καρκινικών κυττάρων), ώστε να

απεικονίζεται η κατανομή των συγκεντρώσεών τους σε σχέση με το μέτωπο ανάπτυξης του καρκινικού όγκου.

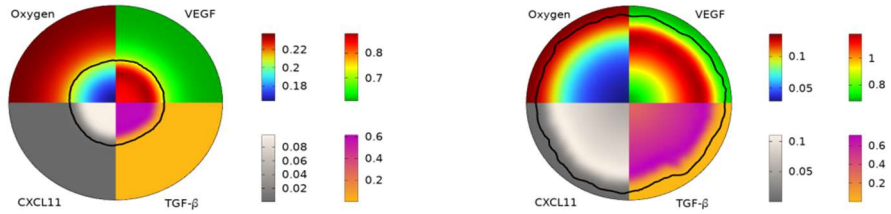
Πίνακας 1: Περιγραφή των παραμέτρων του μοντέλου

Παράμετρος	**Περιγραφή**	**Παράμετρος**	**Περιγραφή**
$k_{d,h}$	Ειδικός ρυθμός θανάτου υγιών κυττάρων	$k_{d,b}$	Ειδικός ρυθμός φθοράς CXCL11
$k_{m,c}$	Ειδικός ρυθμός πολλαπλασιασμού καρκινικών κυττάρων	K_s	Σταθερά κορεσμού κυτταρικού πολλαπλασιασμού
$k_{d,c}$	Ειδικός ρυθμός θανάτου καρκινικών κυττάρων	K_{s_1}	Παράμετρος ρύθμισης κυτταρικού θανάτου
k_{ang}	Ειδικός ρυθμός αγγειογένεσης	K_{s_2}	Παράμετρος ρύθμισης κυτταρικού θανάτου
k_{occ}	Εδικός ρυθμός ρήξης αιμοφόρων αγγείων	s_a	Βέλτιστη συγκέντρωση οξυγόνου για την μεγιστοποίηση έκκρισης VEGF
$k_{c,cyt}$	Ειδικός ρυθμός εξόντωσης καρκινικών κυττάρων από κυτταροτοξικά Τ κύτταρα	$K_{f,b}$	Σταθερά παρεμπόδισης για την δράση κυτταροτοξικών Τ κυττάρων
$k_{ext,eff}$	Ειδικός ρυθμός εξαγγείωσης Τ κυττάρων	p_{crit}	Κρίσιμη πίεση για την ρήξη αγγείων
k_{rec}	Σταθερά ενίσχυσης της εξαγγείωσης κυτταροτοξικών από βοηθητικά Τ κύτταρα	h	Παράμετρος εξομάλυνσης της συνάρτησης Heaviside
$k_{d,eff}$	Ειδικός ρυθμός θανάτου Τ κυττάρων	μ_i	Δυναμικό ιξώδες
$k_{t,cyt}$	Ειδικός ρυθμός εξάντλησης κυτταροτοξικών Τ κυττάρων	$d_{i,j}$	Συντελεστής τριβής μεταξύ φάσεων
$k_{t,help}$	Ειδικός ρυθμός μετατροπής βοηθητικών σε ρυθμιστικά Τ κύτταρα	Λ	Συντελεστής τάσης
$k_{sm,h}$	Ειδικός ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου από υγιή κύτταρα	D_s	Συντελεστής διάχυσης οξυγόνου
$k_{sm,c}$	Ειδικός ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου από καρκινικά κύτταρα	D_g	Συντελεστής διάχυσης VEGF
$k_{p,g}$	Ειδικός ρυθμός παραγωγής VEGF	D_f	Συντελεστής διάχυσης TGF-β
$k_{d,g}$	Ειδικός ρυθμός φθοράς VEGF	D_b	Συντελεστής διάχυσης CXCL11
$k_{p,f}$	Ειδικός ρυθμός παραγωγής TGF-β	χ_g	Χημειοτακτικός συντελεστής VEGF
$k_{d,f}$	Ειδικός ρυθμός φθοράς TGF-β	χ_b	Χημειοτακτικός συντελεστής CXCL11
$k_{p,b}$	Ειδικός ρυθμός παραγωγής CXCL11	-	-



(α) **(β)**

Σχήμα 1: Κατανομή των συγκεντρώσεων των καρκινικών κυττάρων και των Τ λεμφοκυττάρων σε αδιάστατο χρόνο **(α)** $\boldsymbol{t = 70}$ και **(β)** $\boldsymbol{t = 130}$



(α) **(β)**

Σχήμα 2: Κατανομή των συγκεντρώσεων των χημικών συστατικών σε αδιάστατο χρόνο **(α)** $\boldsymbol{t = 70}$ και **(β)** $\boldsymbol{t = 130}$

Η ανάπτυξη του καρκινικού όγκου, όπως προβλέπεται από το μοντέλο, εμφανίζει αρκετά χαρακτηριστικά τα οποία συμφωνούν με την βιβλιογραφία. Στο Σχήμα 1β παρατηρείται ο σχηματισμός του νεκρωτικού πυρήνα, ο οποίος χαρακτηρίζεται από συνθήκες υποξίας (Bayona et al. 2026). Η εμφάνισή του οφείλεται στην ταχεία κατανάλωση θρεπτικών συστατικών και στον ανεξέλεγκτο πολλαπλασιασμό των καρκινικών κυττάρων, ο οποίος οδηγεί στην υπέρμετρη αύξηση της πίεσης και, τελικά, στην ρήξη των αιμοφόρων αγγείων (de Visser και Joyce 2023; Bayona et al. 2026). Σε τέτοιες περιοχές, η παρουσία θρεπτικών συστατικών είναι περιορισμένη, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η επιβίωση των κυττάρων. Επιπλέον, σε συνθήκες υποξίας αυξάνεται η έκκριση του VEGF, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2, με αποτέλεσμα να διεγείρεται η αγγειογένεση (Shi et al. 2025). Βέβαια, τα αιμοφόρα αγγεία που παράγονται χαρακτηρίζονται από χαμηλή δομική ακεραιότητα και υψηλό δαιδαλώδες, δυσκολεύοντας με αυτό τον τρόπο την πρόσβαση των Τ λεμφοκυττάρων στο καρκινικό μικροπεριβάλλον (de Visser και Joyce 2023; Bayona et al. 2026). Αυτό το φαινόμενο αποτυπώνεται από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι τα κυτταροτοξικά και τα βοηθητικά Τ λεμφοκύτταρα είναι, σε μεγάλο βαθμό, αποκλεισμένα από το εσωτερικό του καρκινικού όγκου. Αντίθετα, τα ρυθμιστικά Τ κύτταρα εμφανίζουν υψηλή παρουσία στο καρκινικό μικροπεριβάλλον, αναλαμβάνοντας ανοσοκατασταλτικό ρόλο, μέσω της παραγωγής TGF-β (Liyanage et al. 2002; Thomas και Massagué 2005).

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το μοντέλο που διαμορφώνεται στην παρούσα εργασία αναπαράγει αρκετά από τα χαρακτηριστικά που εκδηλώνουν οι καρκινικοί όγκοι με αγγειακό σύστημα, όπως αυτά περιγράφονται στη σχετική βιβλιογραφία. Επιπλέον, αποδίδει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αλληλεπιδράσεων των Τ λεμφοκυττάρων με τον καρκινικό όγκο, καθώς και αυτά της δυναμικής τους στο καρκινικό μικροπεριβάλλον. Επομένως, κρίνεται κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως αφετηρία για την δοκιμή και βελτιστοποίηση ανοσοθεραπειών.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Hubbard, M.E., & Byrne, H.M. (2013). *J. Theor. Biol.* 316: 70-89.

Lampropoulos, I. et al. (2025). *Bull. Math. Biol.* 87 (7): 92.

Ahmed, H. et al. (2022). *Cancer Path. Ther.* 1 (02): 116-126.

Bajaj, J., Diaz, E., & Reya, T. (2019). *J. Cell. Biol*. 219 (1): e201911053.

de Visser, K., Joyce, J. (2023). *Cancer Cell* 41 (3): 374-403.

Cano, R.L.E., Lopera, H.D.E. (2013). Introduction to T and B lymphocytes, *Autoimmunity: From Bench to Bedside*. El Rosario University Press.

Chen, W. et al. (2003). *J Exp. Med*. 198(12): 1875-1886.

Thomas, D.A., Massagué, J. (2005). *Cancer cell* 8(5) 369-380.

Wang, J. et al. (2024). *Cancer Control* 31.

Puchert, M. et al. (2020). *Cytokine* 125: 154809.

Martínez, M., Moon, E.K. (2019). *Front. Immunol.* 10:128.

Ma, R., Sun, J.H., & Wang, Y.Y. (2024). Clin. Exp. Med. 24 (1): 128.

Shi, Z. et al. (2025). *Cytokine* 189: 156908.

Bayona, C., Ranđelović, T., Ochoa, I. (2026). *Cancer Letters* 639: 218216.

Liyanage, U.K. et al. (2002). *J. Immunol.* 169 (5): 2756-2761.

The self-diffusion coefficient of atmospheric organic aerosol components: A molecular dynamics simulation study

Π. Σιαχούλη,[1,2] Β.Γ Μαυραντζάς[1,2,3] and Σ.Ν. Πανδής[1,2]

[1] Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα GR 26504, Ελλάδα
[2] Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, ITE/IEXMH, Πλατάνι, Πάτρα GR 26504, Ελλάδα
[3] Department of Mechanical and Process Engineering, ETH Zürich, Zurich CH 8092, Switzerland
Corresponding author email: nota.siachouli@hotmail.com

Λέξεις κλειδιά: *προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, συντελεστής αυτοδιάχυσης; ατμοσφαιρικές οργανικές ενώσεις; ατμοσφαιρικά αεροζόλ.*

Εισαγωγή

Τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα επηρεάζουν το κλίμα, την ποιότητα του αέρα και την ανθρώπινη υγεία μέσω των επιδράσεών τους στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη, τον σχηματισμό νεφών και την ετερογενή χημεία, αλλά και άλλων σημαντικών μηχανισμών. Οι οργανικές ενώσεις αποτελούν σημαντικό μέρος των αεροζόλ και έχουν κεντρικό ρόλο στον καθορισμό των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων (Rothfuss et al., 2017). Η θερμοδυναμική φάση των οργανικών αερολυμάτων μπορεί να μεταβάλλεται από υγρή σε ημιστερεά ή ακόμη και υαλώδη, γεγονός που οδηγεί σε σημαντικές διαφοροποιήσεις της μοριακής κινητικότητας. Η μεταβολή αυτή επηρεάζει άμεσα διεργασίες όπως η ισορροπία αερίου–σωματιδιακής φάσης, η πρόσληψη νερού, η οξείδωση και ο χρόνος ζωής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Στην παρούσα εργασία αξιοποιήθηκαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (ΜΔ) ατομιστικής λεπτομέρειας για την πρόβλεψη των συντελεστών αυτοδιάχυσης ενός σημαντικού αριθμού οργανικών ενώσεων ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος. Οι προσομοιώσεις ΜΔ υπερβαίνουν πειραματικές δυσκολίες που σχετίζονται με τη σύνθεση, τον καθαρισμό και τον χαρακτηρισμό πολύπλοκων οργανικών μορίων, ενώ παράλληλα παρέχουν μοριακού επιπέδου κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν τη σχέση μεταξύ ατομιστικών αλληλεπιδράσεων, μορφολογίας και δυναμικής. Η προσέγγιση αυτή επιτρέπει τη συσχέτιση της μοριακής κινητικότητας με δομικά χαρακτηριστικά, όπως ο τύπος, ο αριθμός και η συνύπαρξη λειτουργικών ομάδων.

Υλικά και μέθοδοι

Οι προσομοιώσεις ΜΔ πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό GROMACS, με τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις να περιγράφονται μέσω του OPLS-AA πεδίου δυνάμεων, χρησιμοποιώντας εξατομικευμένα φορτία LBCC. Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης D υπολογίστηκε απ' ευθείας στη θερμοκρασία T = 298 K για τις ενώσεις με σημείο τήξεως χαμηλότερο αυτής. Για συστήματα με υψηλότερο σημείο τήξης πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ακολούθησε προσαρμογή των αποτελεσμάτων σε κάποιο θεωρητικό μοντέλο όπως η συμπεριφορά Arrhenius. Όπου η θερμοκρασιακή εξάρτηση του D παρουσίασε σαφή απόκλιση από τη συμπεριφορά Arrhenius, εφαρμόστηκε προεκβολή μέσω της εξίσωσης Williams–Landel–Ferry για την εκτίμηση της τιμής του D στους 298 K. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις δεν πραγματοποιήθηκε προεκβολή και οι τιμές αναφέρονται μόνο στις (υψηλές) θερμοκρασίες προσομοίωσης.

Εξετάστηκαν συνολικά 25 οργανικές ενώσεις και προσδιορίστηκε ο συντελεστής αυτοδιάχυσης D μέσω της παραπάνω μεθοδολογίας. Οι ενώσεις που μελετήθηκαν καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα χημικών δομών και λειτουργικών ομάδων, όπως απλές γραμμικές κετόνες, αλκοόλες και μονο-καρβοξυλικά οξέα διαφορετικού μήκους ανθρακικής αλυσίδας, αλλά και δι- και τρι-καρβοξυλικά οξέα, καθώς και πολυ-λειτουργικές ενώσεις που περιέχουν συνδυασμό καρβονυλικών, υδροξυλικών και καρβοξυλικών ομάδων. Η χημική αυτή ποικιλία επιτρέπει τη συστηματική διερεύνηση της επίδρασης του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας, του μοριακού βάρους, του τύπου και του αριθμού των λειτουργικών ομάδων στη διαχυτική συμπεριφορά οργανικών ενώσεων ατμοσφαιρικής σημασίας.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Για τις ενώσεις που παραμένουν υγρές στους 298 K, οι απ' ευθείας προσομοιώσεις ΜΔ επέτρεψαν μια μηχανιστική κατανόηση του τρόπου με τον οποίο οι λειτουργικές ομάδες, το μοριακό μέγεθος και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν τη διαχυτότητα. Για τις μονο-λειτουργικές ενώσεις προέκυψε μια σαφής ιεραρχία: οι κετόνες παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη κινητικότητα, και ακολουθούν οι αλκοόλες και μετά τα καρβοξυλικά οξέα, γεγονός που αντανακλά την αυξανόμενη ισχύ των δεσμών υδρογόνου και της πολικότητας. Η τάση αυτή συμφωνεί με αντίστοιχες παρατηρήσεις για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Siachouli et al., 2025). Οι πολυ-λειτουργικές ενώσεις εμφανίζουν ακόμη μεγαλύτερο περιορισμό στην κινητικότητα, με τον συνδυασμό υδροξυλομάδων και καρβοξυλομάδων να οδηγεί στις χαμηλότερες τιμές διαχυτότητας. Ενώ το μοριακό βάρος αποδίδει ικανοποιητικά τις γενικές τάσεις για τις μονο-λειτουργικές ενώσεις, η ερμηνευτική του ισχύς μειώνεται σημαντικά για τις πολυ-λειτουργικές, όπου κυρίαρχο ρόλο διαμορφώνουν το τοπικό packing, η πυκνότητα, τα δίκτυα δεσμών υδρογόνου και η χωρική διάταξη των πολικών ομάδων.

Για τις ενώσεις με υψηλό σημείο τήξεως, η σύγκριση των συντελεστών αυτοδιάχυσης στους 420 K επιτρέπει μια συνεπή αξιολόγηση των δι-/τρι-καρβοξυλικών οξέων, καθώς όλες οι ενώσεις προσομοιώθηκαν απ' ευθείας στη θερμοκρασία αυτή. Γενικά, οι συντελεστές αυτοδιάχυσης μειώνονται όσο αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και ο αριθμός των καρβοξυλομάδων. Το μοριακό βάρος παρουσιάζει μόνο ασθενή συσχέτιση με τον συντελεστή αυτοδιάχυσης D στους 420 K (R^2 = 0.19), καθώς για τις ενώσεις με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες φαίνεται να κυριαρχούν άλλοι παράγοντες. Στη θερμοκρασία αυτή, η κινητικότητα καθορίζεται κυρίως από την πυκνότητα, το molecular packing και την ισχύ των δικτύων δεσμών υδρογόνου. Ως αποτέλεσμα, ενώσεις με υψηλή πυκνότητα και ανεπτυγμένα δίκτυα δεσμών υδρογόνου εμφανίζουν παρόμοια—και γενικά χαμηλή—διαχυτότητα, ακόμη κι όταν διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος. Συνεπώς, η χωρική διάταξη και η εγγύτητα των πολικών ομάδων επηρεάζουν πολύ ισχυρότερα τη διαχυτότητα από το ίδιο το μοριακό βάρος.

Συμπεράσματα

Η μελέτη των 25 οργανικών ενώσεων κατέδειξε ότι ο D καθορίζεται πρωτίστως από το είδος και τη χωρική οργάνωση των πολικών λειτουργικών ομάδων, ενώ το μοριακό βάρος και το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας διαδραματίζουν δευτερεύοντα ρόλο. Στις μονο-λειτουργικές ενώσεις προκύπτει σαφής ιεραρχία κινητικότητας (-CO > -OH > -COOH), η οποία αντανακλά την αυξανόμενη ένταση και έκταση των δεσμών υδρογόνου, ενώ οι πολυ-λειτουργικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από ακόμη μεγαλύτερο περιορισμό κινητικότητας, ιδίως όταν οι πολικές ομάδες βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός πυκνών δικτύων δεσμών υδρογόνου. Η ανάλυση σε υψηλές θερμοκρασίες κατέδειξε επιπλέον ότι η κινητικότητα επηρεάζεται σημαντικά από την πυκνότητα, το τοπικό packing και τον βαθμό διαμοριακής συσχέτισης, με αποτέλεσμα μόρια διαφορετικού μεγέθους να εμφανίζουν συγκρίσιμες και γενικά χαμηλές τιμές D όταν χαρακτηρίζονται από παρόμοια ικανότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου. Συνολικά, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η διάχυση δεν μπορεί να προβλεφθεί ικανοποιητικά από γενικές δομικές παραμέτρους, αλλά εξαρτάται καθοριστικά από τη λεπτομερή χωρική διάταξη και κατανομή των πολικών ομάδων και τα δίκτυα αλληλεπιδράσεων που διαμορφώνουν το τοπικό μοριακό περιβάλλον.

Ευχαριστίες: Η παρούσα εργασία χρηματοδοτήθηκε από το ερευνητικό έργο Atmospheric Nanoparticles, Air Quality, and Human Health (NANOSOMs), το οποίο συγχρηματοδοτήθηκε από το Ίδρυμα Σταύρος Νιάρχος (ΙΣΝ) και το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.), στο πλαίσιο της 5ης Προκήρυξης της δράσης «Επιστήμη και Κοινωνία – Πάντα να αριστεύεις – Θεόδωρος Παπαζόγλου» (Αριθμός Έργου: 11504).

Οι συγγραφείς ευχαριστούν το Ελληνικό Δίκτυο Έρευνας και Τεχνολογίας (GRNET) για τη χορήγηση υπολογιστικού χρόνου στην υποδομή υψηλών επιδόσεων ARIS, στο πλαίσιο του έργου GlaSOA IV (pr017037).

Αναφορές

Rothfuss, N.E. and Petters, M.D., 2017. Influence of functional groups on the viscosity of organic aerosol. Environ. Sci. Technol., 51, 271–279.

Siachouli, P., Mavrantzas, V.G. and Pandis, S.N., 2025. Predicting and parameterizing the glass transition temperature of atmospheric organic aerosol components via molecular dynamics simulations. Soft Matter, 21, 3880–3889.

Theoretical and experimental CFD studies for CO_2 capture using amine and deep eutectic systems

K. Achillidis[1], A. Prokopiou[1], N. Atanasova[1], A. Spanou[1], J. Crespo[2], L. A. Neves[2], A. Konstantinou[1*]

[1]*Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, 57 Corner of Athinon and Anexartisias, 3036 Limassol, Cyprus*

[2]*Department of Chemistry, NOVA school of Science and Technology, FCT NOVA, 2829-516 Caparica, Portugal*

*a.konstantinou@cut.ac.cy

Keywords: CFD modelling; CO_2 capture; Amines/DES; experimental validation

Introduction

The reduction of CO_2 emissions remains a major challenge for process design and separation engineering. The need to find and develop new CO_2 technologies is essential. Experimental work integrated with CFD modelling is a new approach to optimize reactor design and reaction conditions [1]. In this study, CFD models were developed for CO_2 removal using various conventional and emerging absorbents such as NaOH, MEA, DEA, ChCl:MEA, ChCl:Urea, ChCl:DEA, ChCl:Gly to advance the CO_2 capture efficiency of DES and compare it with the conventional solvents.

Methods

A theoretical CFD model was developed based on our novel reactor design to study the effect of the parameters that influence CO_2 capture between conventional and unconventional solvents, using COMSOL Multiphysics 6.2. The two-dimensional stationary model was carried out to couple diffusion, mass transfer, reaction kinetics and simulate the flux of CO_2 through the membrane and into the liquid phase.

Results and discussion

Figure 1 indicates the CO_2 removal efficiency of both conventional and unconventional solvents as a function of volumetric gas flow rate. An increase in gas flow rate entails in reduced residence time of CO_2 in the gas phase, thus, a decrease in CO_2 removal ability. Ongoing studies focus on the validation of the modelling results with the experimental data using our experimental setup. Additionally, current work focuses on the optimization of reactor design and reaction conditions.

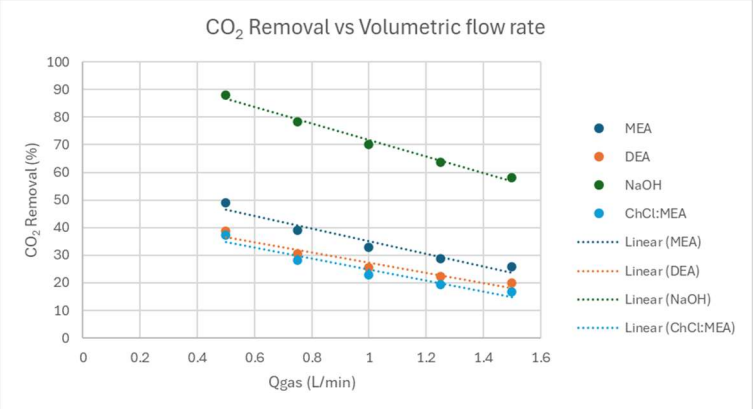


Figure 1. CO_2 removal amount from as a function of volumetric gas flow rate, from theoretical results with Q_{CO2}/Q_{sol} = 96.4 and T = 20°C

References

[1] W. Kong, S. Xie, T.Song, Z.Dong, X.Zhong, L. Liang, W. Li, S. Li, Sep. Purif. Technol. 366 (2025).

Υπολογιστικό πλαίσιο για την μελέτη της χημικής γήρανσης στα πολυμερικά στερεά

K. Steiakakis[1], G.G. Vogiatzis[2], L.C.A. van Breemen[1] and M. Hütter[1]

[1]Department of Mechanical Engineering, Eindhoven University of Technology, P. O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, the Netherlands

[2]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, GR 26504**, Greece**

Corresponding author email: k.steiakakis@tue.nl

Λέξεις κλειδιά: υπολογιστική χημεία; δυναμική δικτύων; αυτοοξείδωση; θερμοχημεία; πολυμερή.

Εισαγωγή

Η πειραματική μελέτη σύνθετων χημικών διεργασιών στη στερεά κατάσταση είναι ιδιαίτερα απαιτητική, ειδικά όταν αυτές προκύπτουν αυθόρμητα από την αργή φυσική γήρανση του στερεού ή προκαλούνται από προσρόφηση μικρών μορίων, π.χ. οξείδωση. Ακόμα και σε περιπτώσεις όπου ο μηχανισμός των επιμέρους αντιδράσεων είναι γνωστός, μπορεί να προκύψουν σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ της θερμοχημείας τους στη βιβλιογραφία, καθώς οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό τους ακολουθούν κανόνες που ισχύουν για ομοιογενή συστήματα, π.χ., στην αέρια ή υγρή φάση, και όχι για την εγγενώς ετερογενή στερεά κατάσταση. Σε αυτή την εργασία, παρουσιάζουμε ένα υπολογιστικό πλαίσιο που επιτρέπει τη διερεύνηση της αργής χημείας σε άμορφα μακρομοριακά στερεά. Το υιοθετούμε για να αξιολογήσουμε τη θερμοχημεία και την κινητική των στοιχειωδών αντιδράσεων που επιτρέπουν την αυτοοξείδωση του υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου, δηλαδή τον σχηματισμό ριζών υπεροξειδίου από την αντίδραση μοριακού οξυγόνου με πολυμερικές ρίζες και τον διαδοχικό σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων με την απαγωγή αλιφατικών υδρογόνων από αυτές.

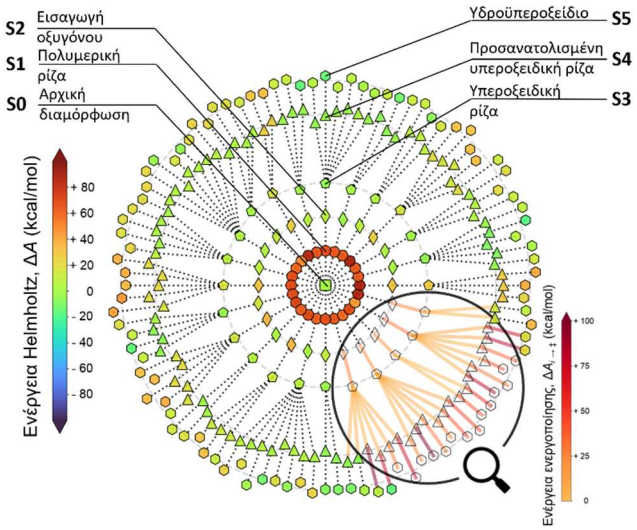
Μέθοδοι

Η προσέγγιση που παρουσιάζουμε βασίζεται στην ιδέα ότι οι επιμέρους αντιδράσεις οποιασδήποτε σύνθετης χημικής διεργασίας μπορούν να περιγράφουν ως διαδοχικές στοιχειώδεις μεταβάσεις ενός ατομιστικού συστήματος μεταξύ τοπικών ελάχιστων στην επιφάνεια της δυναμικής ενέργειας που αντιστοιχούν στις καταστάσεις αντιδρώντων, ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων της χημείας του. Η στοιχειώδης μετάβαση μεταξύ δύο τέτοιων διαδοχικών ελάχιστων χαρακτηρίζεται από το την μεταβατική κατάσταση, η οποία είναι σαγματικό σημείο πρώτης τάξης και εντοπίζεται κατά μήκος του μονοπατιού ελάχιστης ενέργειας που συνδέει τα δύο ελάχιστα στην επιφάνεια ενέργειας. Η ενέργεια Helmholtz των εκατέρωθεν τοπικών ελαχίστων και της μεταβατικής κατάστασης υπολογίζεται (Vogiatzis et al., 2021), και η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ της μεταβατικής κατάστασης και των ελάχιστων ορίζει τα φράγματα ελεύθερης ενέργειας από τα οποία μπορεί να εκτιμηθούν οι σταθερές του ρυθμού των αντίστοιχων μεταβάσεων. Απαιτείται μεγάλης κλίμακας δειγματοληψία αντιδράσεων σε διαμορφώσεις αντιπροσωπευτικές του υπό μελέτη μακρομοριακού στερεού για να επιτραπεί τελικά η περιγραφή των αργά εξελισσόμενων αντιδράσεων στο εγγενές τους περιβάλλον και η μελέτη της επίδρασης των γεωμετρικών και χημικών χαρακτηριστικών του τοπικού περιβάλλοντός στην κινητική τους. Για να καταστεί υπολογιστικά εφικτή η εκτεταμένη διερεύνηση πιθανών μονοπατιών οξείδωσης σε μια διαμόρφωση υαλώδους πολυστυρενίου (M_w = 8.3 kg/mol), ένα πεδίο δυνάμεων (ReaxFF-lg forcefield) παραμετροποιήθηκε επί τη βάσει ατομιστικών υπολογισμών θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (DFT) στη στερεά κατάσταση, ώστε να είναι δυνατή η περιγραφή όχι μόνο της σχετικής ενέργειας των καταστάσεων των αντιδρώντων και προϊόντων των αντιδράσεων, αλλά και ο επιτυχής προσδιορισμός των μονοπατιών ελάχιστης ενέργειας που τις συνδέουν. Αυτό επέτρεψε στο νέο πεδίο δυνάμεων να

περιγράψει το ενεργειακό τοπίο της αυτοοξείδωσης του πολυστυρενίου με ακρίβεια που επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική κατανόηση της θερμοχημείας και της κινητικής των αντιδράσεων οξείδωσης *in situ*.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Το αποτέλεσμα της ευρείας δειγματοληψίας πιθανών μονοπατιών οξείδωσης *in situ* είναι ένα εκτεταμένο δίκτυο καταστάσεων (*Σχήμα 1*) που έχει επισκεφτεί το σύστημα κατά μήκος κάθε πιθανού μονοπατιού έχοντας ως αφετηρία την αρχική διαμόρφωση. Από αυτό το δίκτυο εκτιμούμε την ελεύθερη ενέργεια των



Σχήμα 6. Δίκτυο καταστάσεων που μελετήθηκαν κατά τη διερεύνηση πιθανών μονοπατιών οξείδωσης. Οι καταστάσεις, δηλαδή οι κόμβοι του δικτύου, χρωματίζονται σύμφωνα με την σχετική τους ως προς την αρχική διαμόρφωση ενέργεια Helmholtz στους 300 K. Οι ακμές του δικτύου αντιπροσωπεύουν μεταβάσεις μεταξύ διαδοχικών κόμβων και χαρακτηρίζονται από τις αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης.

στοιχειωδών αντιδράσεων του σχηματισμού ριζών υπεροξειδίου, $\overline{\Delta A}^{300\mathrm{K}}_{\mathrm{S2}\rightarrow\mathrm{S3}}$ = -9.4 kcal/mol, και του σχηματισμού υδροϋπεροξειδίων, $\overline{\Delta A}^{300\mathrm{K}}_{\mathrm{S4}\rightarrow\mathrm{S5}}$= +11.7 kcal/mol στην υαλώδη κατάσταση. Διαπιστώνουμε ότι οι ενέργειες σχηματισμού των υδροϋπεροξειδίων εκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα εμφανίζοντας και αρνητικές τιμές, γεγονός που υποδηλώνει ότι, υπό ορισμένες συνθήκες, ο σχηματισμός υδροϋπεροξειδίων στη στερεά κατάσταση μπορεί να ευνοείται θερμοχημικά, κάτι που αποτελεί σημείο ανοιχτής συζήτησης στη βιβλιογραφία. Επίσης, εξάγονται οι κατανομές σταθερών ταχύτητας για τον σχηματισμό ριζών υπεροξειδίου και υδροϋπεροξειδίων στην υαλώδη κατάσταση. Ο σχηματισμός των υδροϋπεροξειδίων παρουσιάζει συνολικά βραδύτερη κινητική, επιβεβαιώνοντας ότι είναι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της οξείδωσης των πολυμερών. Ωστόσο, οι προκύπτουσες ευρείες κατανομές καταδεικνύουν τη σημαντική επίδραση του ετερογενούς περιβάλλοντος στην κινητική των στοιχειωδών αντιδράσεων. Οι σταθερές της ταχύτητας σχηματισμού των ριζών υπεροξειδίου παρουσιάζουν μία πολυτροπική κατανομή που αποδίδεται σε διακριτές περιπτώσεις. Η απρόσκοπτη γειτνίαση των αντιδρώντων, δηλαδή του μοριακού οξυγόνου και της πολυμερική ρίζας, οδηγεί σε υψηλές σταθερές ταχύτητας αντίδρασης, ενώ οι χαμηλότερες σταθερές ταχύτητας αντίδρασης αποδίδονται στον τοπολογικό περιορισμό τους.

Συμπεράσματα

Συνολικά, αναδεικνύεται η δυνατότητα του υπολογιστικού πλαισίου να αποσαφηνίσει τη σημασία των στοιχειωδών αντιδράσεων πολύπλοκων χημικών διεργασιών και της πειραματικά απρόσιτης κινητικής τους στη στερεά κατάσταση. Η μέθοδος διαθέτει την απαιτούμενη ευαισθησία ώστε να αποτυπώνει το εύρος

της κινητικής των αντιδράσεων βάσει του τοπικού περιβάλλοντος στη στερεά κατάσταση και επιτρέπει τη διάκριση μεταξύ διαφορετικών μηχανισμών που μπορεί να διέπουν την ίδια αντίδραση προσφέροντας έτσι ποιοτική κατανόηση της επίδρασης του τοπικού περιβάλλοντος στη θερμοχημεία και κινητική τους.

Ευχαριστίες: This research forms part of the research program of DPI, project #829t19. This work uses the Dutch national e-infrastructure with the support of the SURF Cooperative using grant no. EINF-4408 and EINF-8068. G.G. Vogiatzis acknowledges financial support through the funding programme “MEDICUS” of the University of Patras.

Αναφορές

Vogiatzis, G.G., van Breemen, L.C. and Hutter, M., 2021. Structural transitions in glassy atactic polystyrene using transition-state theory. *J. Phys. Chem. B*, 125, 7273–7289.

Studying Polymer-Based Nanostructured Materials via Simulations and Machine Learning Methods: From Atoms to Macroscopic Properties

Hilal Reda[1], Vagelis Harmandaris[1,2,3]

[1]Computation-Based Science and Technology Research Center, The Cyprus Institute, Aglantzia 2121, Nicosia, Cyprus

[2]Institute of Applied and Computational Mathematics, Foundation for Research and Technology - Hellas, Heraklion, GR-71110 Crete, Greece

[3]Department of Mathematics and Applied Mathematics, University of Crete, Heraklion GR-71110, Greece

Corresponding author email: n.patsalidis@cyi.ac.cy

keywords: Molecular simulations, polymer nanocomposites, machine learning methods

Introduction

The computational study of complex polymeric materials is a very challenging field, due to the broad spectrum of the underlying length and time scales. To address such challenges hierarchical multi-scale methodologies involving atomistic simulations, coarse-grained models, up to continuum models are used [1-3]. Moreover, recently machine learning (ML) algorithms are used to probe the properties of polymeric materials.

Materials and Methods

Here, we present a hierarchical multi-scale methodology for predicting the macroscopic properties of polymer-based nanostructured systems, which involves atomistic and coarse-grained simulations, as well as homogenization approaches and continuum models. The coarse-grained (CG) models are derived through a "bottom-up" data-driven strategy, using information from the detailed atomistic scale, for the given chemistry. The systematic linking between the atomistic and the chemistry-specific CG scale, allows the study of a broad range of molecular weights, for specific polymers, without any adjustable parameter [1-2]. At the same time, machine learning (ML) algorithms have been developed to re-introduce atomic detail in the CG scale, and thus obtaining atomistic configurations of high molecular weight polymers [2]. The proposed hierarchical computational scheme allows the study of macromolecular systems, of high molecular weight, over a broad range of time scales, from a few fs up to ms and the prediction of their (structural, dynamical, rheological, etc.) properties [3-5]. Figure 1 shows the coupling of different methods and scales.

Results and discussion

The proposed computational methodology is applied to provide a fundamental understanding of the mechanism of mechanical reinforcement in glassy polymer nanocomposites, which is of paramount importance for their tailored design. We present a detailed investigation of the coupling between the density, structure and conformations of polymer chains with respect to their role in mechanical reinforcement [3-4]. We found that the effective mass density and rigidity of the matrix region change with filler volume fraction, while that of the interphase remains constant. The origin of mechanical reinforcement is attributed to the heterogeneous chain conformations in the vicinity of the nanoparticles, which involve a twofold mechanism. In the low-loading regime, the reinforcement comes mainly from a thin, single-molecule, 2D-like layer of adsorbed polymer segments on the nanoparticle, whereas in the high-loading regime, the reinforcement is dominated by the coupling between train and bridge conformations; the latter involves segments connecting neighboring nanoparticles.

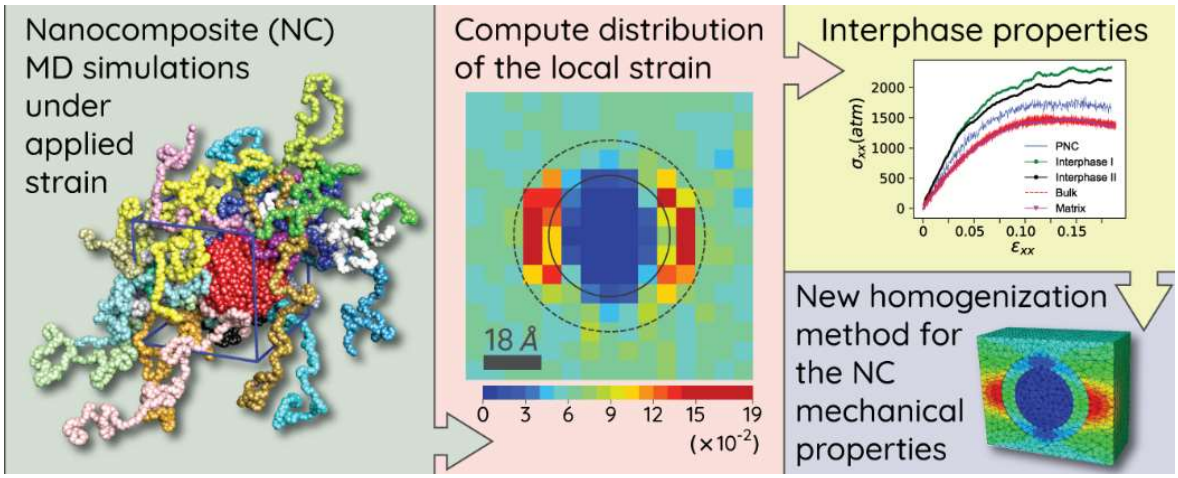


Figure 1: Multi-scale computational scheme for polymer-based nanocomposites: From atomistic to continuum scale via MD simulations and homogenization approaches [3].

Conclusions

The proposed hierarchical computational scheme allows the study of macromolecular systems, of high molecular weight, over a broad range of time scales, from a few fs up to ms., and the prediction of their (structural, dynamical, rheological, etc.) properties.

References

[1] V. Harmandaris, et al. Macromolecules, (2009), 42, 791-802; E. Kalligiannaki, et al. Europ. Phys. J. Special Topics, (2016), 225, 1347–1372.

[2] E. Christofi, et al., "A Physics-informed Deep Learning Approach for Re-introducing Atomic Detail in Coarse-Grained Configurations of Multiple Poly(lactic Acid) Stereoisomers", J. Chem. Inf. & Model., (2024), 64, 1853−1867, https://doi.org/10.1021/acs.jcim.3c01870 ; T. Jin, et al. Soft Materials, (2020), 18:2-3, 348.

[3] H. Reda et al., Nano Letters, (2024), 24, 1, 148, https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.3c03491 (Chosen as back-cover); H. Reda et al., Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. (2022), 395, 114905.

[4] E. Christofi, H. Reda, V. Harmandaris*, "Physics-informed Deep Learning Models for Predicting the Heterogeneous Mechanical Properties of Polymeric Nanostructured Materials", J. Chem. Phys, (2026), asap.

Computational Study of CO_2 capture with Deep Eutectic Solvents in a Tube-in-Tube Teflon AF2400 Membrane Reactor

A. Spanou[1], N. Atanasova[1], K. Achillides[1], A. Prokopiou[1], J. Crespo[2], L. A. Neves[2], A. Constantinou[1]*

[1]Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, Limassol, Cyprus

[2]*LAQV/REQUIMTE, Chemistry Department, NOVA School of Science and Technology, Universidade Nova de Lisboa, Campus da Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal*

Corresponding author email: a.konstantinou@cut.ac.cy

keywords: CO_2 Capture; DES; AF2400; Tube in Tube; Membrane Reactor; CFD.

Introduction

Conventional amine-based solvents like monoethanolamine (MEA) are widely used in industry for post-combustion CO_2 capture, but phase limitations, such as volatility and high regeneration requirements, which Deep Eutectic Solvents (DES) can overcome. This study introduces Choline Chloride (ChCl) based DES as alternative absorbents combined with a tube-in-tube membrane reactor with an AF2400 inner tube, aiming to intensify gas-liquid mass transfer and avoid wetting issues that heavily affect the performance and longevity of membrane systems (Zhang et al., 2022). The objectives of this work are to study the CO_2 potential of different DES compared to amine solutions (i.e. MEA) and optimize and scale-up the process.

Methods

The Absorption model is set up at ambient conditions with a 20/80 vol% CO_2/N_2 post-combustion simulated gas and solvents supplied concurrently in the shell and lumen side respectively. The Computational Fluid Dynamics (CFD) model was developed in COMSOL Multiphysics 6.2. The diffusivity of CO_2 in the AF2400 was calculated following the solution-diffusion mechanism and the absorption of CO_2 in the solvent was simulated using solvent specific absorption reaction kinetics. The following mass balance equation was adapted with appropriate boundary conditions to describe the concentration profiles in each of the gas, liquid and membrane domains (Yang & Jensen, 2013):

$$v_r \frac{\partial C_i}{\partial r} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial Ci}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 Ci}{\partial z^2} \right] + R_i \quad (1)$$

Results and discussion

Selected results from the COMSOL simulations are presented in Figure 1 with the graph showcasing the effect of Gas Inlet Flow Rate on the CO_2 capture efficiency of ChCl:MEA DES and a 10 wt% aqueous MEA solution. A higher overall capture efficiency is observed from the DES of ChCl: MEA. It also becomes evident that increasing the Gas Flow rate has a negative effect on capture efficiency which is expected due to the reduction of residence time.

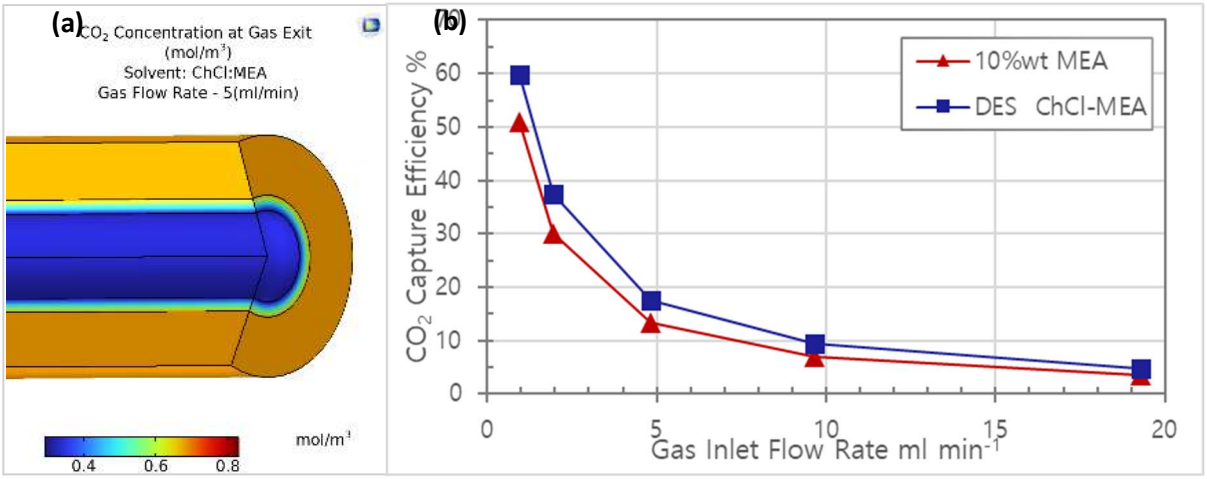


Figure 2. (a) CO_2 Concentration profile of tube-in-tube reactor's exit (b) CO_2 capture efficiency of 10 wt% MEA and ChCl:MEA DES at different Flow Rates

Conclusions

Results showcase a promising possibility of replacing conventional amine aqueous solutions with DES and the ability to efficiently capture CO_2 in a tube-in- tube setup with AF2400 tubing, overcoming typical membrane durability and wetting issues. Ongoing work includes theoretical and experimental evaluation of different solvents, further operating parameter optimization, and study of potential configurations and dimensions for process scale-up.

References

Yang, L. and Jensen, K.F. (2013) 'Mass transport and reactions in the tube-in-tube reactor', *Organic Process Research & Development*, 17(6), pp. 927–933. doi:10.1021/op400085a.

Zhang, Y. *et al.* (2022) 'CO2 absorption performance of chcl-mea deep eutectic solvent in microchannel', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), p. 108792. doi:10.1016/j.jece.2022.108792.

Computational Study of the Interactions between Marine Bacteria and Organic Particles

G. E. Kapellos

Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA
Corresponding author email: kapellos@mit.edu

keywords: *transport phenomena; computational fluid dynamics; particle-based modeling.*

Introduction

In vast oligotrophic oceans, organic particles offer oases full of resources to marine bacteria. Multifaceted physical and biochemical interactions between the bacteria and particulate organic matter (POM) underpin the health and essential functions of oceanic ecosystems by modulating the cycles of carbon and inorganic elements (N, P, Fe, S), the marine primary production and food webs, the removal of atmospheric CO2, the levels of seawater oxygenation and acidification, and the efficiency of the biological carbon pump (i.e., vertical transport and storage of organic carbon into the deep ocean). Advanced mechanistic understanding of microscale oceanic processes between microorganisms and POM is a major enabler towards sustainable and equitable development in marine environments.

Materials and methods

In this work, fundamental tools of chemical engineering, stemming from transport phenomena and computational fluid dynamics, are combined with data-based methods to generate efficient particle-based models for the improved parameterization of POM transport, nutrient transformations and microbiome dynamics in Earth system models (digital-twins of the ocean).

Results and discussion

Our computational approach provides fundamental insight into the conditions under which surface-attached and free-living bacteria may significantly affect the fate and transport of particulate and dissolved organic matter in marine environments in terms of key system parameters (particle size and sinking velocity, nutrient diffusivity, and bacterial trophic lifestyle).

Conclusion

Particle-based models and upscaling methods are fundamental tools of chemical engineering and offer significant potential for improved parameterization of ocean-level models, hence advancing the accuracy of predictions for nutrient cycling and bacterial succession dynamics, especially during algal blooms, microplastic clouds, oil spills, and episodic stormwater runoffs.

References

Kapellos, G.E., Paraskeva, C.A., Kalogerakis, N., and P.S. Doyle (2018). Theoretical insight into the biodegradation of solitary oil microdroplets moving through a water column, *Bioengineering*, 5:15.

Kapellos, G.E., Eberl, H.J., Kalogerakis, N., Doyle, P.S. and C.A. Paraskeva (2022). Impact of microbial uptake on the nutrient plume around marine organic particles: high-resolution numerical analysis. *Microorganisms*, 10(10):2020.

Kapellos, G.E., Eberl, H.J., Kalogerakis, N., Doyle, P.S. and C.A. Paraskeva (2024). Bacterial clustering amplifies the reshaping of eutrophic plumes around marine particles: a hybrid data-driven model. *PLoS Computational Biology*, 20(12):e1012660.

Heat Transfer in Carbon Nanotube Networks: From Aligned Forests to Random Networks

P.V. Polydoropoulou[1], and V.N. Burganos[1]

[1]Foundation for Research and Technology, Hellas / Institute of Chemical Engineering Sciences (FORTH/ICE-HT), Patras, Greece

Corresponding author email: vbur@iceht.forth.gr

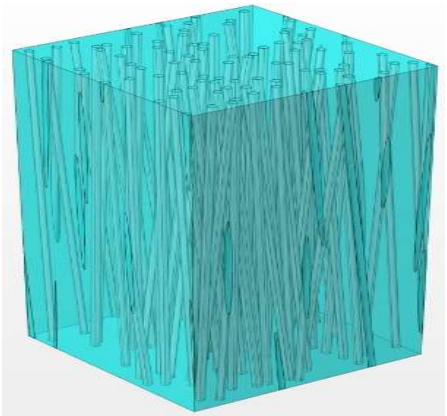
keywords: *Thermal management; Carbon nanotubes; Numerical model.*

Introduction

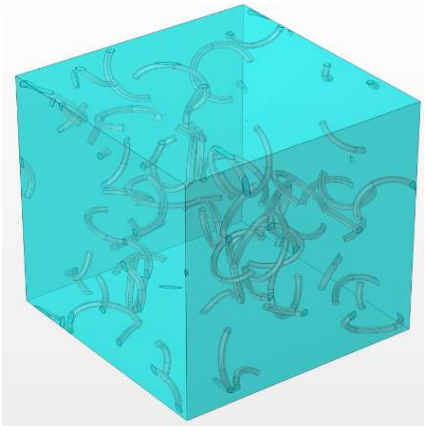
Efficient thermal management is of paramount importance in numerous applications, ranging from miniaturized electronic devices to heat integration in chemical industries. Carbon-based materials appear as good candidates for such applications due to their exceptionally high thermal conductivity. More specifically, carbon nanotubes (CNTs) have attracted significant attention as promising thermal transfer materials with reported thermal conductivities exceeding 3000 W/m·K for individual nanotubes (Karlsson, T. et al., 2023; Qiu, L. et al., 2024). Yet, the effective thermal conductivity of CNT-based materials is often significantly lower than expected, mainly as a result of the complex morphology of CNTs in their network configuration and the interfacial thermal resistance that usually develops (Polydoropoulou and Burganos, 2024). A comprehensive understanding of the underlying mechanisms for the heat transfer in CNT-based materials is therefore essential for the efficient design of composites and nanofluids tailored to thermal management applications.

Methods

A 3D numerical framework is developed to investigate heat transfer in CNT-based materials (nanofluids or composites). Different CNT architectures ranging from aligned CNT forests to randomly oriented CNT networks have been considered. Figure 1 shows typical Representative Unit Cells (RUCs) of nearly aligned CNT forests and randomly oriented CNTs that are used as input for the simulation of heat transfer. In the former case, the CNTs can be fully aligned or allowed to deviate within a small angle, treated as a parameter. Given the well-known anisotropy of heat transport in the axial and transverse direction in CNTs, special attention is paid to the computation of the thermal conductivity of the medium in different directions. Other major parameters in the investigation include nanotube shape, volume fraction, intrinsic CNT thermal conductivity, and nanotube length. In all cases, the heat transport equation is solved numerically in the 3D space using COMSOL Multiphysics, and the thermal conductivity is calculated from the heat flux results for a given, externally applied temperature difference.



(a)



(b)

Figure 1. *Representative Unit Cells of (a) vertically aligned CNT forests and (b) randomly oriented CNT networks.*

Results and discussion

The results reveal the strong impact of the configuration of the CNT network on heat transfer. More specifically, in vertically aligned CNT forests, heat transfer is dominated by axial heat conduction along the nanotubes, while the contribution of the transverse heat transfer remains limited. On the other hand, the heat transfer process in randomly oriented CNT networks is more complicated as CNT-CNT junctions play a dominant role in heat transfer. Furthermore, the numerical results show that increasing the CNT volume fraction significantly enhances the effective thermal conductivity due to the formation of interconnected conductive pathways, despite the possible formation of agglomerates. The CNT length also plays an important role through the formation of longer paths for the heat conduction, whereas strongly curved CNTs are shown to limit significantly the impact of the high CNT conductivity. In addition, if transverse heat transport is suppressed, the enhancement of the thermal conductivity of the medium remains limited, as shown in Fig. 2 for the case of CNT forests, underlying the importance of CNT–CNT thermal coupling for the efficient performance of CNTs in thermal management engineering.

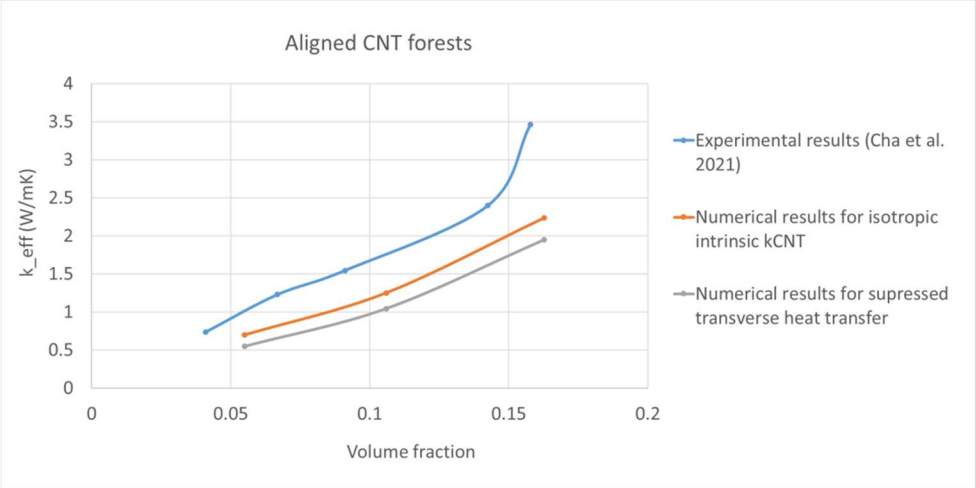


Figure 2. *Numerical vs experimental results for aligned CNT forests.* k_{air}*=0.02W/m·K,* k_{CNT}*=22W/m·K.*

Conclusions

The work provides insight into the dominant mechanisms and parameters that govern heat transport in CNT networks and offers useful guidelines for the engineering of CNT-based nanomaterials for thermal management applications. CNT interaction is identified as an important part of the process, based on the numerical solution of large, 3D reconstructions of CNT network configurations.

References

Karlsson, T., Hallander, P., Liu, F., Poot, T., & Åkermo, M., 2023. Sensing abilities of embedded vertically aligned carbon nanotube forests in structural composites: From nanoscale properties to mesoscale functionalities. *Composites Part B: Engineering*, 255, 110587.

Qiu, L., Wang, X., Su, G., Tang, D., Zheng, X., Zhu, J., Wang, Z., Norris, P. M., Bradford, P. D., & Zhu, Y. , 2016. Remarkably enhanced thermal transfer based on a flexible horizontally-aligned carbon nanotube array film. *Scientific Reports*. 6, 21014.

Polydoropoulou, P.V., and Burganos, V.N., 2024. Heat transfer in carbon nanotube dispersions: the role of nanotube morphology and connectivity. *Molecules*. 29, 4955.

Cha, J. H., Hasegawa, K., Lee, J., Stein, I. Y., Miura, A., Noda, S., Shiomi, J., Chiashi, S., Wardle, B. L., & Maruyama, S., 2021. Thermal properties of single-walled carbon nanotube forests with various volume fractions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 171, 121076.

CFD and experimental studies of CO_2 solubility using

novel deep eutectic solvents

Antonis Prokopiou[1], Konstantinos Achillides[1], Nikol Atanasova[1], Anastasia Spanou[1], Joao Crespo[2], Luísa A. Neves[2], Achilleas Constantinou[1*]

[1] Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, 57 Corner of Athinon and Anexartisias, 3036 Limassol, Cyprus.

[2] Department of Chemistry, NOVA School of Science and Technology, FCT NOVA, 2829-516 Caparica, Portugal.

a.konstantinou@cut.ac.cy

keywords: *CO_2 absorption; deep eutectic solvents; CFD studies; solubility of CO_2*

Introduction

The CO_2 can be released into the atmosphere via different processes such as pre-combustion, post-combustion and oxyfuel. Thus, the development of a CO_2 capture technologies is crucial. The development of computational fluid dynamics (CFDs) models can optimize reactor and operation conditions, thus saving time and resources (Bozonc et al., 2025). In this work CO_2 absorption was carried out in various choline chloride-based deep eutectic solvents (DESs) such as ChCl:MEA, ChCl:DEA, ChCl:Urea and ChCl:Gly using the experimental set-up of Figure 1a. The purpose of this study is to investigate theoretically and experimentally the solubilities of CO_2 in each DES.

Materials and methods

A CFD model was developed to predict the CO_2 concentration distribution at the gas-liquid interface during the absorption into the DES, using COMSOL Multiphysics 6.2 software. A 2D system batch reactor system was taken into consideration for the development of the model. The CO_2 concentration field was obtained by using the Transport of Diluted Species and due to the batch nature of the system convective transport was neglected, and the species conservation equation can be described as:

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) = R_i \qquad (1)$$

where c_i is the molar concentration of each species (mol m^{-3}), D_i the molecular diffusion coefficient (m^2 s^{-1}) and R_i expresses the sum of each components rate expressions (mol $m^{-3} \cdot s^{-1}$).

Results and discussion

Figure 1b presents the steady-state CO_2 concentration distribution in the gas phase under batch conditions near the gas-liquid interface. Ongoing work focuses on the transport properties in the liquid phase to predict quantitative prediction of CO_2 concentration in DES at time-dependent conditions. Thus, the experimental values of Henry's constant and diffusivity will be found and calculate the values of CO_2 solubility and compare them with the modelling values.

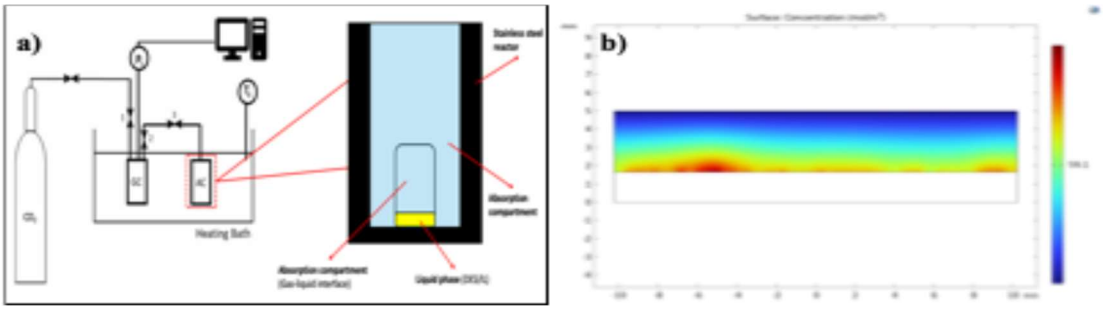


Figure 3. a) Gas absorption experimental set-up; gas compartment (GC), absorption compartment (AC), pressure transducer (PI) and temperature controller (TC). **b)** Steady-state CO_2 concentration profile across the gas-liquid interface.

References

[1] Bozonc, A.C., Gómez-Coma, L., Díaz-Sainz, G., Irabien, A., Cormos, A.M., 2025. Computational fluid dynamics investigation of CO_2 absorption using ionic liquids in hollow-fiber membrane contactors. Chemical Engineering Journal 519.

Μελέτη της Ενθυλάκωσης και της Δυναμικής Συμπεριφοράς Συστατικών Αιθέριων Ελαίων εντός Νανοπόρων Σίλικας μέσω Προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής

Ι. Παπαγεωργίου,[1] Κ.Σ. Καραδήμα,[1] και Β.Γ. Μαυραντζάς[1,2]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών & ITE/IEXMH, Πάτρα, GR 26504, Ελλάδα

[2]Department of Mechanical and Process Engineering, ETH Zurich, Zurich CH-8092, Switzerland

Corresponding author email: ioannapap@chemeng.upatras.gr

Λέξεις κλειδιά: *Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, αιθέρια έλαια, ενθυλάκωση σε νανοπόρους σίλικας, μεσοπορώδης σίλικα.*

Εισαγωγή

Η παρούσα ερευνητική προσπάθεια αποτελεί μέρος ενός ευρωπαϊκού έργου που εστιάζει στο σχεδιασμό και στην ανάπτυξη αντιμικροβιακών νανο-επικαλύψεων, βασισμένων σε μεσοπορώδη ανόργανα νανοσωματίδια σίλικας εμπλουτισμένα με νανοδομές υδροξειδίου ή οξειδίου του χαλκού. Η αντιμικροβιακή δράση αυτών των επικαλύψεων ενισχύεται μέσω ενσωμάττωσης αντιμικροβιακών παραγόντων φυσικής προέλευσης και χαμηλού περιβαλλοντικού αποτυπώματος, όπως είναι τα συστατικά αιθέριων ελαίων. Στο πλαίσιο αυτό, αξιοποιήθηκαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για τη διερεύνηση της ενθυλάκωσης και της δυναμικής συμπεριφοράς αυτών των παραγόντων εντός νανοπόρων σίλικας. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της μοριακής δομής των αιθέριων ελαίων που επιλέχθηκαν, της διαμέτρου των πόρων, της παρουσίας αιθανόλης ως συν-διαλύτη κατά την ενθυλάκωση, καθώς και της επιφανειακής συγκέντρωσης υδροξυλίων.

Υλικά και μέθοδοι

Οι μοριακές προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό GROMACS 2023.3. Οι αρχικές διαμορφώσεις σχεδιάστηκαν με το Packmol, ενώ οι διατομικές αλληλεπιδράσεις περιγράφηκαν με το γενικευμένο πεδίο δυνάμεων Amber (Generalized Amber Force Field - GAFF). Το πλέγμα της σίλικας κατασκευάσθηκε με το λογισμικό PoreMS (Kraus et al., 2021). Με τη βοήθεια αυτού δημιουργήθηκε ένας κυλινδρικός πόρος στο εσωτερικό μιας κυβικής δομής σίλικας με επιφανειακή συγκέντρωση υδροξυλίων ίση με 4.2 OH nm^{-2}, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (Zhuravlev, 2000; Skountzos et al., 2021) .

Τα συστατικά των αιθέριων ελαίων που μελετήθηκαν ήταν η καρβακρόλη, η ευγενόλη, η ευκαλυπτόλη, η μενθόλη, και η θυμόλη, εντός πόρων διαμέτρου 4 nm. Τα αιθέρια έλαια που είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου (η μενθόλη και η θυμόλη) προσομοιώθηκαν παρουσία αιθανόλης (50 % κ.β.) ώστε να προσεγγιστεί συμπεριφορά πλησιέστερη στην υγρή φάση. Η συμπεριφορά της καρβακρόλης μελετήθηκε σε πόρους διαμέτρου ίσης με 1.3, 2, 3, και 4 nm, τιμές που εμπίπτουν στο κάτω όριο του εύρους που χαρακτηρίζει μεσοπορώδη νανοσωματίδια σίλικας (Goitandia et al., 2025). Δεν εξετάσθηκαν μεγαλύτεροι πόροι καθώς εντός αυτών αναμένεται συμπεριφορά παρόμοια με αυτήν εντός ενός μη περιορισμένου υγρού. Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση της αιθανόλης σε διαφορετικές αναλογίες μάζας αιθέριου ελαίου προς αιθανόλη (1:0.1, 1:0.5 και 1:1) για χαμηλότερη επιφανειακή συγκέντρωση υδροξυλίων (~1.2 OH nm^{-2}) για καθαρή καρβακρόλη όπως και για καρβακρόλη παρουσία αιθανόλης (10 % κ.β.). Η ευγενόλη και η ευκαλυπτόλη προσομοιώθηκαν επιπλέον παρουσία αιθανόλης (10 % κ.β.).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων κατέδειξε πως η ικανότητα ενθυλάκωσης εξαρτάται από τη δομή, το μέγεθος, και την τάση αλληλεπίδρασης με τη σίλικα. Η ευκαλυπτόλη παρουσίασε τη χαμηλότερη ικανότητα ενθυλάκωσης και τη μικρότερη τάση αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια της σίλικας, ενώ η

ευγενόλη αναδείχθηκε ως το περισσότερο ευκίνητο συστατικό. Οι παρατηρούμενες διαφορές ανάμεσα στα συστατικά αυτά συνδέονται με τη χημική δομή αυτών και τις χαρακτηριστικές οργανικές ομάδες που αυτά φέρουν.

Για τη μενθόλη και τη θυμόλη, η παρουσία της αιθανόλης αποδείχθηκε ανταγωνιστική ως προς την πλήρωση των πόρων, καθώς παρατηρήθηκε αύξηση του περιεχομένου της εντός αυτών, με παράλληλη συσσώρευση στην επιφάνεια της σίλικας και σχηματισμό επιφανειακής επίστρωσης. Η θυμόλη εμφάνισε μεγαλύτερη τάση εξόδου από τον πόρο σε σχέση με τη μενθόλη, χωρίς σημαντικές διαφορές στην κινητικότητα.

Για την καρβακρόλη, οι πόροι διαμέτρου 1.3 nm κρίθηκαν ακατάλληλοι για αποτελεσματική ενθυλάκωση, εξαιτίας μη επαρκούς διαθέσιμου χώρου. Στους πόρους 2 nm επιτεύχθηκε ενθυλάκωση αλλά με περιορισμένη κινητικότητα και μειωμένη πιθανότητα απελευθέρωσης, όπως έδειξαν τα σπάνια γεγονότα εξόδου. Αντίθετα, στους πόρους διαμέτρου 3 και 4 nm, η καρβακρόλη παρουσίασε αυξημένη κινητικότητα, η οποία ενισχύθηκε με την αύξηση του μεγέθους του πόρου. Η κατανομή των μορίων παρέμεινε παρόμοια σε όλες τις περιπτώσεις, με τα μόρια να συσσωρεύονται κοντά στην επιφάνεια και να αλληλεπιδρούν ισχυρά με αυτήν.

Περαιτέρω ανάλυση έδειξε ότι η σχέση μεταξύ της καρβακρόλης και της αιθανόλης είναι ανταγωνιστική, τόσο κατά τη διάρκεια της πλήρωσης των πόρων όσο και ως προς την αλληλεπίδραση με την επιφάνεια της σίλικας. Η συμπεριφορά της καρβακρόλης βρέθηκε να εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση της αιθανόλης. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της ευγενόλης και ευκαλυπτόλης παρουσία αιθανόλης.

Ολοκληρώνοντας, η χαμηλότερη επιφανειακή συγκέντρωση υδροξυλίων ευνόησε την ενθυλάκωση της καρβακρόλης, χωρίς ωστόσο να επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά της. Αντίθετα, μείωσε την τάση εισόδου στον πόρο και την αλληλεπίδραση της αιθανόλης με τη σίλικα, χωρίς ωστόσο σημαντική μεταβολή της συνολικής συμπεριφοράς του συστήματος.

Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, η ενθυλάκωση συστατικών αιθέριων ελαίων σε πόρους σίλικας καθορίζεται από τη μοριακή τους δομή, τη διάμετρο των πόρων, την παρουσία αιθανόλης, και την επιφανειακή συγκέντρωση υδροξυλίων στα τοιχώματα των πόρων. Πόροι διαμέτρου 2–4 nm επιτρέπουν την αποτελεσματική ενθυλάκωση των συστατικών, ενώ πόροι διαμέτρου 1.3 nm οδηγούν σε περιορισμό και παγίδευση. Η συγκριτική ανάλυση κατέδειξε δομική εξάρτηση της ενθυλάκωσης. Η ευκαλυπτόλη παρουσίασε μειωμένη ικανότητα ενθυλάκωσης ενώ η ευγενόλη εμφάνισε αυξανόμενη κινητικότητα. Μείωση της επιφανειακής συγκέντρωσης υδροξυλίων φάνηκε να ευνοεί την ενθυλάκωση, ενώ η παρουσία αιθανόλης ως συν-διαλύτη βρέθηκε να δρα ανταγωνιστικά, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασής της με τα υδροξύλια στην επιφάνεια της σίλικας.

Ευχαριστίες: The study is supported by the European Project “Smart Response Self-Disinfected Biobased. Nanocoated Surfaces for Healthier Environments” (RELIANCE), under Grant No. 101058570. Available at: https://reliance-he.eu.

Αναφορές

Goitandia, A.M., Argaiz, M., Blanco, M., Grilli, G., Recchia, E., Amoroso, A., Totaro, N., Ciammaruconi, A., de Santis, R., Ruiz Rubio, L., Arduini, F. and Lista, F., 2025. Copper-modified mesoporous silica nanoparticles for antimicrobial applications. *J. Nanomater.*, 15, 1884.

Kraus, H., Rybka, J., Höltzel, A., Trebel, N., Tallarek, U. and Hansen, N., 2021. PoreMS: a software tool for generating silica pore models with user-defined surface functionalisation and pore dimensions. *Mol. Simul.*, 47, 303–316.

Skountzos, E.N., Tsalikis, D.G., Stephanou, P.S. and Mavrantzas, V.G., 2021. Individual contributions of adsorbed and free chains to microscopic dynamics of unentangled poly(ethylene glycol)/silica nanocomposite melts and the important role of end groups: Theory and simulation. *Macromol.*, 54, 4470–4487.

Zhuravlev, L.T., 2000. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 173, 1–38.

Simulation of Particle Deposition on Solid Surfaces through Droplet Evaporation

N. T. Theodorou, A. G. Sourais and A. G. Papathanasiou*

[1]School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Zografou Campus, Athens, 15780, Greece

*Corresponding author email: pathan@chemeng.ntua.gr

keywords: *Droplet; Evaporation; Particle; Deposition; Computational Fluid Dynamics.*

Introduction

The evaporation of liquid droplets resting on solid surfaces is a key physical process with applications in technology and daily life. Since evaporation requires the absorption of latent heat, droplets can act as efficient cooling agents (e.g. spray cooling of electronic components[1]). Droplets also serve as carriers for depositing solid particles onto substrates, in areas like biomedicine, additive manufacturing and microfabrication[2, 3]. When a droplet, containing suspended particles, evaporates on a solid substrate, the particles agglomerate and are deposited onto the substrate. The process of evaporation, as well as the final spatial distribution of deposited material, as observed in the classic "Coffee Ring" pattern, is strongly influenced by the complex interplay of momentum, heat and mass transport, occurring within both the droplet and its surrounding environment. Accurate numerical modelling of these coupled phenomena is essential for designing and optimizing such applications.

Our laboratory has introduced a novel modelling framework that incorporates a thin intervening air layer between the droplet and the substrate, along with a disjoining pressure term that captures droplet – surface interactions. This approach has previously been validated for the evaporation of pure liquid droplets on substrates of varying roughness and wettability[4].

Materials and methods

In this work, the application of the disjoining pressure model[4] was extended to simulate the evaporation of droplets containing microscopic solid particles (d = 0.1 – 1 μm). As evaporation proceeds, particles migrate and ultimately deposit on the substrate. Their transport and deposition were treated using a continuum formulation, with deposition represented as a first order kinetic reaction process, in which the deposition rate is proportional to the local particle concentration. The kinetic parameters can be estimated through DLVO Theory and Ruckenstein & Prieve's Method[6] or obtained experimentally[7, 8].

The motion of the droplet's contact line during evaporation is characterized by the evaporation mode. Three regimes were considered. The first one is that of Constant Contact Radius (CCR) and is typical on rough substrates, where surface asperities pin the contact line. The droplet footprint remains fixed while height and contact angle decrease. The second mode of Constant Contact Angle (CCA) is observed on ideally smooth surfaces, where the contact line recedes while the contact angle remains unchanged. The third mode is that of Stick–Slip motion, a hybrid mode occurring on moderately rough surfaces, where periods of pinning (CCR alike) alternate with sudden slips that partially restore the initial contact angle.

Unlike traditional models that prescribe contact line motion, the disjoining pressure model naturally predicts the evaporation mode arising from substrate roughness, enabling detailed simulation of Stick–Slip dynamics.

Results and discussion

The simulations revealed that the particle deposition pattern is strongly linked to the evaporation mode. In CCA, the receding contact line drives particles toward the center of the droplet, producing a conical deposit. In CCR, the well-known "Coffee Ring" effect emerges, with particles accumulating at the droplet

perimeter due to higher evaporation rates near the edge. In Stick–Slip, the deposit exhibits a stepped profile, with each step corresponding to a pinning location of the droplet's contact line.

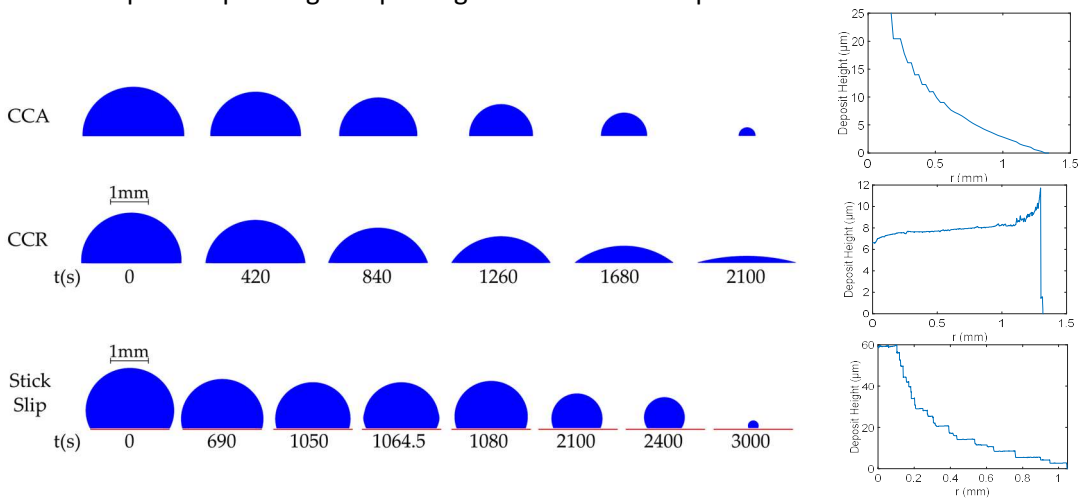


Figure 1. *Droplet shape evolution under CCA (Top), CCR (Middle), Stick-Slip (Bottom) conditions. The corresponding deposition profiles are shown on the right.*

Conclusions

By integrating the disjoining pressure model and a continuum-based approach of particle transport, the evaporation of particle laden droplets was successfully simulated on substrates of varying roughness. The approach naturally reproduces CCR, CCA and Stick–Slip evaporation modes and predicts the distinct deposition patterns associated with each regime. These capabilities make the model a valuable tool for understanding and designing processes that rely on controlled particle deposition, such as microfabrication[3], 3D printing technologies[2] and biomedical surface treatments[9].

References

1. Cheng, W. L., Zhang, W. W., Chen, H. and Hu, L., 2016. Spray cooling and flash evaporation cooling: The current development and application. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 55, 614-628
2. Erdem, A., Denner, F. and Biancofiore, L., 2024. Numerical Analysis of the Dispersion and Deposition of Particles in Evaporating Sessile Droplets. *Langmuir*, 40, 13428–13445.
3. Secor, E. B., Yeboah, D. and Gamba, L., 2025. Additive electronics manufacturing via droplet jetting technologies: materials, methods, applications, and opportunities. *Nanoscale*, 17, 18997.
4. Sourais, A., Markodimitrakis, I., Chamakos, N. and Papathanasiou, A., 2023. Droplet evaporation dynamics on heterogeneous surfaces: Numerical modeling of the stick-slip motion. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 207, 123992.
5. Widjaja, E., and Harris, M., 2008. Particle deposition study during sessile drop evaporation. *AIChE J.*, 54, 2250–2260.
6. Sung, P.-F., Wang, L., and Harris, M., 2019. Deposition of Colloidal Particles during the Evaporation of Sessile Drops: Dilute Colloidal Dispersions. *Int. J. Chem. Eng.*, 2019, 7954965.
7. Kretzschmar, R., Barmettler, K., Grolimund, D., Yan, Y., Borkovec, M., and Sticher, H., 1997. Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media. *Water Resour. Res.*, 33, 1129–1137.
8. Yan, Z., Huang, X., Shui, L., and Yang, C., 2020. Kinetics of colloidal particle deposition in microfluidic systems under temperature gradients: experiment and modelling. *Soft Matter*, 15, 3649–3656.
9. Kudina, O., Eral, B., and Mugele, F., 2016. e-MALDI: An Electrowetting-Enhanced Drop Drying Method for MALDI Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 88, 4669–4675.

Θεωρητική διερεύνηση της ανισόθερμης διεργασίας εξώθησης-εμφύσησης τριστρωματικών υμενίων υπό συνθήκες ιξωδοελαστικής ροής

Παντελής Μοσχόπουλος[1], Μιχάλης Παυλίδης[1], Pourya Zakeri[1], Γιάννης Τσαμόπουλος[1] και Γιάννης Δημακόπουλος[1*]

[1]Εργαστήριο Μηχανικής Ρευστών και Ρεολογίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πάτρας, Πάτρα, Ελλάδα

**Corresponding author email: dimako@chemeng.upatras.gr*

Λέξεις κλειδιά: ρεολογία, ιξωδοελαστικές αστάθειες, ανισόθερμη ροή, εμφύσηση

Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία διερευνούμε θεωρητικά την ανισόθερμη διεργασία παραγωγής τριστρωματικών υμενίων (φιλμ) με εμφύσηση (Film Blowing Process - FBP). Η εξώθηση-εμφύσηση αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη βιομηχανική τεχνική επεξεργασίας πολυμερών, κατά την οποία το τηγμένο υλικό εξωθείται μέσω μιας δακτυλιοειδούς μήτρας σχηματίζοντας ένα λεπτό σωληνοειδές φιλμ, το οποίο στη συνέχεια διαστέλλεται ακτινικά μέσω εσωτερικής πίεσης αέρα (Cain & Denn (1988)). Καθώς το τήγμα απομακρύνεται από την έξοδο της μήτρας, υφίσταται ραγδαία ψύξη, με αποτέλεσμα η παραμόρφωσή του να καθίσταται σταδιακά σχεδόν αποκλειστικά μονοαξονική. Πάνω από ένα συγκεκριμένο ύψος—γνωστό ως γραμμή πήξης (freeze line)—λόγω της κατακόρυφης πτώσης της θερμοκρασίας, το σωληνοειδές εξώθημα μεταβαίνει από την κατάσταση ενός τριστρωματικού ιξωδοελαστικού ρευστού σε ένα πλήρως στερεοποιημένο φιλμ. Σε αυτό το σημείο, η δυναμική της ροής παύει να επηρεάζει το πάχος του υμενίου, επιτρέποντας τον περιορισμό του χωρίου των αριθμητικών προσομοιώσεων μέχρι αυτό ακριβώς το ύψος.

Ενσωματώνοντας πλήρως τις θερμικές παραμέτρους στο μοντέλο μας, εστιάζουμε στη σύζευξη της μεταφοράς θερμότητας με τη ρεολογική συμπεριφορά του συστήματος κάτω από ποικίλες λειτουργικές συνθήκες. Σε πολλές προγενέστερες μελέτες, η παραδοχή αμελητέων ακτινικών μεταβολών—η οποία προέκυπτε από την αγνόηση της ροής στο εσωτερικό της μήτρας και του φαινομένου της διόγκωσης του εξωθήματος (die swell)—οδηγούσε στη χρήση απλοποιημένων μονοδιάστατων (1-D) εξισώσεων (Lee et al. (2011)). Στον αντίποδα αυτής της απλοποίησης, η παρούσα προσέγγιση εισάγει αυστηρές δισδιάστατες (2D) αξονοσυμμετρικές προσομοιώσεις, οι οποίες λαμβάνουν υπόψη την προεντεταμένη (pre-stressed) ροή του τριστρωματικού ιξωδοελαστικού ρευστού τόσο στο εσωτερικό και στην έξοδο της μήτρας, όσο και καθ' όλο το μήκος της φυσαλίδας του φιλμ.

Υπό την παραδοχή της αξονικής συμμετρίας, το συζευγμένο σύστημα των εξισώσεων διατήρησης μάζας, ορμής και ενέργειας επιλύεται αριθμητικά σε συνδυασμό με τις θερμοκρασιακά εξαρτώμενες καταστατικές εξισώσεις του κάθε υλικού. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιείται το υπολογιστικό πλαίσιο πεπερασμένων στοιχείων παρακολούθησης διεπιφανειών (interface-tracking) PEGAFEM-V, το οποίο είναι ενισχυμένο με τον πρόσφατο αλγόριθμό μας για την προσαρμοστική πύκνωση του πλέγματος (adaptive mesh refinement) (Zakeri et al. (2025)). Μέσω αυτής της μεθοδολογίας, εξετάζεται συστηματικά η σχετική επιρροή των ιξωδοελαστικών και θερμικών ιδιοτήτων της εκάστοτε στρώσης, της παροχής και του διακένου της μήτρας, των ρυθμών ψύξης, των συνθηκών πίεσης και πλήθους άλλων μεταβλητών της διεργασίας. Τέλος, για κάθε εξεταζόμενο σύνολο παραμέτρων, εντοπίζονται οι πιθανές λύσεις μόνιμης κατάστασης και προσδιορίζονται με ακρίβεια: το συνολικό πάχος του παραγόμενου φιλμ, η κατανομή του πάχους των επιμέρους στρώσεων, το θερμοκρασιακό προφίλ, το τελικό ύψος της γραμμής πήξης, καθώς και ο λόγος διόγκωσης (blow-up ratio).

Ευχαριστίες: Η παρούσα εργασία συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση, μέσω του Προγράμματος "Ανταγωνιστικότητα" (ΕΣΠΑ 2021-2027), στο πλαίσιο του έργου easyHPC@eco.plastics.industry (Κωδικός ΟΠΣ: 6001593).

Αναφορές

Cain, J.J. and Denn, M.M., 1988. Multiplicities and instabilities in film blowing. Polym. Eng. Sci., 28, 1527–1541.

Lee, J.S., Jung, H.W. and Hyun, J.C., 2011. Transient solutions of nonlinear dynamics in film blowing process accompanied by on-line crystallization. J. Rheol., 55, 257–271.

Zakeri, P., Moschopoulos, P., Dimakopoulos, Y., & Tsamopoulos, J., 2025. Scaling analysis and self-similarity near breakup of elasto-viscoplastic liquid threads under creeping flow. Journal of Fluid Mechanics, 1020, A37.

A combined thermodynamic - CFD modelling approach for the simulation of the carbonation step in alumina precipitation tank reactors

G.P. Gakis[1*], A. Lazou[2], I.A. Aviziotis[1], D. Marinos[2], A.G. Boudouvis[1], D. Panias[2]

[1] School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA), Heroon Polytechniou 9, 15780 Zografou, Greece

[2] Laboratory of Metallurgy, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA), Heroon Polytechniou 9, 15780 Zografou, Greece

[*]*Corresponding author email: gakisg@chemeng.ntua.gr*

***Key words**: Carbonation, CFD Modelling, CO_2 absorption, reaction mechanisms, transport phenomena*

Introduction

Carbonation-precipitation processes have been used for several applications, with the most common being the sintering and lime-sintering process to produce alumina from alkaline slag leachates containing sodium aluminate [1]. These processes are complex in nature, with their dynamics depending on the interplay between chemical speciation, multiphase equilibria, as well as kinetic and transport phenomena, such as bubble flow, stirred liquid flow, and reaction-induced enhancement of the mass transfer between phases [2,3]. This makes the mechanistic analysis of such processes an experimentally challenging task.

For this reason, a novel combined computational approach is developed for the carbonation step of the process, consisting of a thermodynamic and a three-dimensional CFD model, is developed for the CO_2 absorption in NaOH-Na_2CO_3 liquid solutions. The results are validated using experimental measurements for the CO_2 outflow and the pH within the solution, achieving good agreement.

Materials and methods

The developed computational model consists of a combined a thermodynamic and CFD computational approach. In brief, the thermodynamic model is used to compute the equilibrium constants between species, feeding them to the CFD model. The CFD model, based on a similar model for the CO_2-H_2O system [4], simulates the transport phenomena and reaction kinetics, and computes the mass transfer between the gas and liquid phase, which is fed back to the thermodynamic model. The coupled scheme is presented in Figure 1. The combined computational approach is then used to analyze the interplay between transport phenomena and chemical mechanisms, which dictates the process dynamics [5].

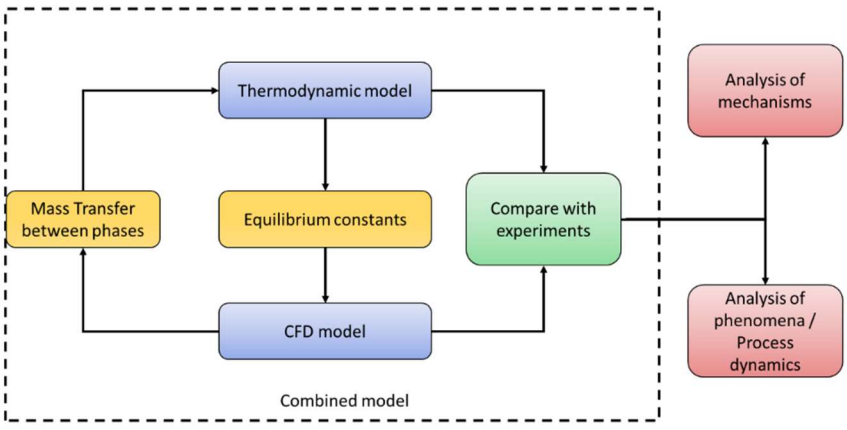


***Figure 1.** Coupling scheme between the two models*

Results and discussion

The combined computational approach is then used to analyze the interplay between transport phenomena and chemical mechanisms, which dictates the process dynamics. The model is compared with experimental measurements, shown in Figure 2. The effect of process temperature on the underlying mechanisms and the process dynamics is studied in detail. The underlying mechanisms are identified and discussed, as schematically presented in Figure 3.

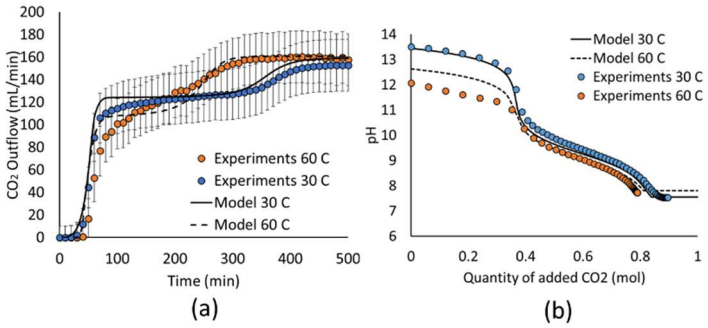


Figure 2. *Model predictions and experimental measurements for the evolution of a) CO_2 outflow, b) pH*

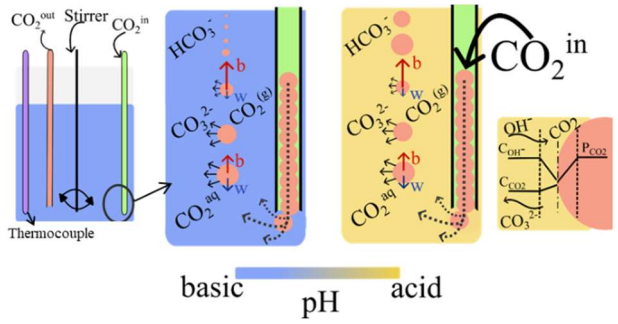


Figure 3. *Schematic representation of the underlying mechanisms dictating the carbonation process.*

Conclusions

In this work, a novel, combined thermodynamic-CFD approach is developed for the carbonation process. The developed model, validated with experimental measurements, allows the thorough analysis of the mechanisms that constitute the process, and their effects on the process dynamics. This approach can assist the knowledge-based process and reactor design, thus paving the way for the optimized scale-up of carbonation-precipitation processes.

Acknowledgements: This work has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation program HAlMan under the grant agreement No 101091936.

References

[1] A. Panov, S. Vinogradov, S. Engalychev, Evolutional Development of Alkaline Aluminosilicates Processing Technology, in: A.P. Ratvik (Ed.) Light Metals 2017, Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 9-16.
[2] D. Darmana, R.L.B. Henket, N.G. Deen, J.A.M. Kuipers, Detailed modelling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble column using a discrete bubble model: Chemisorption of CO2 into NaOH solution, numerical and experimental study, Chemical Engineering Science 62(9) (2007) 2556-2575. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.065.

[3] M. Krauβ, R. Rzehak, Reactive absorption of CO2 in NaOH: Detailed study of enhancement factor models, Chemical Engineering Science 166 (2017) 193-209. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.029.
[4] G.P. Gakis, D. Marinos, I.G. Aviziotis, E. Balomenos, A.G. Boudouvis, D. Panias, An Integrated, CFD-Based, Analysis of Carbonation in a Stirred Tank Reactor, Materials, 2025.
[5] A. Lazou, G.P. Gakis, D. Marinos, I.G. Aviziotis, E. Balomenos, A.G. Boudouvis, D. Panias, CO2 absorption in NaOH-Na2CO3 solutions: Combined CFD and thermodynamics-based, experimentally validated analysis, Chemical Engineering Science 327 (2026) 123613. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2026.123613.

CFD-based design of Chemical Vapor Deposition reactors for the deposition of silicon on filaments

G.P. Gakis[1*], I.G. Aviziotis[1,2], E.D. Koronaki[1,3], D. Davazoglou[2], A.G. Boudouvis[1]

[1] School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA), Heroon Polytechniou 9, 15780 Zografou, Greece

[2] NCSR "Demokritos", Institute of Nanoscience and Nanotechnology, POB 60228, 153 10 Agia Paraskevi Attiki, Greece.

[3] Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST), Esch-sur-Alzette, L4364, Luxembourg

[*]*Corresponding author email: gakisg@chemeng.ntua.gr*

keywords: *CVD; CFD; Silicon; filament; Reactor modelling.*

Introduction

Silicon (Si) thin films are foundational to technologies ranging from microelectronics and energy storage to photovoltaics and sensor platforms [1, 2], with Chemical Vapor Deposition (CVD) being the standard process for Si film growth[3]. The demand for CVD on non-planar structures has shifted attention toward filament-based CVD[4]. Although in most cases the filament acts as the thermal source of the process[4], it can also act as both the substrate and the thermal driver, allowing localized heating, reduced thermal budget, and potentially higher growth rates. However, these processes are characterized by complex phenomena, such as steep thermal gradients, buoyancy-driven flow recirculation, and spatially varying precursor concentrations. Most existing studies fail to capture this complexity, as the analysis of the underlying mechanisms is an experimentally challenging task. To bridge this gap, we develop a three-dimensional Computational Fluid Dynamics (CFD) model of Si deposition on heated tungsten (W) filaments. The model integrates gas-phase flow, heat transfer, species transport, gas-phase reaction kinetics, and surface deposition within a unified framework, and it is validated against three independent experimental datasets [3, 5, 6]. Beyond predictive accuracy, the model serves as a diagnostic platform to reveal the mechanistic interplay between reaction kinetics and transport phenomena. Furthermore, it assists the optimization of the CVD process through the study of the influence of both process conditions and reactor design parameters.

Materials and methods

The developed model is a three-dimensional CFD model, which simulates the transport phenomena within the reactor, coupled with a kinetic model for the simulation of the reaction mechanisms in both the gas phase and on the filament surface. The model was validated against three independent experimental datasets [3, 5, 6].

Results and discussion

The model showed excellent predictive ability towards the experimental studies in the literature. The transport phenomena within the reactor chamber were analyzed, and their interplay with chemical reactions was investigated. The dependence of the Si film deposition on several process parameters was investigated in detail. Representative results are shown in Figure 1.

Besides the effect of process conditions, the CVD process using different reactor designs was investigated. The effect of the filament diameter on the transport phenomena, localized reaction rates, and the resulting Si deposition was thoroughly studied. Furthermore, the potential incorporation of multi-filament reactor

setups was studied. The different results for single and multi-filament setups were explained on the basis of the underlying process mechanisms. Representative results are shown in Figure 2.

Conclusions

This work reframes filament CVD not as a minor extension of planar systems, but as a distinct reactor architecture that demands a geometry-aware, physically coupled design methodology. Our model establishes a foundation for rigorous, mechanistically grounded optimization and paves the way for knowledge-driven scale-up of filament-based Si deposition to industrially relevant throughputs.

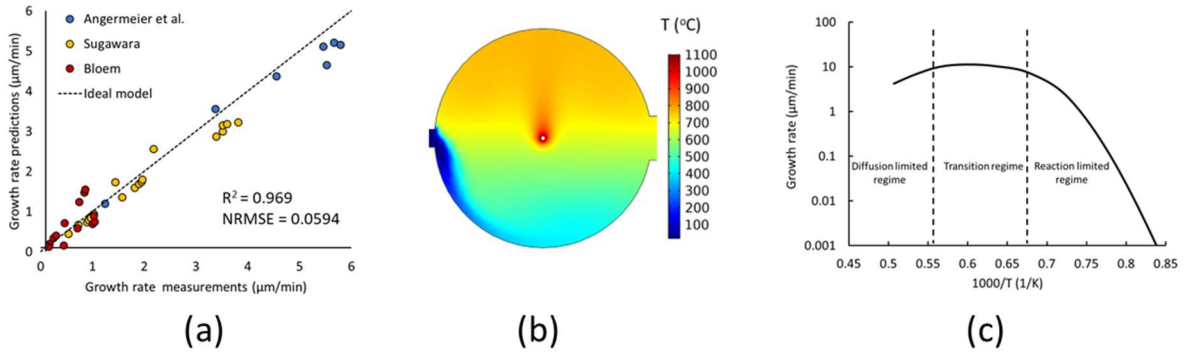


Figure 1. *Computational model results: a) Model validation, b) Temperature distribution within the chamber, c) Arrhenius plot for the deposition of Si filaments.*

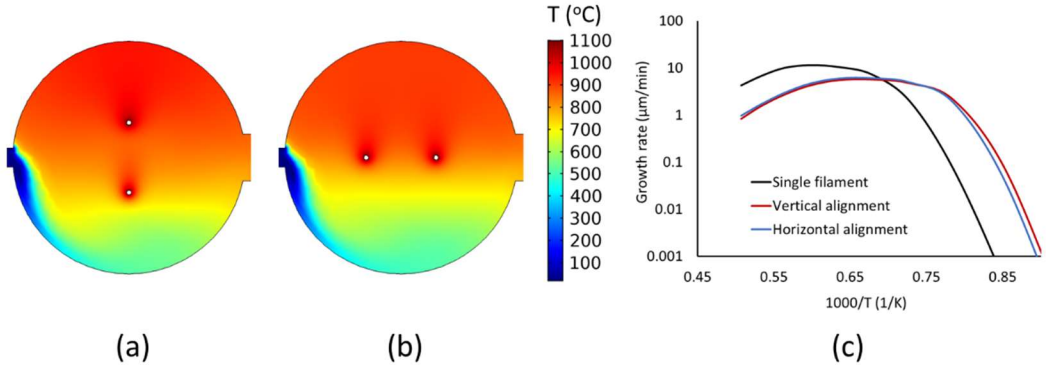


Figure 2. *Effect of multi-filament design: Temperature distribution for a) Vertical alignment, b) horizontal alignment. c) Arrhenius plot for the deposition of Si filaments on the different filament setups*

Acknowledgements: The current work has received funding from the Hellenic Foundation for Research and Innovation (HFRI) program Data4Solar, project ID No 16568. This research was funded in part by the Luxembourg National Research Fund (FNR), grant reference [16758846].

References

[1] R. Basu, A review on single crystal and thin film Si–Ge alloy: growth and applications, Materials Advances 3(11) (2022) 4489-4513. https://doi.org/10.1039/D2MA00104G.
[2] K. ElKhamisy, H. Abdelhamid, E.-S.M. El-Rabaie, N. Abdel-Salam, A Comprehensive Survey of Silicon Thin-film Solar Cell: Challenges and Novel Trends, Plasmonics 19(1) (2024) 1-20. https://doi.org/10.1007/s11468-023-01905-x.

[3] D. Angermeier, R. Monna, A. Slaoui, J.C. Muller, Modeling and Analysis of the Silicon Epitaxial Growth with SiHCl3 in a Horizontal Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition Reactor, Journal of The Electrochemical Society 144(9) (1997) 3256. https://doi.org/10.1149/1.1837993.
[4] N.J. Sutemire, M.V. Rix, R.P. Durman, M.A. Baker, M.J. Whiting, Growth anomalies in CVD silicon carbide monofilaments for metal matrix composites, Materialia 16 (2021) 101087. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101087.
[5] J. Bloem, Silicon Epitaxy from Mixtures of SiH4 and HCl, Journal of The Electrochemical Society 117(11) (1970) 1397. https://doi.org/10.1149/1.2407330.
[6] K. Sugawara, Silicon Epitaxial Growth by Rotating Disk Method, Journal of The Electrochemical Society 119(12) (1972) 1749. https://doi.org/10.1149/1.2404093.

Μικροδομή και ρεολογικές ιδιότητες πολυμερικών τηγμάτων πολυαιθυλενοξειδίου μέσω αδροποιημένων προσομοιώσεων δυναμικής κατά Brown

Ε. Πέτλης,[1] Λ. Περιστεράς,[2] Γ. Βογιατζής,[1] Β.Γ. Μαυραντζάς[1,3]
[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών & ITE/IEXMH, Πάτρα, GR 26504, Ελλάδα
[2]Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", Αθήνα, Ελλάδα
[3]Department of Mechanical and Process Engineering, ETH Zürich, Zürich CH-8092, Switzerland

E-mail ομιλητή: petlisevangelos@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *Brownian dynamics, κινητική Monte Carlo, Πολυαιθυλενοξείδιο, Ρεολογία*

Περίληψη

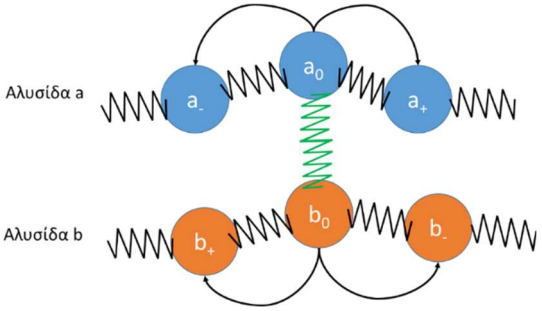
Στην εργασία αυτή αναπτύχθηκε ένα υπολογιστικό μοντέλο για την περιγραφή των ρεολογικών ιδιοτήτων τηγμάτων πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) τόσο χαμηλού όσο και υψηλού μοριακού βάρους. Η προσομοίωση του συστήματος έγινε με τη χρήση ενός αλγορίθμου που συνδυάζει τις μεθόδους της δυναμικής κατά Brown και της κινητικής Monte Carlo για την περιγραφή των διαπλοκών. Παρατηρήθηκε καλή συμφωνία των αποτελεσμάτων σε συστήματα χωρίς διαπλοκές (με ή χωρίς αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου) με τις προβλέψεις του μοντέλου Rouse. Στις προσομοιώσεις παρουσία διαπλοκών εξετάστηκε η επίδραση στα αποτελέσματα του υπολογιστικού σχήματος για τη διατήρηση του αριθμού των διαπλοκών (σταθερό ή κυμαινόμενο σχήμα) και του ρυθμού μεταπήδησης ελατηρίων ερπυσμού (ν_{hop}) που τις περιγράφουν. Παρατηρήθηκε ότι η μεθοδολογία διατήρησης των διαπλοκών στο σύστημα δεν επηρεάζει τις ιδιότητες του πολυμερούς, αν και το σταθερό σχήμα φαίνεται να μειώνει σημαντικά τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο, ενώ δεν διαπιστώθηκε καμία ουσιαστική διαφορά στα αποτελέσματα για τους δύο διαφορετικούς ρυθμούς μεταπήδησης που δοκιμάστηκαν ($10^{-7}\,ns^{-1}$ και $10^{-8}\,ns^{-1}$). Στη συνέχεια, ελέγχθηκε η επίδραση στα ρεολογικά αποτελέσματα τόσο του βαθμού αδροποίησης του μοντέλου (αριθμός τμημάτων Kuhn ανά χάντρα) όσο και της παραμέτρου που περιγράφει το χαρακτηριστικό μήκος των ελατηρίων ερπυσμού (l_{SS}). Η αύξηση του επιπέδου αδροποίησης φαίνεται να μην επηρεάζει τις ιδιότητες ενώ αύξηση της τιμής του μήκους των ελατηρίων ερπυσμού φαίνεται να συνοδεύεται από δραστική μείωση του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης του συστήματος (τ_d).

Εισαγωγή

Τα πολυμερή αποτελούν θεμελιώδη δομικά στοιχεία τόσο των έμβιων οργανισμών όσο και των σύγχρονων συνθετικών / τεχνικών υλικών. Η παρουσία τους είναι αισθητή σε κάθε πτυχή της ανθρώπινης δραστηριότητας, από τα είδη καθημερινής χρήσης και τις κατασκευές, έως τις προηγμένες εφαρμογές στη βιομηχανία, στην ιατρική, σε τεχνολογίες αιχμής και σε πολλές άλλες. Η παραγωγή των εν λόγω προϊόντων βασίζεται στην επεξεργασία πολυμερικών υλικών μέσω διαφόρων τεχνικών μορφοποίησης. Στην περίπτωση των θερμοπλαστικών, το υλικό τήκεται και εισάγεται σε καλούπια για την απόκτηση του επιθυμητού σχήματος, ενώ για άλλες κατηγορίες πολυμερών εφαρμόζονται εξειδικευμένες μέθοδοι, όπως ο πολυμερισμός εντός καλουπιού. Σε κάθε περίπτωση, η επιτυχής μορφοποίηση προϋποθέτει την πλήρη κατανόηση των δομικών και ρεολογικών ιδιοτήτων του συστήματος, ώστε να διασφαλιστεί η βέλτιστη απόδοση της διεργασίας και η δομική ακεραιότητα του τελικού προϊόντος. Στο στάδιο της έρευνας και της ανάπτυξης, η επιλογή του κατάλληλου πολυμερούς και των παραμέτρων επεξεργασίας απαιτεί μια συνδυαστική προσέγγιση, τόσο πειραματική όσο και υπολογιστική. Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις προσφέρουν τη δυνατότητα διερεύνησης πολλαπλών μοριακών δομών και συνθηκών λειτουργίας, τα αποτελέσματα των οποίων είναι σημαντικό να επικυρώνονται (όπου αυτό είναι δυνατόν) πειραματικά. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, εστιάζουμε στην υπολογιστική μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων του πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) σε κατάσταση τήγματος στους 413 K, με τη χρήση ενός μεσοσκοπικού μοντέλου που συνδυάζει τις μεθόδους της δυναμικής κατά Brown (BD) και της κινητικής Monte Carlo (kMC), όπως συνοπτικά παρουσιάζεται στην επόμενη παράγραφο.

Υλικά και Μέθοδοι

Για τη μοντελοποίηση της ρεολογίας τηγμάτων πολυαιθυλενοξειδίου (PEO), πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις βάσει του μοντέλου του ολισθαίνοντος ελατηρίου πολλαπλών αλυσίδων (slip-spring multichain model) [1]. Στο μοντέλο μας, οι πολυμερικές αλυσίδες προσεγγίζονται ως Γκαουσιανές (Gaussian chains) και περιγράφονται ως μια αλληλουχία από διαδοχικές χάντρες. Η κάθε χάντρα περιλαμβάνει έναν αριθμό τμημάτων Kuhn, n_{K}, που καθορίζουν την ανάλυση του μοντέλου (n_{K}:1). Οι χάντρες συνδέονται με τις γειτονικές στην ίδια αλυσίδα με Γκαουσιανά ελατήρια και εκτελούν θερμικά επαγόμενη τυχαία κίνηση στο χώρο. Η κυριότερη διαφορά της μεθόδου που εφαρμόσαμε με τη μέθοδο που πρότειναν οι Vogiatzis et al. [1] έγκειται στο ότι τα γεγονότα που αφορούν στην ολίσθηση, στην καταστροφή και στη δημιουργία ελατηρίων ερπυσμού (slip-springs) πραγματοποιούνται όχι σε προκαθορισμένα τακτά σταθερά χρονικά διαστήματα (προσέγγιση Metropolis) αλλά σε μεταβλητά χρονικά διαστήματα (προσέγγιση Bortz-Kalos-Lebowitz ή Gillespie) λαμβάνοντας υπόψη τη χρονική μεταβολή των ρυθμών διαφυγής. Σε συγκεκριμένο χρονικό βήμα, υπολογίζονται οι στιγμιαίοι ρυθμοί όλων των πιθανών γεγονότων, και επιλέγεται τυχαία ένα από αυτά, μαζί με το χρόνο για την πραγματοποίηση του επόμενου γεγονότος. Στη συνέχεια το σύστημα εξελίσσεται κανονικά μέσω της δυναμικής Brown και σε κάθε βήμα ολοκλήρωσης γίνεται διόρθωση του χρόνου μέχρι το επόμενο γεγονός χρησιμοποιώντας κατάλληλη μεθοδολογία [2]. Ένα ελατήριο ερπυσμού που ενώνει τις χάντρες a_0 και b_0 έχει τέσσερα (4) διακριτά ενδεχόμενα για την ολίσθησή του (Εικόνα 1) με το ελατήριο ερπυσμού να καταστρέφεται όταν ένα άκρο του ολισθαίνει από μια τερματική χάντρα στο κενό. Αντίστοιχα, η δημιουργία μιας διαπλοκής πραγματοποιείται συνδέοντας μια τερματική χάντρα με μια κατάλληλα επιλεγμένη χάντρα από γειτονική αλυσίδα με ένα ελατήριο ερπυσμού.



Εικόνα 1

Εικόνα 1: Απεικόνιση τυχαίας κατάστασης του ελατηρίου ερπυσμού a_0b_0. Τα ενδεχόμενα της ολίσθησης του ελατηρίου είναι τα εξής: a_+b_0, a_-b_0, a_0b_-, a_0b_+

Η μέση τιμή του αριθμού των ελατηρίων ερπυσμού μπορεί να διατηρηθεί είτε επιτρέποντας τη διακύμανσή τους με τους ρυθμούς δημιουργίας και καταστροφής να είναι ίσοι κατά μέσο όρο (κυμαινόμενο σχήμα) ή με την άμεση δημιουργία ενός νέου ελατηρίου όταν ένα άλλο καταστρέφεται (σταθερό σχήμα). Τα ελατήρια ερπυσμού στο σύστημα εισάγουν ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς, οι οποίες μεταβάλλουν τις στατικές τους ιδιότητες σε σύγκριση με τις αναμενόμενες για Γκαουσιανές αλυσίδες ενώ μπορεί να οδηγήσουν σε συσσωμάτωσή τους και ανομοιόμορφη κατανομή μάζας στο κελί προσομοίωσης. Έτσι, για την αποτροπή των φαινομένων αυτών απαιτείται η χρήση εξισορροπητικών δυνάμεων οι οποίες προκύπτουν από το δυναμικό αντιστάθμισης (compensating potential) που εμφανίζεται ρητά στη στατιστικο-μηχανική περιγραφή του συστήματος [3,4]. Στο παρόν μοντέλο, η διατήρηση της ομοιόμορφης κατανομής της πυκνότητας γίνεται μέσω των αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου (excluded volume) [1] οι οποίες συνεισφέρουν τόσο στην αντιστάθμιση των ελκτικών δυνάμεων λόγω των ελατηρίων ερπυσμού όσο και στη διατήρηση των ιδιοτήτων διαμόρφωσης κοντά σε αυτές των ιδανικών αλυσίδων.

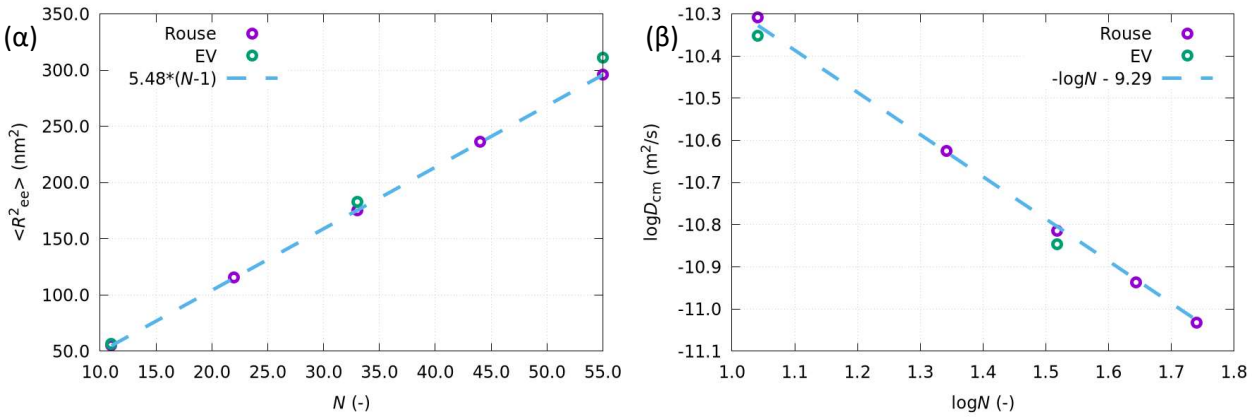
Οι βασικές παράμετροι του μοντέλου, όπως το μήκος τμήματος Kuhn (b_{K}) και ο αριθμός των μονομερών που περιέχει (n_{m}), το μοριακό βάρος διαπλοκών (M_e), το χαρακτηριστικό μήκος των διαπλοκών (l_{SS}) και ο συντελεστής τριβής του μονομερούς (ζ_0), προσδιορίστηκαν από διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα [5] για

θερμοκρασία 413 K και πίεση 1 atm. Για την αναπαράσταση του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν αναλύσεις 10:1 και 15:1. Με βάση την ανάλυση του μοντέλου, η ακτίνα της χάντρας προσδιορίζεται μέσω της σχέσης $b = \sqrt{n_{\mathrm{K}}}\, b_{\mathrm{K}}$, ισούται δηλαδή με τη μέση από άκρο σε άκρο απόσταση της ιδανικής αλυσίδας των τμημάτων Kuhn που την απαρτίζουν.

Οι παράμετροι για τις αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου προσδιορίστηκαν με βάση τη συμπιεστότητα του συστήματος. Για τα συστήματα χωρίς διαπλοκές, χρησιμοποιήθηκαν αλυσίδες με 11, 22, 33, 44 και 55 χάντρες με ανάλυση 10:1 ενώ τα κελιά προσομοίωσης περιείχαν περίπου 10,000 χάντρες. Για τα συστήματα με διαπλοκές υπολογίζεται ο μέσος αριθμός των διαπλοκών ανά αλυσίδα (Z) με βάση το μοριακό βάρος του πολυμερούς (M), την ανάλυση του μοντέλου (n_{K}:1) και το ελάχιστο μοριακό βάρος για την εμφάνιση διαπλοκών (M_e). Η ακμή του κελιού προσομοίωσης (a_{cell}), και ως εκ τούτου ο αριθμός των αλυσίδων (n_{ch}) για δεδομένο μοριακό βάρος, καθώς και ο μέσος αριθμός διαπλοκών στο σύστημα $\langle N_{\mathrm{SS}} \rangle$, προσδιορίστηκαν με βάση την πυκνότητα του πολυμερούς στις θερμοδυναμικές συνθήκες ενδιαφέροντος. Ένας από τους κυριότερους περιορισμούς για την επιλογή της ακμής του κελιού προσομοίωσης είναι ότι αυτή πρέπει να είναι τουλάχιστον τριπλάσια από τη μέση από άκρο σε άκρο απόσταση των ιδανικών αλυσίδων για ίδιο M ($a_{\mathrm{cell}} \geq 3\langle R^2_{\mathrm{ee}} \rangle$) ώστε να αποφεύγεται η αλληλεπίδραση των αλυσίδων με τις περιοδικές εικόνες τους. Το βήμα ολοκλήρωσης επιλέχθηκε έτσι ώστε οι κατανομές των στατικών ιδιοτήτων των αλυσίδων, δηλαδή οι l_{BS} , l_{SS}, R^2_{ee}, να διατηρούν τη θεωρητικά αναμενόμενη μορφή και οι μέσες τιμές τους να παραμένουν στις αναμενόμενες τιμές.

Αποτελέσματα και συζήτηση

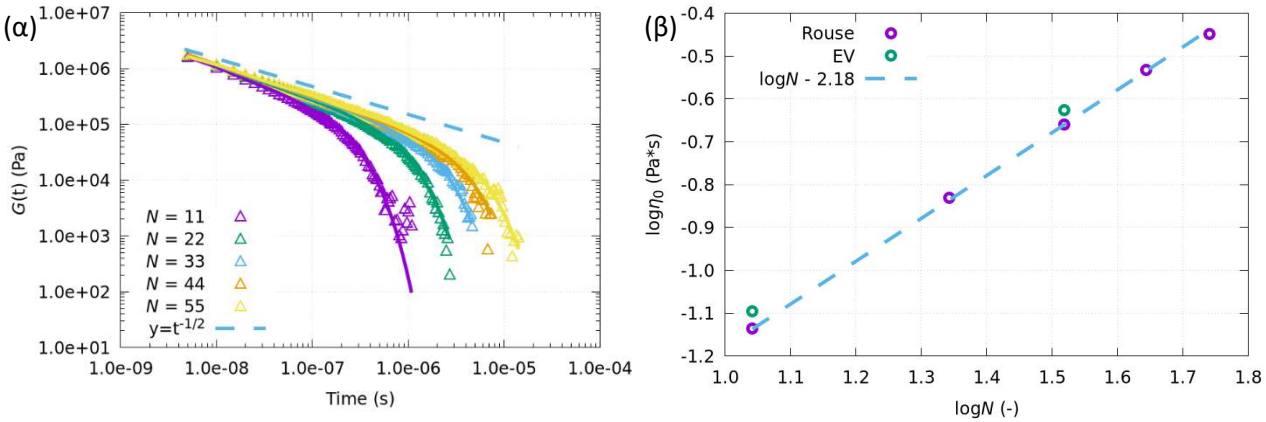
Αρχικά εξετάστηκαν συστήματα χωρίς διαπλοκές παρουσία ή μη αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου (EV) και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τις προβλέψεις του μοντέλου Rouse.



Εικόνα 2: Σύγκριση των αποτελεσμάτων του υπολογιστικού μοντέλου απουσία διαπλοκών με τις προβλέψεις του μοντέλου Rouse για (α) την από άκρο-σε-άκρο τετραγωνική μετατόπιση, και (β) το συντελεστή διάχυσης του κέντρου μάζας των αλυσίδων.

Στην Εικόνα 2.α παρατηρούμε ότι οι τιμές του μέσου τετραγωνικού από άκρο σε άκρο διανύσματος, $\langle R^2_{\mathrm{ee}} \rangle$ για τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη απουσία αλληλεπιδράσεων EV (μωβ σημεία) βρίσκονται σε άριστη συμφωνία με τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές. Ως εκ τούτου, η εξάρτηση του $\langle R^2_{\mathrm{ee}} \rangle$ με το μοριακό βάρος είναι γραμμική, ακολουθώντας την εξίσωση $\langle R^2_{\mathrm{ee}} \rangle = (N-1)b^2$ με τον συντελεστή αναλογίας $b^2 = 5.48$ (μπλε διακεκομμένη γραμμή). Οι αλληλεπιδράσεις EV (πράσινα σημεία) οδηγούν σε μικρή αύξηση την τιμή του $\langle R^2_{\mathrm{ee}} \rangle$ δηλαδή κάνουν τη διαμόρφωση των αλυσίδων ελαφρώς πιο εκτεταμένη. Αυτή η συμπεριφορά εξηγείται από το γεγονός ότι οι αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου αντισταθμίζουν τις ελκτικές δυνάμεις που εισάγουν τα ελατήρια ερπυσμού και συνεπώς, απουσία διαπλοκών, μπορούν να οδηγήσουν σε πιο εκτεταμένες διαμορφώσεις των αλυσίδων. Για τον συντελεστή διάχυσης του κέντρου μάζας ($\mathcal{D}_{\mathrm{cm}}$) των αλυσίδων παρατηρείται μείωση αυξανομένου του μοριακού βάρους όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.β. Η μείωση αυτή απουσία αλληλοεπιδράσεων EV (μωβ σημεία) ακολουθεί ρητά την πρόβλεψη του μοντέλου Rouse (μπλε διακεκομμένη γραμμή) σύμφωνα με την εξίσωση $\mathcal{D}_{\mathrm{cm}} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\zeta_{\mathrm{B}}N}$, η οποία έχει απομένουσα

$\log\left(\frac{k_B T}{\zeta_B}\right) = -9.29$ στο διάγραμμα της Εικόνα 2.β. Οι αλληλεπιδράσεις EV (πράσινα σημεία) φαίνεται να δυσχεραίνουν τη διάχυση των αλυσίδων, ενώ η μείωση της τιμής του συντελεστή διάχυσής φαίνεται να είναι σταθερή ανεξάρτητα από το μοριακό βάρος.



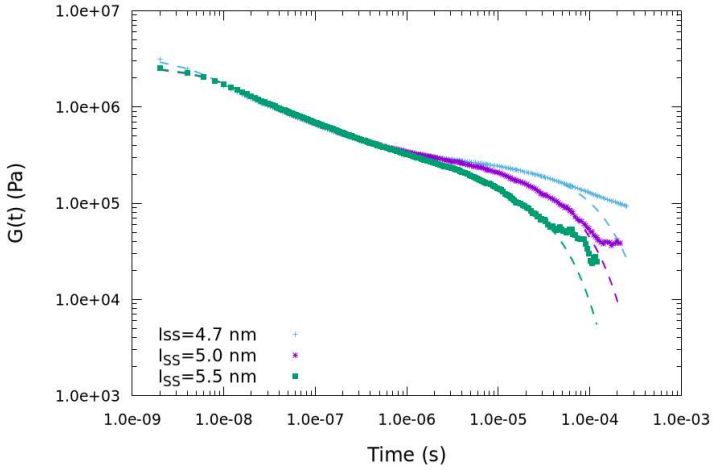
Εικόνα 3: (α) Χρονική εξέλιξη της συνάρτησης του μέτρου διατμητικής χαλάρωσης $G(t)$ για διάφορα μοριακά βάρη απουσία διαπλοκών. (β) Το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης για διαφορετικά μοριακά βάρη που εξετάστηκαν.

Στην
Εικόνα 3.α απεικονίζεται η χρονική εξέλιξη του μέτρου χαλάρωσης διατμητικών τάσεων $G(t)$. Για μικρούς χρόνους η συνάρτηση αυτή εμφανίζει μια χρονική εξάρτηση της μορφής $t^{-1/2}$ (μπλε διακεκομμένη γραμμή), ακριβώς δηλαδή όπως προβλέπει το μοντέλο Rouse, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζει εκθετική πτώση. Με αύξηση του μοριακού βάρους, ο χρόνος αποσυσχέτησης των διατμητικών τάσεων μεγαλώνει οδηγώντας σε αύξηση του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης τ_R των αλυσίδων. Από το ολοκλήρωμα του μέτρου χαλάρωσης διατμητικών τάσεων για κάθε μοριακό βάρος υπολογίζουμε τις αντίστοιχες τιμές του ιξώδους μηδενικού ρυθμού διάτμησης, οι οποίες και παρουσιάζονται στην
Εικόνα 3.β. Με αύξηση του μοριακού βάρους αυξάνεται και το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης και μάλιστα με γραμμικό τρόπο, ακριβώς όπως προβλέπει το μοντέλο Rouse. Η γραμμική προσαρμογή στα αποτελέσματα απουσία αλληλεπιδράσεων EV (μπλε διακεκομμένη γραμμή) προβλέπει ότι το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης είναι ανάλογο του μοριακού βάρους ($\eta_0 \propto N$) με τον συντελεστή αναλογίας όπως προσδιορίζεται από την αποτέμνουσα της ευθείας της γραμμικής προσαρμογής να ισούται με $e^{-2.18} \approx 0.11$ Pa s ανά χάντρα. Η παρουσία αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου οδηγεί σε μικρή αύξηση της τιμής του ιξώδους που είναι πρακτικά η ίδια για όλα τα μοριακά βάρη που εξετάστηκαν.

Στη συνέχεια, παρουσία διαπλοκών, εξετάσαμε συστήματα αλυσίδων μοριακού βάρους 11 kDa που απεικονίζονται με 11 χάντρες σε ανάλυση 10:1 και με 7 χάντρες σε ανάλυση 15:1. Χρησιμοποιώντας ανάλυση 10:1, μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού ολίσθησης v_{hop} και του σχήματος διατήρησης των διαπλοκών στο κινητικό σχήμα που υιοθετήθηκε στην παρούσα εργασία. Ελέγχθηκαν δύο διαφορετικές τιμές ρυθμού ολίσθησης, $v_{\text{hop}} = 10^{-7}\, ns^{-1}$ και $v_{\text{hop}} = 10^{-8}\, ns^{-1}$, και δεν παρατηρήθηκε σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά του συστήματος. Όσον αφορά στον τρόπο διατήρησης του αριθμού των διαπλοκών και πάλι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με $v_{\text{hop}} = 10^{-7}\, ns^{-1}$. Διαπιστώθηκε όμως ότι το σταθερό σύστημα διαπλοκών είναι υπολογιστικά πιο αποτελεσματικό, οπότε και για τον λόγο αυτό προτιμήθηκε για τις υπόλοιπες προσομοιώσεις. Στη συνέχεια, αλλάξαμε την ανάλυση του μοντέλου σε 15:1 και προσομοιώσαμε συστήματα με $v_{\text{hop}} = 10^{-7}\, ns^{-1}$ και σταθερό σχήμα διαπλοκών. Διαπιστώσαμε ότι τα αποτελέσματα δεν επηρεάζονται από τη χρήση του πιο αδρού μοντέλου ενώ δεν παρατηρήθηκε αξιόλογη διαφοροποίηση στην υπολογιστική απόδοση.

Τέλος πραγματοποιήσαμε προσομοιώσεις με διαφορετικές τιμές για το χαρακτηριστικό μήκος των διαπλοκών (l_{SS}) που είναι η βασική παράμετρος του μοντέλου. Χρησιμοποιήθηκε ανάλυση 15:1 και

$v_{\mathrm{ho}} = 10^{-7}\, ns^{-1}$ ενώ οι τιμές του l_{SS} που εξετάστηκαν ήταν 4.7, 5.0 και 5.5 nm. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται το μέτρο χαλάρωσης διατμητικών τάσεων για τις διαφορετικές τιμές του l_{SS} που εξετάστηκαν. Η ρεολογική συμπεριφορά του συστήματος δεν επηρεάζεται σε μικρούς χρόνους όπου η πτώση της συνάρτηση G(t) είναι ανάλογη του $t^{-1/2}$. Ωστόσο, διαπιστώνεται ότι μικρή αύξηση του χαρακτηριστικού μήκους των διαπλοκών επιταχύνει δραστικά τη ρεολογική χαλάρωση του συστήματος μειώνοντας σημαντικά τον χαρακτηριστικό χρόνος χαλάρωσης των διαπλοκών, τ_d. Η τιμή του ιξώδους μηδενικού ρυθμού διάτμησης που υπολογίστηκε για $l_{\mathrm{SS}} = 4.7$ nm είναι πολύ μεγαλύτερη (σχεδόν μία τάξη μεγέθους) από την αναμενόμενη με βάση τα αποτελέσματα μοριακών προσομοιώσεων (< 2 Pa s) ενώ για μήκος 5.5 nm η τιμή του n_0 είναι ίδιας τάξης μεγέθους αλλά μεγαλύτερη [6]. Η απόκλιση αυτή καθιστά αναγκαία την περεταίρω διερεύνηση της παραμετροποίησης του μοντέλου για τη βελτίωση των προβλέψεων των ρεολογικών ιδιοτήτων των πολυμερικών τηγμάτων PEO.



Εικόνα 4: Χρονική εξέλιξη της συνάρτησης του μέτρου χαλάρωσης $G(t)$ για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου l_{SS}.

Συμπεράσματα

Το υπολογιστικό μοντέλο που αναπτύχθηκε συμφωνεί πλήρως με το μοντέλου Rouse όσον αφορά στην κλιμάκωση των στατικών και ρεολογικών ιδιοτήτων του πολυμερικού τήγματος που μελετήθηκε με το μοριακό βάρος. Η επίδραση των αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου είναι πολύ μικρή στις ιδιότητες των συστημάτων απουσία διαπλοκών. Παρουσία διαπλοκών, τα αποτελέσματα για τήγματα PEO μοριακού βάρους 11 kDa, δεν επηρεάζονται σημαντικά από την ανάλυση του μοντέλου, την τιμή του ρυθμού ολίσθησης και το σχήμα kMC που χρησιμοποιείται για τη διατήρηση του συνολικού αριθμού των διαπλοκών. Αντιθέτως, τα αποτελέσματα του μοντέλου είναι ευαίσθητα στη μεταβολή της τιμής του μήκους ισορροπίας των ελατηρίων ερπυσμού. Με αύξηση του l_{SS} η χαλάρωση του διατμητικών τάσεων επιταχύνεται, ενώ ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης και αντίστοιχα το ιξώδες του συστήματος μειώνονται δραστικά.

Τα επόμενα βήματα της μελέτης μας αφορούν στη βελτίωση της παραμετροποίησης του μοντέλου ώστε να προβλέπει καλύτερα τη ρεολογική συμπεριφορά του PEO όπως και στην εφαρμογή του σε συστήματα με διαφορετικό μέσο όρο και κατανομή μοριακών βαρών αλυσίδων, τόσο σε κατάσταση ισορροπίας όσο και υπό ροή.

Ευχαριστίες

Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν στο υπερυπολογιστικό σύστημα Aris HPC της GRNET S.A. στην Αθήνα, στα πλαίσια των προγραμμάτων pr019053_fat (REOWLMS) και pr019053_fat (POLYWLMSRHEO). Η προσαρμογή των συναρτήσεων G(t) σε αθροίσματα εκθετικών πραγματοποιήθηκε με χρήση του λογισμικού ανάλυσης ρεολογίας διαπλεγμένων πολυμερών «RepTate»[7]

Αναφορές

1. Vogiatzis, G. G., Megariotis, G. & Theodorou, D. N. Equation of State Based Slip Spring Model for Entangled Polymer Dynamics. *Macromolecules* **50**, 3004–3029 (2017).
2. Prados, A., Brey, J. J. & Sánchez-Rey, B. A dynamical monte carlo algorithm for master equations with time-dependent transition rates. *J Stat Phys* **89**, 709–734 (1997).
3. Uneyama, T. & Masubuchi, Y. Multi-chain slip-spring model for entangled polymer dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **137**, 154902 (2012).
4. Chappa, V. C., Morse, D. C., Zippelius, A. & Müller, M. Translationally Invariant Slip-Spring Model for Entangled Polymer Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 148302 (2012).
5. Niedzwiedz, K. *et al.* Chain Dynamics and Viscoelastic Properties of Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **41**, 4866–4872 (2008).
6. Tsalikis, D. G., Alatas, P. V., Peristeras, L. D. & Mavrantzas, V. G. Scaling Laws for the Conformation and Viscosity of Ring Polymers in the Crossover Region around M_e from Detailed Molecular Dynamics Simulations. *ACS Macro Lett.* **7**, 916–920 (2018).
7. Boudara, V. A. H., Read, D. J. & Ramírez, J. REPTATE rheology software: Toolkit for the analysis of theories and experiments. *Journal of Rheology* **64**, 709–722 (2020).

Διεργασίες σε πορώδη μέσα

A Lattice-Boltzmann PI controller approach for constant flux immiscible two-phase flows in porous media

D. Lee[1], H. Steeb[1], N. Malamas[2] and A. Yiotis[3]

[1]Institute of Applied Mechanics, University of Stuttgart, Germany

[2]School of Electrical and Computer Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece

[3]School of Rural, Surveying and Geoinformatics Engineering, National Technical University of Athens, Greece

Corresponding author email: ayiotis@mail.ntua.gr

keywords: *Porous media; Immiscible flow; Lattice Boltzmann; PI controller; Constant flux.*

Introduction

Immiscible flow through porous media is a physical process encountered in a wide range of environmental and energy-related applications, including secondary and enhanced oil recovery, soil remediation and geologic CO_2 sequestration, among many others. These processes are commonly modeled for engineering purposes by considering the porous medium as an effective continuum where effective transport properties are defined as macroscopic parameters (e.g. permeability) and momentum fluxes are related to gradients of pressure. This approach, while computationally efficient, has limited applicability as it does not consider the complex non-linear dynamics of interfaces at the pore-scale, from which these effects emanate. To address these challenges, pore-scale models of immiscible flow have been proposed based on the Lattice-Boltzmann approach, that allows for resolving the dynamics of interfaces at sub-pore-scale resolutions, while also offering significant parallelization potential to simulate representative porous domains.

Despite their rigorous modeling potential and proven efficiency in resolving complex flow dynamics, immiscible LB models rely almost exclusively on the application of a body force (e.g. gravity) to drive flow through porous media, thus producing flow conditions that in some cases diverge from physical processes. The implementation of physically consistent constant flux or constant pressure boundary conditions within the LB modeling framework remains a challenging task.

Materials and methods

In this contribution, we propose a novel numerical scheme for applying a constant flux boundary condition in the framework of an immiscible Lattice-Boltzmann model for simulating drainage and imbibition processes through digital porous domains. The scheme relies on a modified version of the pressure boundary model proposed by Wang and Peng, where the inlet pressure is dynamically adjusted during the simulation by volume averaging the calculated interstitial velocity over an interrogation area next to the flow inlet and by subsequently applying a proportional-integral (PI) controller to adjust the inlet pressure for the next time step until a target inlet velocity is achieved.

We validate our approach under different flow scenarios, including for the calculation of the capillary pressure for different values of the wetting angle in straight capillaries (i.e. by applying a zero target velocity for the invading fluid), for the calculation of the inlet pressure dynamics during drainage in a sinusoidal capillary tube, and for the simulation of drainage under both capillary- and viscosity-dominated flow conditions in a microfluidic domain with stochastically distributed solid obstacles. Our simulations demonstrate that the proposed LB-PI scheme can successfully recover the expected analytical solutions in these case studies when capillarity controls the advancement of the interface but also allows for the modeling of more challenging viscosity-dominated processes in complex domains, when multiple pore-throats are invaded simultaneously by the non-wetting phase.

In the latter case, we compare our numerical results with microfluidic experiments performed through PDMS micromodels with the same geometry, as those of the numerical domains, while measuring the inlet pressure under constant inlet flux conditions. The experimental results, in terms of both the dynamics of the phase distribution patterns and the inlet pressure dynamics, compare very favorably with 2D simulations performed using the novel LB-PI scheme, as long as the viscous pressure drop due to the depth of the 3D microfluidic domain is also accounted for.

Results and discussion

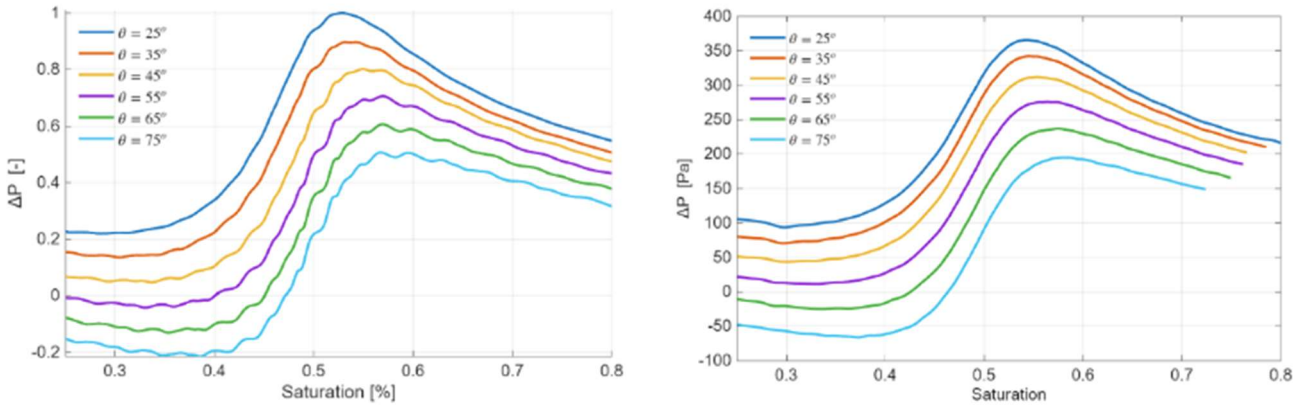


Figure 1. *Pressure difference between the inlet and outlet in a sinusoidal geometry for various contact angles. Left: LB results using the proposed PI controller. Right: corresponding COMSOL simulations.*

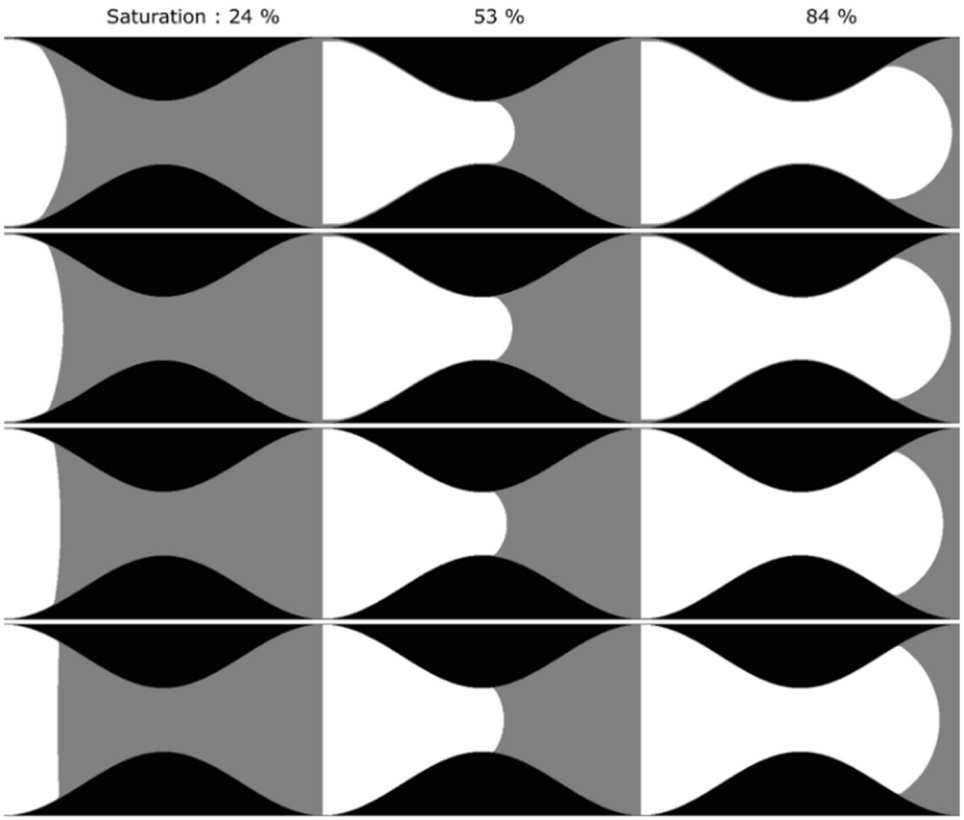


Figure 2. *Phase distribution obtained from the LB simulations at three selected saturations: 24%, 53%, and 84%. For each saturation level, the panels in a row correspond to contact angles ranging from 25◦ to 55◦.*

References

D. Lee, M. Ruf, N. Karadimitriou, Development of stochastically reconstructed 3D porous media micromodels using additive manufacturing: numerical and experimental validation. Sci Rep 14, 9375 (2024).

E.S. Kikkinides, A. Yiotis, E. Kainourgiakis and A.K. Stubos, Thermodynamic consistency of liquid-gas lattice Boltzmann methods: Interfacial property issues., Physical Review E 78, 036702, (2008).

L. Wang and Z-R. Peng., Pressure boundary condition in a multiphase Lattice Boltzmann method and its applications on simulations of two-phase flows, International Journal for Numerical Methods in Fluids 92(7), 669-686, (2020).

A Geostatistical Framework for Modeling the Spatiotemporal Dynamics of Nanoscale Dissolution at Mineral–Water Interfaces

M. D. Koltsidopoulou[1], E. A. Varouchakis[1]

[1]School of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece

Corresponding author email: evarouchakis@tuc.gr

keywords: *nanoscale dissolution, mineral–water interfaces, geostatistics, spatiotemporal dynamics*

Abstract

We present a geostatistically based framework for analyzing the spatiotemporal dynamics of nanoscale dissolution processes occurring at mineral–water interfaces. These processes play a key role in a wide range of geochemical phenomena, including chemical weathering, reactive transport in porous media, and mineral–fluid interactions. Experimental observations increasingly demonstrate that dissolution rates and surface morphology exhibit strong spatial variability due to the heterogeneous distribution of molecular-scale reactive sites across mineral surfaces. As a result, both the evolving surface topography and the associated dissolution dynamics can be interpreted as stochastic fields varying in space and time.

In this study, we investigate the spatiotemporal evolution of nanoscale mineral surfaces using high-resolution Atomic Force Microscopy (AFM) measurements. The resulting datasets reveal complex spatial structures and persistent temporal patterns that challenge traditional statistical descriptions based solely on two-point spatial correlations. To address these complexities, we explore complementary statistical and geostatistical approaches for modeling and reconstructing the evolving surface topography.

Specifically, we consider probabilistic regression techniques based on Gaussian Process Regression (GPR), including localized variants assisted by Self-Organizing Maps (SOM), as well as pattern-based geostatistical simulation using Multiple-Point Statistics (MPS). In addition, Principal Component Analysis (PCA) is employed as a dimensionality-reduction tool to extract dominant spatial modes and to separate large-scale structural variability from fine-scale stochastic patterns.

Model performance is evaluated through cross-validation and controlled masking experiments designed to assess the ability of the different approaches to reconstruct missing or unseen surface regions. Reconstruction quality is quantified using standard statistical metrics such as Root Mean Squared Error (RMSE) and Mean Absolute Error (MAE). The results highlight the complementary strengths of regression-based and pattern-based approaches in capturing both the large-scale organization and the fine-scale heterogeneity of evolving mineral–water interfaces.

Overall, this study demonstrates the potential of combining machine learning and geostatistical tools to analyze complex nanoscale dissolution processes and provides a flexible framework for modeling spatiotemporal variability in reactive mineral systems.

Acknowledgements: This research project is implemented in the framework of H.F.R.I. called “Basic research Financing (Horizontal support of all Sciences)” under the National Recovery and Resilience Plan “Greece 2.0” funded by the European Union – NextGenerationEU (H.F.R.I. Project Number: 16537).

References

Koltsidopoulou, M., Recalcati, C., Riva, M., Guadagnini, A., Varouchakis, E. Characterization of Space-Time Traits of Nanoscale Calcite Dissolution through Multiple-Point Geostatistics. IAMG 2025 Conference Abstracts, Zhuhai, China. October 8-14 2025

Varouchakis, E.A., Koltsidopoulou, M.D., Pavlides, A. Designing robust covariance models for geostatistical applications. Stoch Environ Res Risk Assess 39, 2517–2527, 2025. https://doi.org/10.1007/s00477-025-02982-6

Stochastically reconstructed 3D heterogeneous microstructures with fine-tuned transport properties

S. Nerantzaki[1], G.A. Kondyli[1], E. Antoniou[1], D.T Hristopulos[2] and A. Yiotis[3]

[1]School of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece

[2]School of Electrical and Computer Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece

[3]School of Rural, Survey and Geoinformatics Engineering, National Technical University of Athens, Greece

Corresponding author email: snerantzaki@tuc.gr

keywords: *stochastic reconstruction; porous media; covariance models; pore-scale transport.*

Introduction

Transport processes in geologic macroporous media are central to environmental and energy applications such as geothermal systems, groundwater flow, oil recovery, and CO_2 sequestration. These processes are typically modeled using a continuum framework based on the Representative Elementary Volume (REV), where transport fluxes are linked to gradients of pressure, concentration, and temperature. In this approach, pore-scale heterogeneity is represented through effective volume-averaged parameters (e.g., permeability, dispersion coefficients), but its direct influence on flow behavior is not explicitly resolved.

Pore-scale experimental studies using transparent 2D micromodels have enabled visualization of key processes, such as multiphase flow dynamics and ganglia movement. However, these systems lack realistic three-dimensional structure and representative pore-scale heterogeneity. Recent advances in additive manufacturing (3D printing) allow the fabrication of 3D porous micromodels with controlled and reproducible geometries, enabling more realistic investigation of pore-scale transport processes.

Materials and methods

We develop a stochastic FFT-based (Fast Fourier Transform) methodology for generating 3D porous microstructures with controlled transport properties. A latent Gaussian random field is constructed by generating random values and filtering them in the frequency domain using selected covariance-based spectral filters (e.g., Gaussian, Exponential). The filtered field is transformed back to real space and thresholded to match a target porosity, thus producing a random binary porous structure that mimics the internal microstructure of real geologic porous domains.

The resulting designs are then fabricated using high-resolution 3D printing (material jetting and photopolymerization). As a case study, scaled replicas of sandstone structures are produced. Their transport properties and pore-scale structures are characterized using X-ray micro-CT and microfluidic experiments. A similar approach is then applied to recover the transport properties of a wide family of real sandstone X-ray micro-CT samples, including Parker, Bentheimer and Berea. These samples are analyzed using indicator functions (solid = 1, void = 0), from which empirical

spatial correlation functions are computed. Various covariance families (Gaussian, Exponential, Matérn, Cauchy, Rational Quadratic, and mixtures) are fitted using weighted least squares. The best-performing models are used to generate synthetic structures matching the porosity and spatial characteristics of real samples. The permeability and formation factors of the reconstructed digital domains are then computed using standard Lattice Boltzmann and Random Walk numerical models, and compared to the experimental and numerical values recovered for the corresponding X-ray samples.

Results and discussion

Increasing the correlation length (λ) in Gaussian-based reconstructions produces smoother and more connected pore structures (Figure 1), resulting in larger characteristic pore sizes while preserving overall porosity. Permeability increases with correlation length (Figure 2), as both experimental measurements and numerical simulations consistently show enhanced connectivity and flow efficiency. The results align with classical permeability–porosity relationships (e.g., Kozeny–Carman). Furthermore, the analysis of real sandstone samples shows that multi-scale covariance models provide the best representation of pore structure. Among single-scale models, the Cauchy covariance performs best, while Gaussian–Cauchy and Cauchy–Cauchy mixtures yield the highest overall accuracy, indicating the presence of multiple correlation scales in natural media.

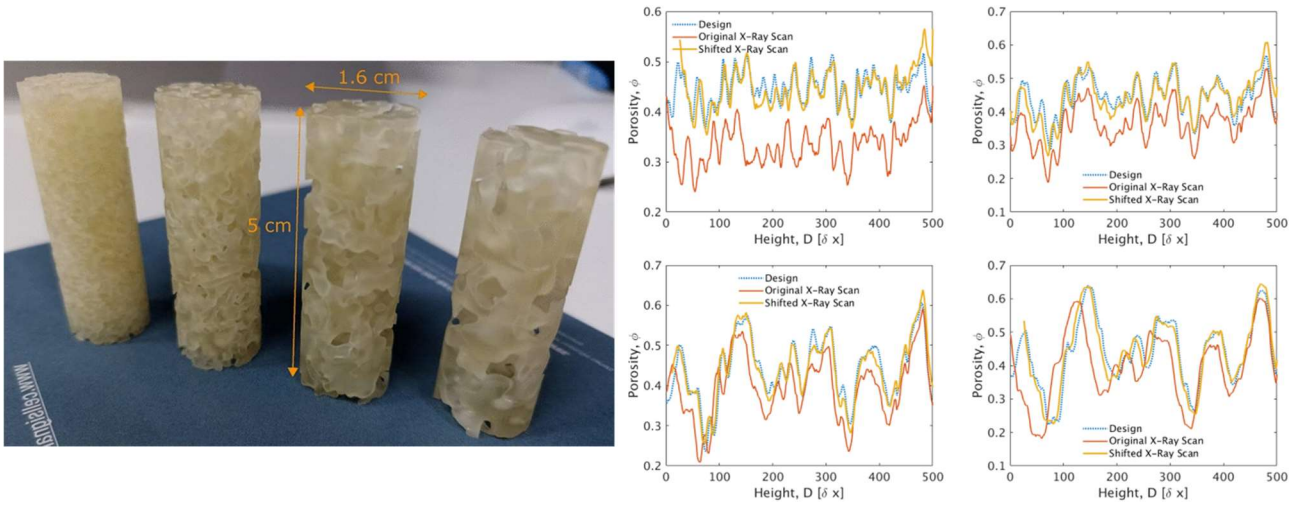


Figure 1. *Representative cylindrical porous micromodels (left) with height ≈ 5 cm and diameter ≈ 1.6 cm, produced using stochastic reconstruction (Gaussian model) with different correlation lengths. The panels on the right show comparisons of the x–y averaged porosity profiles along the specimen height between the digital designs and the corresponding X-ray micro-CT scans of the printed samples.*

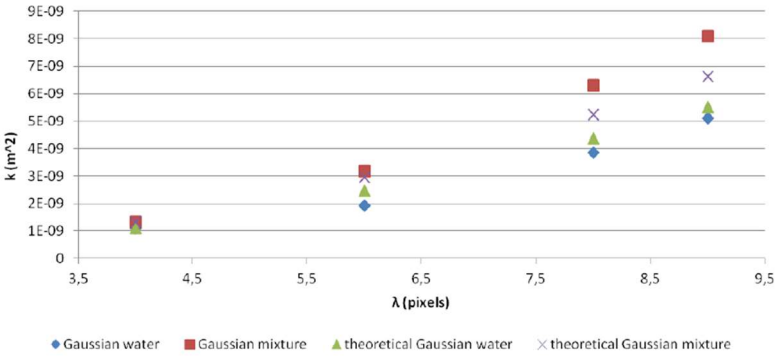


Figure 2. *Permeability of printed samples derived from a Gaussian covariance model plotted against the correlation length (λ).*

Conclusions

- A stochastic FFT-based framework was developed for designing 3D porous microstructures with controlled transport properties.
- Fabricated micromodels reproduce the structural and transport characteristics of digital designs.
- Natural sandstone is better represented by multi-scale covariance models.
- Gaussian–Cauchy and Cauchy–Cauchy mixtures provide the best overall fit.

Acknowledgements: This work has been partially supported by the Hellenic Foundation for Research and Innovation (HFRI) through the research grant “3DmicroPores”.

References

Hristopulos, D.T., 2020. Random Fields for Spatial Data Modeling: A Primer for Scientists and Engineers. *Springer*, Dordrecht, The Netherlands

Lee, D., Ruf, M., Karadimitriou, N., Steeb, H., Manousidaki, M., Varouchakis, E.A., Tzortzakis, S., Yiotis, A., 2024. Development of stochastically reconstructed 3D porous media micromodels using additive manufacturing: numerical and experimental validation. Sci Rep 14, 9375. https://doi.org/10.1038/s41598-024-60075-w

Γεωλογική Αποθήκευση CO_2 στο πεδίο Sleipner: Παραμετρική ανάλυση της μακροχρόνιας δυναμικής φάσεων με χρήση MRST

Σ. Ψυλλάκη, Σ. Νεραντζάκη, Ε. Αντωνίου και Α. Γιώτης

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Α. Γιώτης

Σχολή Αγρονόμων-Τοπογράφων και Μηχανικών Γεωπληροφορικής

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

Λέξεις κλειδιά: *Γεωλογική αποθήκευση CO2; Πεδίο Sleipner; Σχηματισμός Utsira; Matlab Reservoir Simulation Toolbox*

Εισαγωγή

Η γεωλογική αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) αποτελεί μία από τις βασικότερες τεχνολογικές επιλογές για τον περιορισμό του καθαρού ισοζυγίου εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στο πλαίσιο της Ευρωπαϊκής στρατηγικής για το κλίμα μέχρι το έτος 2050. Η τεχνολογία Carbon Capture and Storage (CCUS) βασίζεται στη δέσμευση CO_2 απευθείας από βιομηχανικές πηγές και στην εισπίεσή του σε υπερκρίσιμη κατάσταση σε κατάλληλους βαθείς γεωλογικούς σχηματισμούς, όπως υφαλμυρούς υδροφορείς ή ταμιευτήρες υδρογοναθράκων, όπου παραμένει μόνιμα αποθηκευμένο μέσω μίας σειράς φυσικοχημικών και γεωχημικών μηχανισμών. Το έργο Sleipner στη Βόρεια Θάλασσα αποτελεί ένα από τα πρώτα και πλέον χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα της συγκεκριμένης τεχνολογίας CCUS. Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυναμική της φάσης του CO_2 στο γεωλογικό σχηματισμό Utsira μέσω αριθμητικών προσομοιώσεων πολυφασικής ροής με τη χρήση του υπολογιστικού εργαλείου ανοιχτού κώδικα Matlab Reservoir Simulation Toolbox (MRST) σε χρονικό ορίζοντα 1000 ετών με στόχο την κατανόηση της εξέλιξης της πίεσης στο σημείο εισπίεσης και των μηχανισμών μόνιμης αποθήκευσης όπως η δομική παγίδευση και η διαλυτοποίηση του CO_2 μετά την ολοκλήρωση της φάσης εισπίεσης.

Υλικά και Μέθοδοι

Η μελέτη βασίστηκε σε γεωλογικά δεδομένα του σχηματισμού Utsira στη Βόρεια Θάλασσα, τα οποία περιλαμβάνουν πορώδες, διαπερατότητα και στρωματογραφική δομή του ταμιευτήρα. Η προσομοίωση της εισπίεσης και της μετανάστευσης του CO_2 πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού Matlab Reservoir Simulation Toolbox (MRST) εφαρμόζοντας δισδιάστατο μοντέλο Vertical Equilibrium (VE). Εξετάστηκαν τρία σενάρια ρυθμού εισπίεσης που ανταποκρίνονται στις τρέχουσες συνθήκες που εφαρμόζονται στο πεδίο (0.5, 1.0 και 1.5 Mt/yr). Η επίλυση της ροής πραγματοποιήθηκε με τον solver incompTPFA, ενώ η μεταφορά του CO_2 υπολογίστηκε με τον αριθμητικό επιλυτή implicitTransport. Η

ανάλυση επικεντρώθηκε στη δυναμική του πεδίου της πίεσης στο πηγάδι εισπίεσης και στον μέσο κορεσμό CO_2 στον ταμιευτήρα, προκειμένου να αξιολογηθεί η συμπεριφορά και η μακροχρόνια σταθερότητα της γεωλογικής αποθήκευσης.

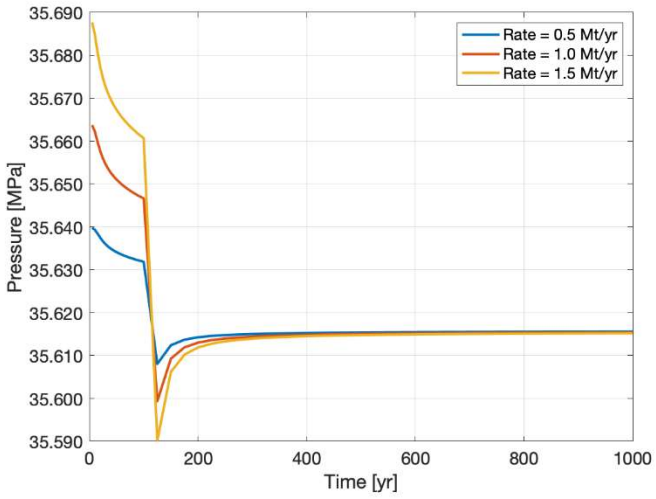
Αποτελέσματα και Συζήτηση

Πίνακας 1: *Μέγιστη πίεση στο Sleipner field για διαφορετικά σενάρια injection rate*

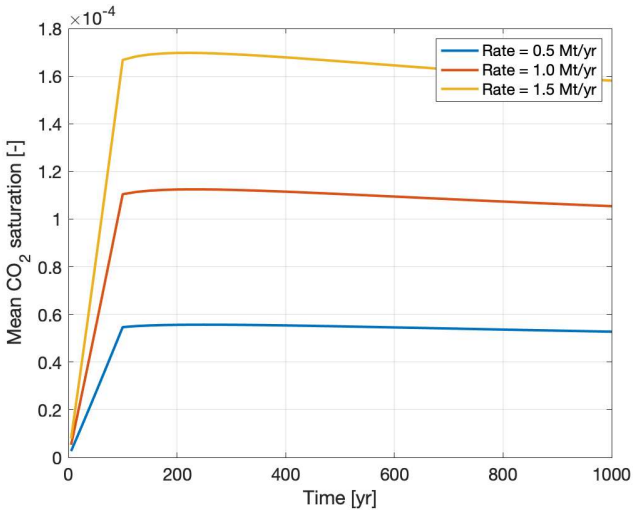
Injection Rate (Mt/έτος)	Μέγιστη πίεση (MPa)	Παρατηρήσεις
0.5	35.640	Χαμηλή αύξηση πίεσης, αργή μετανάστευση CO_2
1.0	35.664	Ομαλή αύξηση πίεσης, ευρεία μετανάστευση CO2
1.5	35.688	Υψηλή πίεση, ταχύτερη εξάπλωση του CO_2

Πίνακας 2: *Μέση κορεσμένη περιοχή CO_2 (Mean CO_2 saturation) κατά την πάροδο των χρόνων*

Χρόνος (έτη)	0.5 Mt/έτος	1.0 Mt/έτος	1.5 Mt/έτος
100	5.5×10^{-5}	1.11×10^{-4}	1.67×10^{-4}
200	5.6×10^{-5}	1.12×10^{-4}	1.70×10^{-4}
500	5.5×10^{-5}	1.10×10^{-4}	1.66×10^{-4}
1000	5.3×10^{-5}	1.06×10^{-4}	1.60×10^{-4}



Σχήμα 1: *Εξέλιξη της πίεσης στο σημείο εισπίεσης του πεδίου Sleipner για διαφορετικούς ρυθμούς έγχυσης CO_2 (0.5, 1.0 και 1.5 Mt/yr)*



Σχήμα 2: *Εξέλιξη του μέσου κορεσμού CO_2 στον ταμιευτήρα για διαφορετικούς ρυθμούς εισπίεσης (0.5, 1.0 και 1.5 Mt/yr).*

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων δείχνουν ότι ο ρυθμός εισπίεσης CO_2 επηρεάζει σημαντικά τόσο την εξέλιξη της πίεσης στο πηγάδι όσο και την ανάπτυξη του πεδίου της φάσης CO_2 στον σχηματισμό Utsira. Η αύξηση του ρυθμού έγχυσης από 0.5 σε 1.5 Mt/yr οδηγεί σε ελαφρώς υψηλότερες μέγιστες πιέσεις, χωρίς όμως να προκαλεί σημαντική υπερπίεση στον ταμιευτήρα. Παράλληλα, μεγαλύτεροι ρυθμοί έγχυσης οδηγούν σε υψηλότερες τιμές μέσου κορεσμού CO_2 και μεγαλύτερη εξάπλωση του plume μέσα

στον σχηματισμό. Μετά τη διακοπή της έγχυσης, η πίεση τείνει να σταθεροποιείται και ο κορεσμός μειώνεται ελαφρά λόγω μετανάστευσης και παγίδευσης του CO_2 στο πορώδες μέσο. Συνολικά, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι ο σχηματισμός Utsira παρουσιάζει κατάλληλη συμπεριφορά για ασφαλή και μακροχρόνια γεωλογική αποθήκευση CO_2 για τα εξεταζόμενα σενάρια.

Αναφορες

Sleipner CO_2 Storage Project – Equinor. https://www.equinor.com/energy/carbon-capture-utilisation-and-storage

SINTEF MRST Project https://www.sintef.no/projectweb/mrst/

IPCC (2005). *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press.

Lie, K. A. (2019). *An Introduction to Reservoir Simulation Using MATLAB/GNU Octave – MRST.* Cambridge University Press.

Parallel Speedup Optimization of a lattice Boltzmann MPI program for applications on Porous Media flows

N. Malamas[1] , A. G. Yiotis[2]

[1]School of Electrical and Computer Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece
nmalamas@tuc.gr

[2]School of Rural, Surveying and Geoinformatics Engineering, National Technical University of Athens,
Greece
ayiotis@mail.ntua.gr

keywords: *Immiscible flows; Lattice Boltzmann; Message Passing Interface (MPI); Parallel Speedup; D2Q9 Domain Decomposition.*

Introduction

The study of single- and multiphase flows in porous media is of major importance in industrial and environmental applications, including separations, enhanced oil recovery, groundwater pollution, and soil remediation. These immiscible flows exhibit highly nonlinear behavior due to the combined effects of capillary, viscous, and gravitational forces, rendering rigorous field-scale modeling particularly challenging.

To address these challenges, pore-scale modeling approaches are recently employed, where transport phenomena are modeled by solving conservation laws and interfacial dynamics at sub-pore-scale resolution. In this context, we have previously developed a parallel Lattice Boltzmann (LB) code based on the discretized Boltzmann equation for dense fluids, using the D2Q9 velocity scheme (Fig. 1). This approach employs a two-distribution function approach to simulate phase and pressure fields over multiple timesteps, and have proved to be an indispensable simulation tool for predicting complex field-scale flow regimes at the cost, however, of significantly increased computational time and hardware resources. The objective of the present work is to significantly improve the parallel efficiency of our code by implementing novel MPI functions, introduced in more recent standards and implementations of MPI, while also optimizing MPI-based communications by reducing data transfer overhead and latency. .

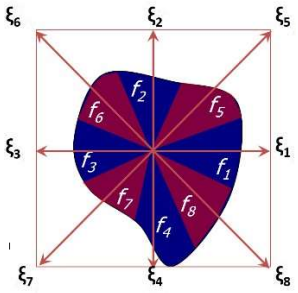


Figure 1. *The D2Q9 scheme used to discretize our computational domain.*

Materials and methods

The Lattice Boltzmann Method (LBM) provides a balance between microscopic accuracy and macroscopic efficiency, making it suitable for modeling complex porous media flows. Due to its computational cost, parallelization using MPI is necessary in order to simulate physically meaningful systems. In this context, the simulations of the present study were performed on the ARIS supercomputing system (GRNET).

The computational domain is decomposed along the y-axis, with each MPI process handling a subdomain. To ensure correct boundary handling, “ghost boundaries” (halo regions) are introduced, where processes exchange boundary information with neighboring processes (Fig. 2).

Performance analysis was carried out using standard parallel efficiency profiling tools, such as Scalasca and Score-P, thus enabling the identification of the time spent in computation, communication, and synchronization, as well as sources of idle CPU time.

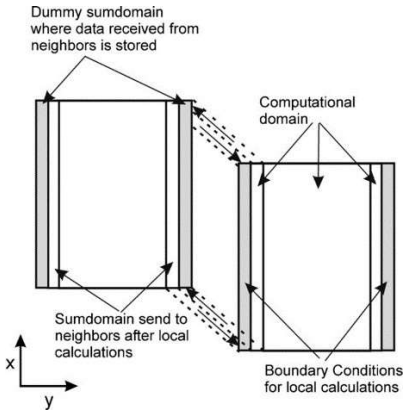


Figure 2. Schematic of domain decomposition approach demonstrating also the location of the *the ghost boundaries introduced to temporarily store the boundary values that are communicated by neighboring processes.*

Results and discussion

Execution time is dominated by two factors: local computations and inter-process communication, handled by MPI functions. For large numbers of processes, local computations become negligible due to the efficiency of modern compilers (e.g., loop optimizations, vectorization such as AVX-512).

However, communication overhead becomes the primary bottleneck. Profiling revealed that performance degradation at higher parallelism levels is mainly due to synchronization and data aggregation operations. As shown in Fig. 3, the achieved speedup becomes sub-linear beyond a certain number of processes due to increased communication costs. The main bottlenecks were identified as:

- Frequent global reductions (MPI_Allreduce),
- Inefficient synchronization points,
- Excessive data exchange during boundary communication.

To address these issues:

- The frequency of global reductions was reduced,
- Synchronization was optimized using better placement of MPI_Waitall,
- Data transfer was minimized by exchanging only non-solid boundary points.

These optimizations significantly improved performance, yielding an overall speedup increase of approximately 30%

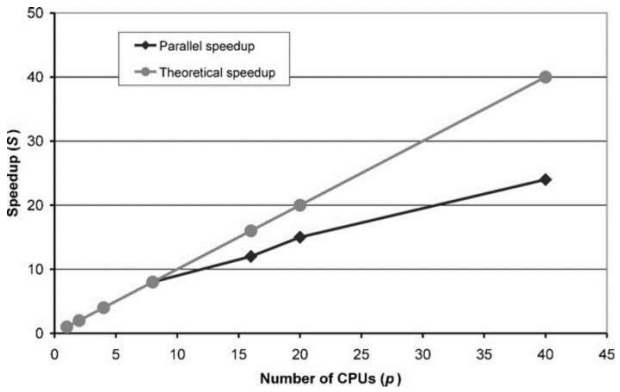


Figure 3. *Theoretical and actual parallel speedup as a function of the core processes utilized.*

References

[1] E.S. Kikkinides, A. Yiotis, E. Kainourgiakis and A. K. Stubos. Thermodynamic consistency of liquid-gas lattice boltzmann methods: Interfacial property issues., Physical Review E 78, 036702, (2008).

[2] Andreas G. Yiotis, John Psihogios, Michael E. Kainourgiakis, Aggelos Papaioannou, Athanasios K. Stubos. A lattice Boltzmann study of viscous coupling effects in immiscible two-phase flowin porous media (2007).

Tortuosity extraction of laser-engineered electrodes for enhanced Li-ion battery performance

Dimitra Markoglou[1], Evaggelia Tsakali[1], Vasilis Papatheodorou[2], Dimitra Roumelioti[1], Michalis Athanasiou[1], Nadia Bali[1,2], Spyros N. Yannopoulos[1,3]

[1]Istitute of Chemical Engineering Sciences/FORTH, Patras, Greece

[2]Mechanical Engineering/ School of Engineer, University of Peloponnese, Patras, Greece

[3]Department of Chemistry, University of Patras, GR-26504, Rio-Patras, Greece

Corresponding author email: sny@iceht.forth.gr

keywords: *Porous carbon electrodes, tortuosity, battery models, Li-ion Batteries.*

Introduction

As the global transition toward sustainable mobility accelerates, the demand for high-performance batteries that combine *high energy density* with *rapid power delivery* has never been greater. To overcome the current bottlenecks in fast-charging performance, it is critical to investigate the interplay between electrode porosity, tortuosity, and thickness, as these structural properties directly influence electrolyte infiltration and lithium-ion diffusion [1]. As the demand for high-power density increases, there is a growing necessity for scalable manufacturing technologies that can modify electrode surfaces with micrometer precision. Laser processing offers a promising route for tailoring the pore morphology of carbon-based electrodes, with direct implications for mass transport and electrochemical performance. In this work, the effects of laser treatment on the surface microstructure of graphite and graphene-based electrodes were quantitatively investigated using image-based analysis of scanning electron microscopy (SEM) images. A Python-based modeling framework was developed to extract key structural descriptors, including geometrical tortuosity, surface porosity, pore size distributions, and pore shape characteristics. In addition, battery models were developed in ANSYS 2026 and COMSOL Multiphysics 6.3 to provide further insights and enable comparative analysis. The pore-scale differences identified from the image analysis were incorporated into the models and translated to the macroscopic description of a battery cell.

Materials and methods

Geometrical tortuosity is a key structural parameter governing transport processes in porous electrodes, as it describes the extent to which transport pathways deviate from a straight line through the pore network. Higher tortuosity values indicate more convoluted pathways, which increase the effective transport distance for ionic species and consequently reduce the effective diffusivity within the electrode. In electrochemical energy storage systems, such as batteries and supercapacitors, tortuosity strongly influences ion transport [2], electrolyte accessibility, and overall rate capability. Therefore, reducing tortuosity [3] can significantly enhance mass transport and improve electrochemical performance. In this work, tortuosity was quantified from SEM-derived pore structures using a graph-based shortest-path approach, enabling a direct comparison between untreated and laser-treated electrodes. The results reveal a substantial reduction in tortuosity after laser processing, indicating the formation of more direct and efficient transport pathways within the modified pore network. These structural changes are expected to facilitate improved ionic transport and contribute to enhanced electrochemical accessibility at the electrode surface.

These characterization strategies are well established in literature, commonly through stochastic Monte Carlo simulations or pore network modeling (OpenPNM), whereas in this work they are primarily derived from SEM image-based modeling. In this approach SEM image-based pore-network characterization of the laser-modified graphene electrodes was quantified by an image-based workflow using high-resolution SEM

micrographs. For each transport direction, starting nodes were defined along the inlet boundary at locations corresponding to pore pixels, while end nodes were defined along the opposite outlet boundary. The shortest effective transport path length, L_{path}, was computed using Dijkstra's algorithm [4] by identifying the minimum-cost path connecting any inlet–outlet node pair.

Results and discussion

Laser treatment induces significant modifications in the pore morphology of both graphite and graphene-based Li-ion battery electrodes. The SEM image analysis reveals that laser processing increases surface porosity and shifts pore size distributions toward larger equivalent diameters, indicating pore enlargement and partial pore coalescence. A key finding is the substantial reduction in geometrical tortuosity following laser treatment. As shown in Table 1, the average tortuosity decreases from 5.48 to 2.89 in graphene electrodes and from 2.57 to 1.83 in graphite electrodes. This reduction indicates the formation of more direct transport pathways through the pore network, which is expected to facilitate improved ion diffusion and electrolyte accessibility.

Table 1. Estimation of average geometrical tortuosity, τ, for various electrodes.

Electrode type	τ (average value)
Graphene untreated	5.48 ±0.45
Graphene lased	2.89±0.36
Graphite untreated	2.57±0.20
Graphite lased	1.83±0.17

Despite these common trends, distinct differences are observed between the two materials. In graphite electrodes, laser processing primarily enlarges pre-existing elongated pores while preserving their anisotropic morphology. In contrast, graphene electrodes exhibit broader pore size distributions and increased structural heterogeneity, suggesting enhanced pore coalescence and morphological relaxation. The incorporation of these pore-scale descriptors into battery models highlights how microstructural changes influence macroscopic transport behavior, linking structural engineering at the electrode surface to potential improvements in electrochemical performance.

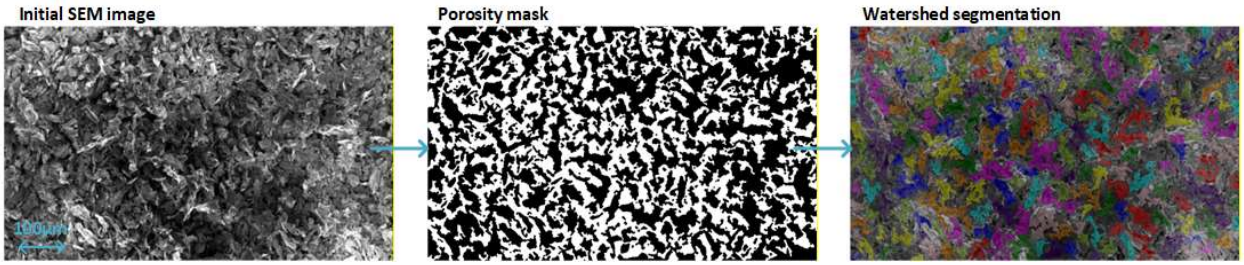


Figure 1. *SEM image processing sequence for identifying well-defined pores (free space) and calculating porosity.*

Conclusions

This study demonstrates that laser processing is an effective strategy for engineering the pore structure of carbon-based electrodes. Image-based analysis reveals that laser treatment increases surface porosity, enlarges pore sizes, and significantly reduces geometrical tortuosity. These microstructural changes promote more efficient transport pathways within the electrode structure. Furthermore, integrating experimentally derived pore descriptors into multiphysics battery models provides a framework for linking pore-scale morphology with macroscopic battery performance. The results highlight the potential of laser-assisted microstructural engineering as a tool for optimizing porous electrodes in Li-ion battery applications.

Acknowledgements: This study is supported by the Horizon Europe Program INERRANT: Funded by the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under grant agreement N° 101147457.

References

1. Yao, Yu-Xing, et al. "Principles and trends in extreme fast charging lithium-ion batteries." *EES Batteries* 1.1 (2025): 9-22

2. Goel, V., et al., Optimization of laser-patterned electrode architectures for fast charging of Li-ion batteries using simulations parameterized by machine learning. Energy Storage Materials, 2023. 57: p. 44–58.

3. Usseglio-Viretta, Francois LE, et al. "Quantitative relationships between pore tortuosity, pore topology, and solid particle morphology using a novel discrete particle size algorithm." *Journal of The Electrochemical Society* 167.10 (2020): 100513.

4. G Peng L, Zhang S, Zhang H, Guo Y, Zheng W, Yuan X, et al. Study on tortuosity from 3D images of nuclear graphite grades IG-110 by Dijkstra's algorithm and fast marching algorithm. Powder Technology. 2023;427:118698.

Reduced net capillary pressure drop analysis for NWP blobs driven within periodic capillary tubes

K. Mouravas[1], N. Papachristou[2], G. Kamvyssas[3], A. Yiotis[4] and M. Valavanides[1.2]

[1]Dept. of Civil Engineering, University of West Attica, Athens, Greece

[2]School of Science & Technology, Hellenic Open University, Patras, Greece

[3]Dept. of Mechanical Engineering, University of Peloponnese, Patras, Greece

[4]School of Rural, Surveying & GIS Eng., National Technical University, Athens, Greece

Corresponding author email: marval@uniwa.gr

keywords: *two-phase flow; drops in pores; viscosity; capillarity; hysteresis.*

Introduction

We present results from an ongoing study (Papachristou *et al.*, 2026) aimed at estimating the relative magnitude of the net capillary pressure drop across a non-wetting phase (NWP) blob driven through a periodic capillary tube filled with a wetting phase (WP). The NWP blob is assumed to be sufficiently large to remain in contact with the tube walls.

A lubrication-approximation flow analysis is implemented to estimate viscous flow resistance arising from bulk viscosity. To account for inherent hysteresis effects, different contact angles are assigned to the advancing and receding N/W menisci. Based on this framework, we derive analytical expressions for the reduced capillary pressure drop, defined as the capillary pressure drop relative to the viscous pressure drop.

Within this context, we evaluate the relative contribution of capillary and viscous mechanisms to the overall flow resistance across a broad range of flow conditions spanning 2-3 orders of magnitude in the capillary number, *Ca*, and the flowrate ratio, *r*.

Assuming fixed advancing and receding contact angles during displacement of the NWP along the capillary tube, we also explore the geometric parameter space of sinusoidal capillary tubes to identify conditions under which meniscus curvature reversal occurs, leading to a transition between drainage- and imbibition-type flow behavior.

Results and discussion

The calculations indicate that, when contact angle hysteresis is considered, the net capillary pressure drop can significantly exceed the viscous pressure drop over an extended domain of the NWP/WP/PM system parameters (mainly viscosity ratio, fluid wettability and pore geometry). This behavior is particularly pronounced when NWP drops are displaced at flow conditions described by low *Ca* and low *r* values.

The predictions of the simplified analytical model are validated against:

(a) numerical immiscible flow simulations based on a coupled Level-Set and Stokes flow model, and implemented using the commercial software COMSOL™ Multiphysics,

(b) lattice-Boltzmann (LB) simulations using a constant flux PI controller recently developed by Lee *et al* (2026), and

(c) microfluidic experiments conducted in specially fabricated PDMS (Poly-Di-Methyl-Siloxane) micromodels (Mouravas *et al.*, 2026).

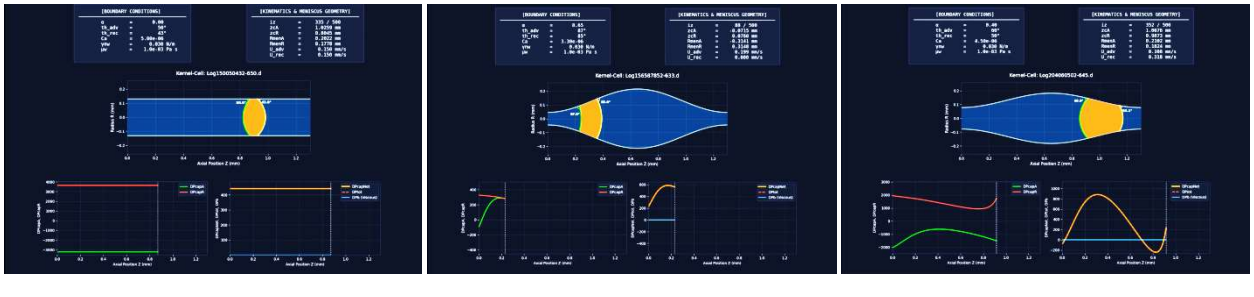
These comparisons demonstrate good qualitative agreement and confirm the importance of hysteresis-induced capillary effects in determining the overall pressure drop.

Conclusions

The analysis shows that, when contact angle hysteresis is taken into account, the net capillary pressure drop can substantially exceed the viscous pressure drop across a wide range of NWP/WP/PM system parameters and flow conditions, particularly at low capillary numbers and flow-rate ratios.

These findings suggest that capillarity effects associated with hysteresis should be explicitly incorporated in capillary tube models of two-phase flow in pore networks, in order to provide a more rigorous, mechanism-based description across an extended range of flow regimes (Valavanides, 2018).

Acknowledgements: This study is partially supported by projects HydroLab 81730, University of West Attica.



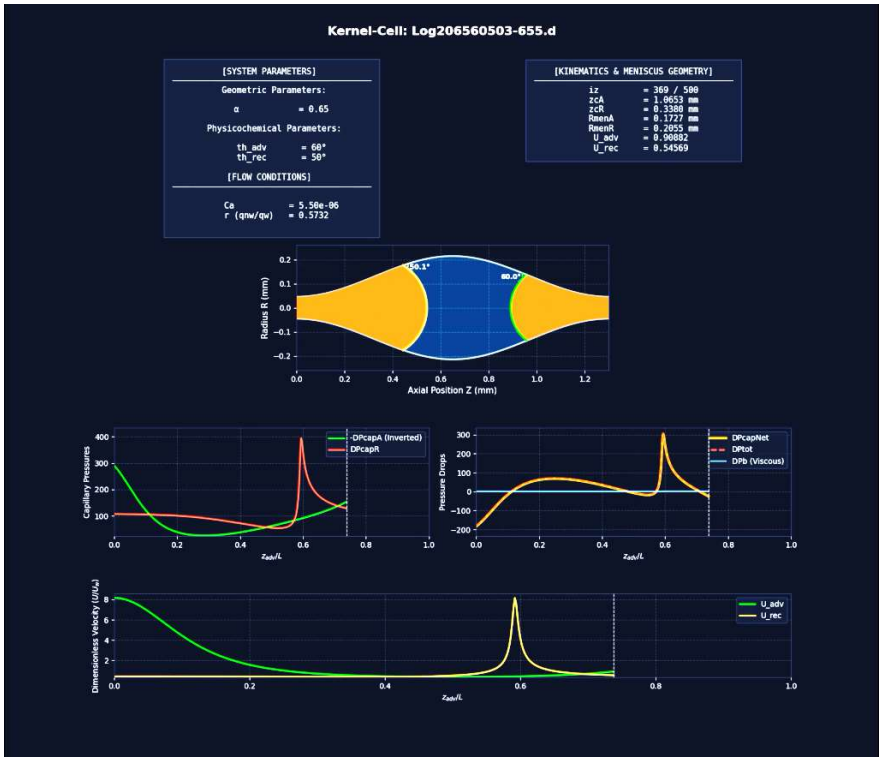


Figure 1. *Indicative calculations from a systematic parametric study showing the relative effect of the capillary resistances (hysteresis): (top) different configurations of the capillary tube geometry and wettability; (bottom) video snapshot details of the analysis. (https://users.uniwa.gr/marval/HydroLab/dropsinpores.html)*

References

Valavanides M., 2018. Oil fragmentation, interfacial surface transport and flow structure maps for two-phase flow in model pore networks. Predictions based on extensive, DeProF model simulations. *Oil & Gas Sci. Tech. - Rev. IFP Energies nouvelles*, **73**(6), 1–36, https://doi.org/10.2516/ogst/2017033

Papachristou, N., Mouravas, K., Valavanides, M., 2026. Drops in Pores. Hydrolab postgraduate theses, University of West Attica, https://users.uniwa.gr/marval/HydroLab/dropsinpores.html

Mouravas K., Karadimitriou, N., Steeb, H., Valavanides, M., 2026. Experimental study of drop displacement dynamics in microfluidic capillaries. *15th PSXM 2026 15th Panhellenic Scientific Conference on Chemical Engineering,* https://pesxm15.tuc.gr/

Lee D., Malamas N., Steeb H., Yiotis A., 2026. A Lattice-Boltzmann PI controller approach for constant flux immiscible two-phase flows in porous media. *15th PSXM 2026 15th Panhellenic Scientific Conference on Chemical Engineering*

Experimental study of drop displacement dynamics in microfluidic capillaries

K. Mouravas[1,2], N. Karadimitriou[2], N., H. Steeb[2], M. Valavanides[1]

[1]Dept. of Civil Engineering, University of West Attica, Athens, Greece

[2]Insitute of Applied Mechanics, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany

Corresponding author email: marval@uniwa.gr

keywords: *microfluidics; drops; viscosity; capillarity; wettability.*

Introduction

We present results from an ongoing study aimed at estimating the relative magnitude of the net capillary pressure drop across a non-wetting phase (NWP) blob as it is driven through a periodic capillary tube filled with a wetting phase (WP). To this end, we conduct an experimental investigation of NWP plugs and droplets displaced within microfluidic capillaries under varying flow conditions, spanning regimes from capillary-dominated to viscous-dominated flow.

Two types of microfluidic capillary cell models are designed and fabricated in PDMS (polydimethylsiloxane) using the methodology described in Karadimitriou *et al.* (2013). The resulting microfluidic cells are planar (2D) and exhibit a periodic, symmetric geometry. The void space is confined between two parallel horizontal planes of relatively small separation (depth) and is structured to form a symmetric, periodic, orthogonal pattern along the longitudinal vertical plane of symmetry.

Two variants of the unit cell geometry are considered (see Figure 1).

(a) Cell with sinusoidally varying width ("*SinusC*"). This configuration consists of a symmetric conduit with an orthogonal cross-section whose width varies sinusoidally along the longitudinal axis, z. The width is defined as $w(z) = w_0[1 - a\cos(2\pi\, z/L)]$, where L is the constant periodic length of the cell, a ($0 \le a < 1$) is the dimensionless amplitude of oscillation, and, w_0 is the mean width of the cell.

(b) Smooth chamber–throat unit cell ("*SmoothC*"). This configuration represents a classical chamber-and-throat geometry with a smooth transition between elements. A typical unit cell consists of two chambers connected by a throat. The chambers are shallow conduits of orthogonal cross-section, while the throat has a constant cross-section. Smooth (sinusoidal) transitions are employed at the throat–chamber junctions.

The origin of the Cartesian coordinate system ($z = 0$) is located midway between two adjacent lattice nodes. The longitudinal profile of the vertical walls is defined piecewise as follows: the throat region, of constant width w_i, extends from $z = -t_{ij}$ to $z = t_{ik}$. Adjacent to the throat, two sinusoidal transition regions extend from $z = -c_{ij}$ to $z = -t_{ij}$ and from $z = t_{ik}$ to $z = c_{ik}$, where the width varies smoothly from $w_i/2$ to Y_{ij} and from $w_i/2$ to Y_{ik} respectively, for each half of the cell. Beyond these regions, the chamber sections are defined by circular arcs extending from $z = -c_{ij}$ to $z = -1/2 + D_{cj}\sqrt{2}/4$ and from $z = -c_{ik}$ to $z = 1/2 - D_{ck}\sqrt{2}/4$. The values of the geometric parameters c_{ij}, t_{ij}, Y_{ij} are calculated in terms of the throat width, w_i, and the chamber diameters, D_j, by imposing continuity of width and its derivative in the transition between the adjacent curves, i.e. across c_{ij}, t_{ij}.

Basic methodology & implementation protocol

After saturating the capillary cell with the wetting phase (WP), a constant volumetric flow rate is imposed while injecting non-wetting phase (NWP) plugs and droplets. These are sufficiently large to maintain contact with the capillary walls as they are displaced by the WP flow. A range of volumetric flow rates is explored in combination with different NWP plug and droplet sizes, enabling the investigation of a broad spectrum of flow conditions spanning 2–3 orders of magnitude in both the capillary number, *Ca*, and the flow-rate ratio, *r*.

Results and discussion

By capturing snapshots of the plugs and droplets as they traverse the capillaries, we analyze the evolution of contact angles and assess the influence of capillary geometry and flow conditions. In particular, we identify conditions under which meniscus curvature reversal occurs, marking a transition between drainage- and imbibition-type flow regimes.

In addition, we measure the pressure drop induced at the inlet and outlet ports of the capillary tube. These measurements are compared against:

(a) theoretical predictions based on a combined Hele-Shaw flow analysis for viscous pressure losses and Young–Laplace formulations for capillary resistance; and

(b) numerical simulations of immiscible flow using a coupled Level-Set and Stokes flow model implemented in COMSOL Multiphysics® (Mouravas *et al.*, 2026).

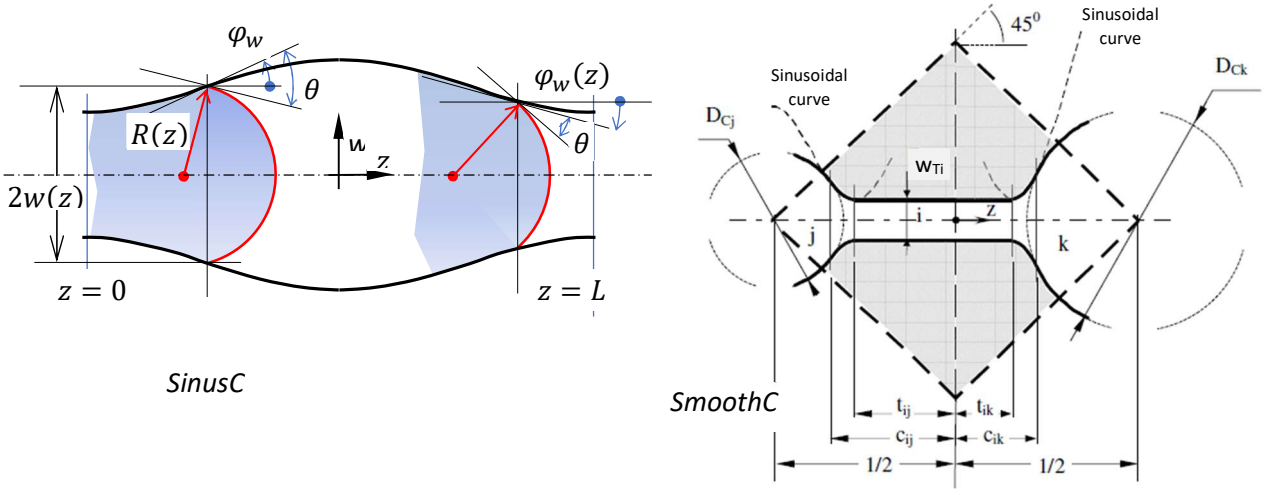


Figure 1. *Geometric layout of the two types of planar microfluidic capillary cells with orthogonal cross-sections, used in the experimental study: (left) sinusoidal varying width cell (SinusC); (right) Smooth chamber–throat cell (SmoothC)*

Conclusions

The analysis demonstrates that, when contact angle hysteresis is accounted for, the net capillary pressure drop can significantly exceed the viscous pressure drop over a wide range of NWP/WP/porous medium system parameters and flow conditions, particularly at low capillary numbers and low flow-rate ratios.

These findings highlight the importance of explicitly incorporating hysteresis-related capillary effects into capillary tube models of two-phase flow in pore networks. Doing so enables a more rigorous, mechanism-based description of flow behavior across an extended range of flow regimes (Valavanides, 2018).

Acknowledgements: This study is partially supported by Uni Stuttgart (SFB1313-AX06).

References

Karadimitriou, N.K., Musterd M., Kleingeld P.J., Kreutzer M.T., Hassanizadeh S.M., Joekar-Niasar V., 2013. *Water Resour. Res.* **49**, 2056–2067, https://doi.org/10.1002%2Fwrcr.20196

Mouravas K., Papachristou N., Kamvyssas G., Yiotis, A., Valavanides, M., 2026. Reduced net capillary pressure drop for NWP blobs driven within periodic capillary tubes. *15th PSXM 2026 15th Panhellenic Scientific Conference on Chemical Engineering,* https://pesxm15.tuc.gr/

Predicting Structural and Diffusive Properties of Mesoporous Materials via Cooperative Phase Transitions

E.S. Kikkinides[1], G. Baroncha[2] and R. Valiullin[2]

[1]Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

[2]Faculty of Physics and Earth System Sciences, Leipzig University, Leipzig, Germany

Corresponding author email: kikki@cheng.auth.gr

keywords: *Cooperative phase transitions; diffusive transport; gas sorption; pore networks.*

Abstract

Mesoporous solids (pore sizes ranging from 2 to 50 nm) are widely used in various technological applications including catalysis, drug delivery, oil and gas recovery, and gas separations. Various functional properties of these materials, particularly molecular transport, are strongly influenced by their pore space architecture. Therefore, accurate textural characterization is essential for understanding the behavior of mesoporous materials, quantitatively predicting their performance and guiding chemical synthesis to tailor their structural properties. Among the available experimental techniques, gas sorption is most widely used and routinely applied in both research and industry. Because of its widespread use, significant progress has been made in understanding gas−liquid equilibria in pore systems with simple geometries. However, the role of pore topology in gas sorption remains largely neglected, limiting current approaches to oversimplified structural models, impeding the rational tailoring of pore structure and its correlation with functional performance.

Diffusive molecular transport is a fundamental functional property that has a strong impact on the performance of a wide range of processes. Optimizing diffusive transport in porous materials through hierarchical structuring has been a major focus of research across many fields. Introducing mesopore networks into microporous materials such as zeolites, carbons, and MOFs, has been shown to greatly improve their diffusive properties and increase their functionalities (Fan et al., 2008; Yin et al., 2022). Establishing rigorous relationships between transport properties and structural descriptors accessible from gas adsorption−desorption measurements would provide significant advantages. However, most current models used in gas sorption are restricted to equilibrium thermodynamic descriptions of phase behavior in individual pores, overlooking the inherently multi-pore nature of diffusion processes. Numerous studies have shown that diffusion is also governed by topological properties such as, pore connectivity, disorder correlation length, and pore hierarchy (Bukowski et al., 2021). Advancing our understanding of phase equilibria in complex pore systems is therefore essential for elucidating their transport behavior and, more generally, providing a rational basis for correlating pore structure with various functional properties.

In the present study, we present a unified framework that links material pore structure with thermodynamics, and transport, by leveraging recent advances in the statistical thermodynamic description of non-equilibrium phase states arising from cooperativity across pore networks

(Kikkinides and Valiullin, 2023; Kikkinides et al, 2024; Baroncha et al, 2025a). Structural descriptors of the mesopore space, extractable from gas sorption measurements including, beyond conventional pore size distributions, the average pore connectivity and a hierarchy factor describing deviations from a fully random structure, are used to accurately predict diffusive transport. The framework's robustness is validated for mesoporous materials with both homogeneous and hierarchical pore architectures through experiments using transmission electron microscopy (TEM), mercury intrusion, and pulsed-field gradient (PFG) NMR (Baroncha et al, 2025).

References

Baroncha G., Kikkinides E.S., and Valiullin R., 2025. Accessing Structural Network Features in Disordered Mesoporous Materials via Gas Sorption Measurements. *J. Phys. Chem. C.*, 129 (47), 21197-21206.

Baroncha, G., Kikkinides, E.S., Paul, T., Poppitz, D., Enke, D., and Valiullin, R., 2025. Predicting Structure and Transport in Disordered Mesoporous Materials via Cooperative Phase Transitions. *ACS Materials Au*, DOI: 10.1021/acsmaterialsau.5c00213.

Bukowski, B.C., Keil, F.J., Ravikovitch, P.I., Sastre, G. and Snurr, R.Q. and Coppens, M.O., 2021. Connecting theory and simulation with experiment for the study of diffusion in nanoporous solids. *Adsorption*, 27, 683−760.

Fan, W., Snyder, M. A., Kumar, S., Lee, P. S., Yoo, W. C., McCormick, A. V., Penn, R. L., Stein, A. and Tsapatsis, M., 2008. Hierarchical nanofabrication of microporous crystals with ordered mesoporosity. *Nature Materials*, 7, 984−991.

Kikkinides, E.S., Valiullin, R, 2023. A New Statistical Theory for Constructing Sorption Isotherms in Mesoporous Structures Represented by Bethe Lattices. *J. Phys. Chem. A*, 127, 8734−8750.

Kikkinides, E.S., Enke, D. and Valiullin, R., 2024. Gas Sorption Characterization of Porous Materials Employing a Statistical Theory for Bethe Lattices. *J. Phys. Chem. A*, 128, 4573−4587.

Yin, X., Alsuwaidi, A. and Zhang, X., 2022. Hierarchical metal-organic framework (mof) pore engineering. *Microporous Mesoporous Mater.*, 330, 111633.

Rapid Screening of CO_2 Injection Schedules in Deep Saline Aquifers via Grid-Block Activity-Based Fast/Slow Partitioning and Slow-Region Derivative Machine Learning Proxies

Eirini Maria Kanakaki[1], Sofianos Panagiotis Fotias[1] and Vassilis Gaganis[1,2]

[1]School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

[2]Institute of Geoenergy, Foundation for Research and Technology-Hellas, Chania, Greece

Corresponding author email: ekanakaki@metal.ntua.gr

Keywords: *flow in porous media; CO_2 geological storage; deep saline aquifers; numerical simulation; machine learning; surrogate modeling.*

Introduction

Once the governing law for flow in a porous medium (i.e., conservation of momentum) has been selected for the problem under study, flow simulations can be performed. However, the nonlinearity inherent in the conservation laws, together with the complexity of the flow domain, generally prevents the derivation of an analytical solution and thus necessitates the use of numerical methods. These, in turn, require discretizing the domain into thousands or even millions of grid blocks. Because hundreds of thousands of simulations are often needed to thoroughly investigate the problem, the associated computational cost becomes very high.

In this context, screening alternative CO_2 injection schedules in deep saline aquifers for Carbon Storage purposes (CCS) demands a large number of full-physics reservoir simulations and can therefore become a major computational burden in pressure-management, optimization, and broader operational studies [1]. A key difficulty is that reservoir dynamics are inherently heterogeneous: highly transient behavior develops near injectors and plume fronts, while much of the remaining domain evolves far more smoothly. As a result, global surrogates [2] often struggle because they attempt to emulate the entire reservoir response uniformly, including regions where rapid nonlinear changes make reliable proxy prediction far more challenging.

In this work, we introduce a selective grid-block-based machine learning (ML) framework that turns this dynamic contrast into a practical hybrid-simulation strategy. The proposed methodology first identifies where surrogate prediction is trustworthy through a conservative multi-scenario fast/slow partition based on aggregated pressure and saturation activity, and then restricts proxy modeling to the slow-varying region only. On that proxy-eligible domain, local stencil-based models predict pressure and CO_2-saturation time-derivatives at the grid-block level, so that the evolution of the two key state variables governing pressure build-up and plume migration can be reconstructed where the dynamics remain sufficiently smooth. To the best of our knowledge, this is the first study to establish such a conservative multi-scenario selective-ML workflow for subsurface porous media simulations and to evaluate it under a fully blind injection schedule.

Materials and methods

The methodology was developed on a geologically realistic deep saline aquifer model with four injectors, one pressure-control well, and 9,212 active cells. To expose the reservoir to a broad range of operating conditions, a family of injection schedules with progressively increasing spatial and temporal control complexity was generated through hierarchical splitting of well controls, ranging from fully uniform injection to increasingly differentiated well- and time-specific rate patterns. For each scenario, pressure- and saturation-based activity measures were extracted from temporal changes in derivative signals and used to classify cells as fast or slow via scenario-specific 90th-percentile thresholds. A conservative multi-scenario fast/slow partition was then formed by aggregating fast labels across five representative training schedules

spanning this hierarchy, while one additional schedule was kept fully blind for out-of-sample evaluation. On the resulting slow-varying domain, pressure was modeled with a local stencil-based neural proxy, whereas saturation was treated with a two-stage zero-inflated proxy that first detects activity and then predicts derivative magnitude conditionally on activation. Model performance was evaluated through anchored one-step and full-rollout reconstructions over representative time-window bands.

Results and discussion

The conservative multi-scenario partition identifies a large and operationally meaningful proxy-eligible region: among 8,243 interior-equivalent cells, 5,914 (71.7%) are classified as slow and 2,329 (28.3%) as fast. As shown in Figure 1, this partition is physically consistent with the simulated flow behavior: the CO_2 saturation footprint remains localized around the injectors and along the main plume corridor (Figure 1a), while the fast set forms a corresponding belt around these dynamically active regions and the slow set dominates the far field (Figure 1b). This is a key result, because it shows that selective machine-learning treatment can cover most of the reservoir while excluding the regions where global surrogates are most likely to fail.

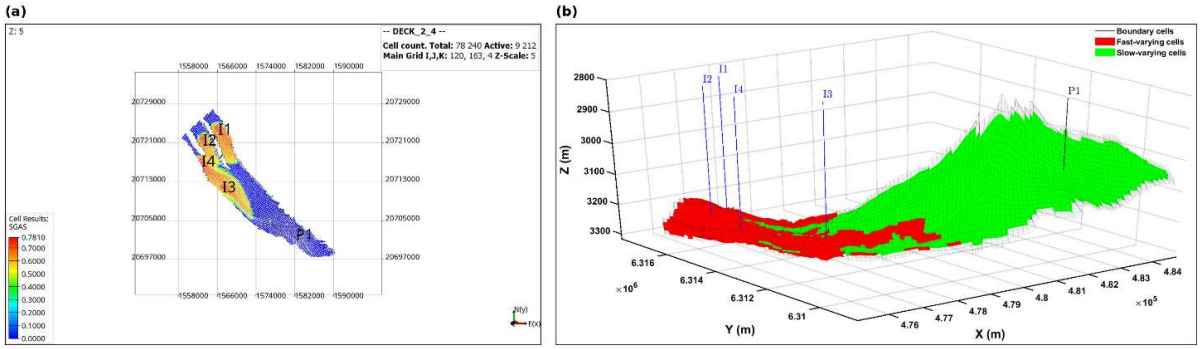


Figure 1. *(a) Final CO_2 saturation distribution for a representative refined injection schedule. (b) Conservative multi-scenario activity-based partition of the reservoir into fast (red) and slow (green) interior cells. The spatial correspondence shows that the fast set concentrates near injectors and along the plume corridor, while the slow-varying far field defines the proxy-eligible domain for selective machine-learning treatment.*

On this slow domain, the pressure proxy shows excellent schedule-level generalization. For the fully blind schedule, anchored pressure reconstruction gives essentially perfect agreement with the simulator, with $R^2 = 1.0000$ across the reported time bands and MAE/RMSE as low as 0.98/1.14 psi in the early band, 1.43/2.32 psi in the mid band, and 0.37/0.45 psi in the late band. Even under the stricter full-rollout test, performance remains extremely strong with $R^2 \geq 0.9998$, and the corresponding pressure errors remain minor relative to the prevailing 7–9 kpsi pressure levels.

The saturation problem is more demanding because the slow region is strongly zero-inflated, yet the two-stage proxy also transfers robustly to the blind schedule. The Stage-A classifier achieves Acc = 0.997, Precision = 0.972, Recall = 0.992, and F1 = 0.982, indicating that the learned activity decision generalizes beyond the schedules used for training. Overall, the results show that the proposed framework does not merely train accurate proxies, but establishes a conservative and physically interpretable way to deploy them only where they remain reliable across unseen operating schedules.

Conclusions

This work introduces, to the best of our knowledge, the first conservative multi-scenario framework for restricting ML proxy treatment to a slow-varying region while explicitly excluding highly transient cells from

the surrogate validity domain. Although demonstrated here for CO_2 injection in a deep saline aquifer, the underlying idea is more general and is relevant to subsurface porous media simulations in which flow dynamics are strongly heterogeneous in space and time. The results show that a large proxy-eligible slow domain can be identified in a physically interpretable manner, while pressure and saturation proxies retain strong blind-schedule performance when confined to that region. More broadly, the study provides a validated offline basis for selective surrogate deployment in hybrid simulation workflows, with potential relevance to scenario screening, optimization, and uncertainty studies in complex subsurface flow systems.

References

1. Jin, Z. L.; Durlofsky, L. J. *Reduced-Order Modeling of CO2 Storage Operations.* Int. J. Greenh. Gas Control 2018, 68, 49–67.

2. Shahkarami, A.; Mohaghegh, S.; Gholami, V.; Haghighat, A.; Moreno, D. Modeling Pressure and Saturation Distribution in a CO2 Storage Project Using a Surrogate Reservoir Model (SRM). *Greenh. Gases Sci. Technol.* 2014, 4 (3), 289–315.

Optimization of CO_2 Injection Strategies Using DoE-Driven Reservoir Simulation and RBF-PSO Framework

D. Diplas[1], S.-P. Fotias[1] and V. Gaganis[1,2]

[1]School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

[2]Institute of Geoenergy, Foundation for Research and Technology-Hellas, Chania, Greece

Corresponding author email: demisdiplas@gmail.com

Keywords: *Carbon Capture and Storage; Multiphase flow; Porous medium; Reservoir Simulation; Surrogate Modelling; Optimization.*

Introduction

Carbon Capture and Storage (CCS) is widely recognized as a key technology for mitigating greenhouse gas emissions while enabling the continued operation of energy-intensive industrial processes. Geological storage of CO_2 involves injecting the supercritical fluid into subsurface formations, that is, porous media where multiphase flow is governed by gravitational, viscous, and capillary forces. Ensuring the safe and efficient geological storage of CO_2 requires accurate prediction of the fate of the injected plume through numerous numerical simulations, in which the flow domain is discretized into thousands or even millions of grid blocks. Among the factors that most strongly influence the efficiency and bankability of CCS projects are injection well placement and rate allocation. However, optimizing these parameters is notoriously challenging: even a small number of injection wells gives rise to a virtually infinite number of possible injection scenarios, while conventional optimization techniques typically require thousands of high-fidelity reservoir simulations. For project developers, this computational burden can delay critical Final Investment Decisions (FID) (Amiri et al., 2024).

The approach proposed here addresses this bottleneck by identifying near-optimal solutions with a minimal number of simulation runs. The methodology seeks to maximize the total amount of CO_2 sequestered by optimizing well-rate allocations at predefined operational time steps, while maintaining a balance between computational efficiency and predictive accuracy. To this end, it combines Design of Experiments, surrogate modeling, and optimization techniques to rapidly identify the optimal well-rate allocation within a user-specified simulation budget. In addition, it enables sequential refinement of the solution as further batches of simulation runs become available, until the desired level of optimality is achieved. Unlike standard "blind" flow-optimization methods, the proposed framework supports continuous and interpretable improvement of the well-rate allocation throughout the optimization process.

Materials and methods

The methodological workflow includes DoE sampling, reservoir simulation, surrogate model training, and PSO optimization (Figure 1). Firstly, a Design of Experiments (DoE) strategy is utilized to generate representative samples of the decision space. Each sample corresponds to a specific allocation of injection rates among available wells and across the control time steps. The following step is the evaluation of these scenarios using a full-physics reservoir simulator to capture the multiphase flow behavior associated with CO_2 injection in porous media. Thus, generating the observations dataset of CO_2 sequestration outcomes by recording the total CO_2 sequestered.

The simulation results are subsequently used to construct Radial Basis Function (RBF) surrogate models which approximate the relationship between operational decision variables and the objective function, defined here as the total amount of CO_2 sequestered in the reservoir. Finally, Particle Swarm Optimization (PSO) algorithm is applied to efficiently search the surrogate's decision space and identify near-optimal well

rate allocations. The proposed optimization framework enables rapid evaluation of candidate solutions while requiring only a limited number of computationally expensive reservoir simulations.

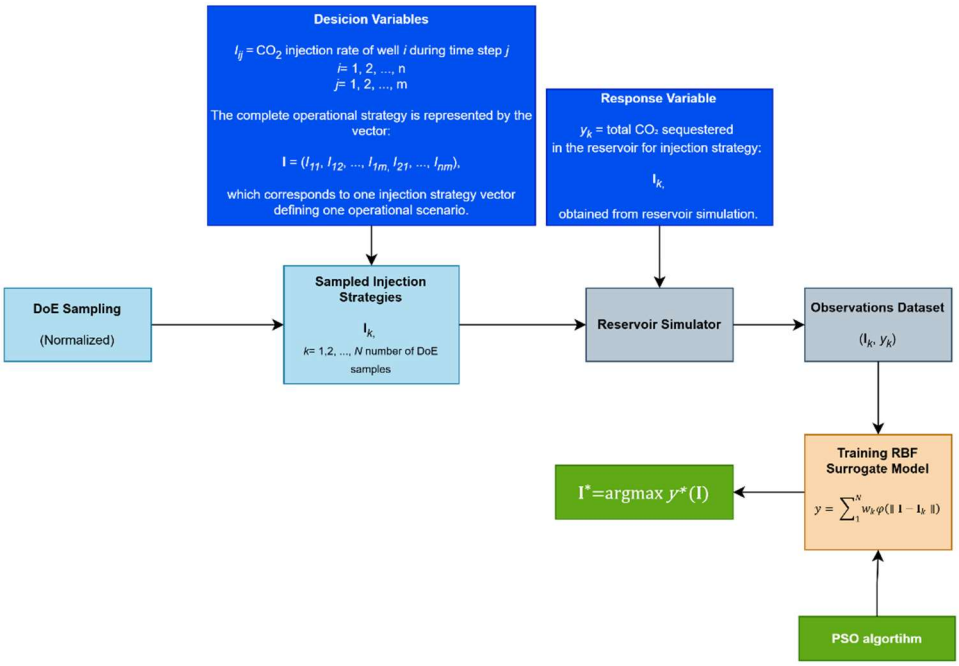


Figure 1. *Workflow of the proposed optimization framework.*

Results and discussion

The proposed framework was applied to a CO_2 storage scenario in a real saline aquifer considering three injection wells operating over a 25-year period, with five equally spaced operational time splits defining the well rate allocation strategy. Based on the estimated pore volume of the reservoir and assuming a storage efficiency factor of approximately ~ 4%, the target storage capacity was estimated at 100 Mt of CO_2.

Using the proposed workflow, the optimization identified an injection strategy capable of achieving ~ 92% of the target CO_2 storage capacity, while requiring only 30 reservoir simulation runs. These results demonstrate that the methodology can efficiently identify high-performance injection strategies while maintaining a practical balance between computational efficiency and predictive accuracy for CCS engineering studies.

References

Amiri, B., Jahanbani Ghahfarokhi, A., Rocca, V., & Ng, C. S. W. (2024). Optimization of Offshore Saline Aquifer CO2 Storage in Smeaheia Using Surrogate Reservoir Models. Algorithms, 17(10). https://doi.org/10.3390/a17100452

Ακινητοποίηση φωτοκαταλυτικών νανοσωματιδίων σε φίλτρο HEPA και ύφασμα χαλαζία για τη βελτίωση της διάσπασης παθογόνων υπό την επίδραση UV-ακτινοβολίας

Χ. Ντέντε[1,2], Χ. Κάλλαρη[1,3], Μ. Θεοδωροπούλου[1], Χ. Τσακίρογλου[1]

[1]Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής – Ίδρυμα Τεχνολογίας Έρευνας, Οδός Σταδίου, Πλατάνι, 26504 Πάτρα

[1,2]Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα

[1,3]Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα

Corresponding author email: ctsakir@iceht.forth.gr

Λέξεις κλειδιά: *Αποστείρωση Αέρα, Φίλτρα HEPA, UV-ακτινοβολία, Φωτοκατάλυση*

Εισαγωγή

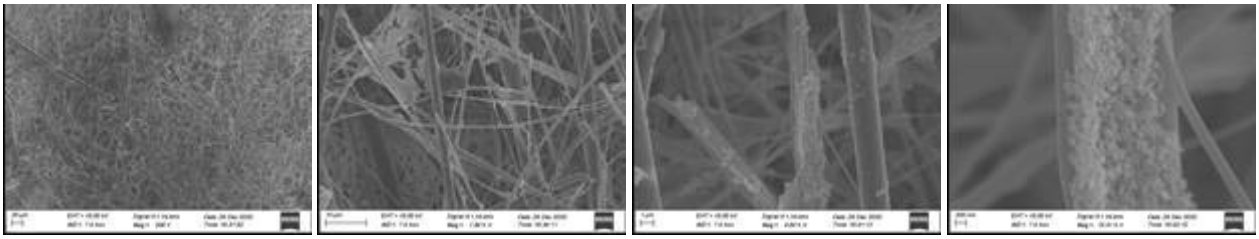
Η αποστείρωση του αέρα εσωτερικών χώρων έγινε επιτακτική ανάγκη, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, με την εξέλιξη της πανδημίας SARS-CoV-2. Όσον αφορά τον κλειστό χώρο ενός εργοστασίου επεξεργασίας τροφίμων, η αποστείρωση του αέρα έχει μεγάλη σημασία όχι μόνο για την υγεία των εργαζομένων αλλά κυρίως για την απομάκρυνση παθογόνων και τοξικών παραγόντων που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την ποιότητα των προϊόντων. Οι τρόποι μετάδοσης παθογόνων, βακτηρίων και ιών περιλαμβάνουν σταγονίδια αναπνοής, αερολύματα, μολυσμένες επιφάνειες, άμεση επαφή καθώς επίσης και συστήματα αποχετεύσεων. Συσκευές αποστείρωσης αέρα που βασίζονται στη σύζευξη της υπεριώδους ακτινοβολίας με φίλτρο HEPA ευρείας γωνίας και ύφασμα χαλαζία έχουν τοποθετηθεί σε βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων. Προκειμένου να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα των συσκευών, εμπορικά νανοσωματίδια TiO_2 και ZnO εναποτέθηκαν στην εσωτερική επιφάνεια των δύο πορωδών υλικών. Ο στόχος είναι να αυξηθεί κατά αρκετές τάξεις μεγέθους ο ρυθμός φωτο-οξείδωσης και αποσύνθεσης των παθογόνων που συλλαμβάνονται στην επιφάνεια πόρων των μέσων φιλτραρίσματος.

Υλικά και Μέθοδοι

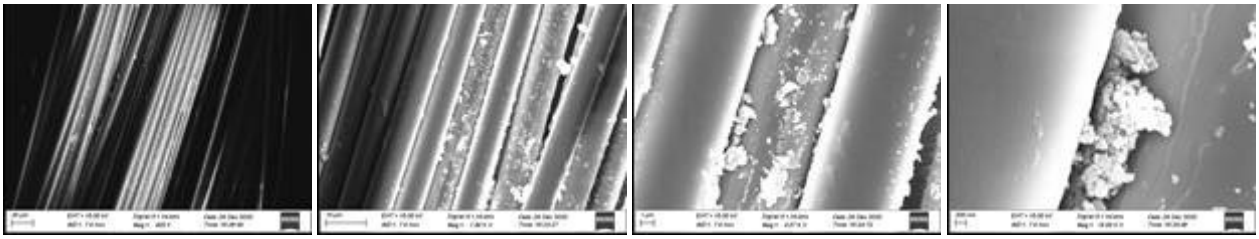
Χρησιμοποιήθηκαν εμπορικές νανοσκόνες TiO_2 και ZnO καθώς επίσης και πολυβυνιλική αλκοόλη (PVA) ως συνδετικό υλικό. Για τον πειραματικό σχεδιασμό καταρτίστηκε ένα πρόγραμμα 30 δοκιμών ως προς τις τιμές των διαφόρων παραμέτρων σύνθεσης. Αρχικά διαλύεται η PVA σε αποσταγμένο νερό στην αντίστοιχη συγκέντρωση με θέρμανση σε 70-90^{o}C και υπό συνεχή ανάδευση για 1-2 h μέχρις ότου προκύψει ένα διαυγές διάλυμα. Στη συνέχεια προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα φωτοκαταλυτικών νανοσωματιδίων και χρησιμοποιείται ultrasound probe (UP400St, Hielscher Ultrasonics GmbH) για τη σταθεροποίηση τοι αιωρήματος. Ακολουθήθηκαν δύο «εν σειρά» μέθοδοι εναπόθεσης: (α) Ψυχρός ψεκασμός του αιωρήματος υπό πίεση αέρα 2 bar με πιστόλι ψεκασμού διαμετρήματος οπής 1mm. (β) Βύθιση στο αιώρημα που συλλέχθηκε άλλου φίλτρου / υφάσματος, εμποτισμός του για 10-15 min και αποστράγγιση. Στη συνέχεια τα φίλτρα / υφάσματα ζυγίζονται, τοποθετούνται σε φούρνο ξήρανσης στους 105^{o}C για 1-2 h, και ξανα-ζυγίζονται. Πραγματοποιήθηκε ανάλυση της πορώδους δομής των υλικών με πορομετρία υδραργύρου. Από τα φίλτρα HEPA και υφάσματα χαλαζία όπου πραγματοποιήθηκε εναπόθεση νανοσωματιδίων ελήφθησαν δείγματα για οπτική παρατήρηση σε μεταβλητή μεγέθυνση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Zeiss SUPRA 35VP-FEG. Επιπροσθέτως, από κάθε φίλτρο ή ύφασμα κόπηκαν δείγματα και μετρήθηκε η διαπερατότητα τους, μεταβάλλοντας την παροχή αέρα (0.5-5L/min) και μετρώντας τη πτώση πίεσης δια μέσου του πορώδους υλικού.

Αποτελέσματα και συζήτηση

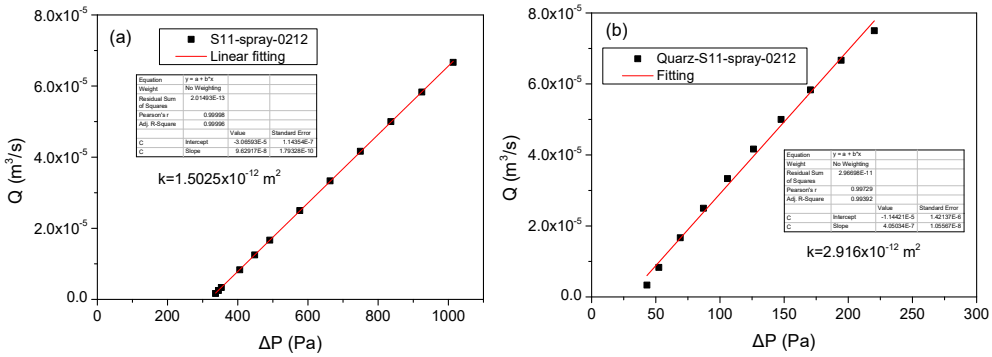
Η αποτελεσματικότητα της εναπόθεσης αξιολογήθηκε από τις εικόνες SEM (Σχ.1,2) και τις μετρήσεις διαπερατότητας (Σχ.3) μετά την εναπόθεση, θεωρώντας ως καλύτερο πρωτόκολλο εκείνο που δημιουργεί ομοιογενή εναπόθεση, ικανοποιητική αλλά όχι υψηλή επιφανειακή πυκνότητα ενώ η εναπόθεση καταλύτη έχει προχωρήσει και στο εσωτερικό της πορώδους δομής. Η εναπόθεση τιτάνιας υπό συγκρίσιμες συνθήκες στα δύο υλικά είναι πιο πυκνή και περισσότερο εμφανής στο HEPA Φίλτρο (Σχ.1) από ότι στο ύφασμα χαλαζία (Σχ.2) με αποτέλεσμα η αντίστοιχη μείωση διαπερατότητας σε σχέση με το καθαρό πορώδες υλικό να είναι 54% και 36% (Σχ.3.4).



Σχήμα 1. *Εικόνες SEM από εναπόθεση με ψεκασμό σε φίλτρο HEPA σε διάφορες μεγεθύνσεις (TiO_2 concentration=0.5% w/w, Mass ratio of binder to TiO_2=1/10)*



Σχήμα 2. *Εικόνες SEM από εναπόθεση με ψεκασμό σε ύφασμα χαλαζία σε διάφορες μεγεθύνσεις (TiO_2 concentration=0.5% w/w, Mass ratio of binder to TiO_2=1/10)*



Σχήμα 3. *Προσδιορισμός της διαπερατότητας (α) φίλτρου HEPA (k_{clean}=3.26x10^{-12} m^2), (β) υφάσματος χαλαζία (k_{clean}=4.53x10^{-12} m^2), μετά την εναπόθεση*

Ευχαριστίες: Η έρευνα έχει υποστηριχθεί από το Εθνικό Σχέδιο Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» και τη χρηματοδότηση του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGeneration EU, στα πλαίσια της Δράσης «SUB1.1 Συμπράξεις Ερευνητικής Αριστείας» – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: «Αποστείρωση Αέρα και Αντιμικροβιακή Προστασία στις Βιομηχανίες Επεξεργασίας Τροφίμων» με κωδικό: ΤΑ 5180519.

Φυσικοχημεία & θερμοδυναμική διεργασιών

Πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για συστήματα που περιέχουν βαθείς ευτηκτικούς διαλύτες με ένα νέο μοντέλο τύπου COSMO-SAC

Ν. Πρίνος[1], Γ. Τασσιός[1] και Ε. Βουτσάς[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: prinosnkos@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *Βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες; COSMO-SAC; ισορροπία ατμού-υγρού; Συντελεστής ενεργότητας.*

Εισαγωγή

Οι Βαθείς Ευτηκτικοί Διαλύτες (ΒΕΔ) είναι νεωτερικοί διαλύτες, που αποτελούνται από ενώσεις ικανές να σχηματίζουν ευτηκτικά μείγματα μέσω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται κατά το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Παρουσιάζουν αξιοσημείωτες φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως χαμηλή θερμοκρασία τήξης, αμελητέα τάση ατμών, χαμηλή πτητικότητα κ.λπ. και θεωρούνται διαλύτες σχεδιασμού για πολλές διεργασίες. Επιπρόσθετα, η παραγωγή τους από τοξικά και βιοδιασπώμενα συστατικά, τους καθιστά ως πιθανούς και πολλά υποσχόμενους πράσινους αντικαταστάτες των συμβατικών πτητικών και πολλές φορές τοξικών οργανικών διαλυτών. Τα παραπάνω πλεονεκτήματα, σε συνδυασμό με τον απλό τρόπο παρασκευής τους και το χαμηλό τους κόστος, δικαιολογούν το αυξανόμενο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τους ΒΕΔ. Οι ΒΕΔ έχουν μελετηθεί για την εφαρμογή τους σε διάφορα πεδία εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων των διαχωρισμών μιγμάτων [1] όπως οι διαδικασίες εκχύλισης, η απορρόφηση αερίων και ιδιαίτερα διοξειδίου του άνθρακα [2], καθώς και ο διαχωρισμός αζεοτροπικών μιγμάτων μέσω εκχυλιστικής απόσταξης [3].

Ο αποτελεσματικός σχεδιασμός μεθόδων διαχωρισμού και ανάκτησης απαιτούν την ορθή γνώση της ισορροπίας φάσεων των εμπλεκόμενων μειγμάτων. Η έλλειψη πειραματικών δεδομένων καθώς και η δυσκολία το κόστος εκτέλεσης πειραμάτων για τη μέτρηση της ισορροπίας φάσεων και άλλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, ειδικά σε σύνθετα μείγματα, όπως αυτά που περιέχουν ΒΕΔ, καθιστά αναγκαία την ύπαρξη θερμοδυναμικών μοντέλων υψηλής ακρίβειας. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, μοντέλα συντελεστή ενεργότητας που βασίζονται στην κβαντοχημική θεωρία COSMO, όπως το COSMO-RS και η παραλλαγή του COSMO-SAC [4], συνδυάζουν κβαντοχημικούς υπολογισμούς και στατιστική θερμοδυναμική για την πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων καθαρών ενώσεων και μειγμάτων. Έχοντας το πλεονέκτημα της χρήσης μικρού αριθμού παραμέτρων, τα μοντέλα που βασίζονται στο COSMO έχουν αποδειχθεί αξιόπιστα εργαλεία για την άμεση πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ακόμη και σε ιδιαίτερα πολύπλοκα μείγματα, χωρίς την απαίτηση ύπαρξης πειραματικών δεδομένων.

Μεθοδολογία

Πρόσφατα, αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε ένα τροποποιημένο μοντέλο COSMO-SAC, το οποίο παρέχει πολύ καλά αποτελέσματα σε υπολογισμούς ισορροπίας ατμού-υγρού για συστήματα διαφόρων βαθμών μη ιδανικότητας και ασυμμετρίας τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές πιέσεις [5]. Στην παρούσα εργασία, το παραπάνω μοντέλο αξιολογείται σε προβλέψεις ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για συστήματα που περιέχουν ΒΕΔ, εστιάζοντας στις εφαρμογές της εκχυλιστικής απόσταξης και της δέσμευσης CO_2. Με βάση τα αποτελέσματα του μοντέλου κρίθηκε αναγκαία η εισαγωγή νέων παραμέτρων για την περεταίρω βελτίωση του, οι οποίες προσαρμόστηκαν στα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα. Ως εκ τούτου, μία νέα τροποποίηση του μοντέλου προτείνεται, λαμβάνοντας υπόψη τις αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου, για την περαιτέρω βελτίωση της ακρίβειας του.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Το νέο μοντέλο, με τις προτεινόμενες τροποποιήσεις, βελτιώνει σημαντικά τα αποτελέσματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού στα μείγματα που περιέχουν ΒΕΔ. Ενδεικτικά παρουσιάζεται ο παρακάτω πίνακας με τα σφάλματα στην πίεση και τη θερμοκρασία για ισοθερμοκρασιακά και ισοβαρή δεδομένα ισορροπίας φάσεων δυαδικών μειγμάτων ΒΕΔ και κλασσικών διαλυτών, αντίστοιχα.

Πίνακας 1. *Μέσα ολικά σφάλματα υπολογισμών ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για δυαδικά συστήματα ΒΕΔ/κλασσικών διαλυτών*

Μοντέλο	**% ΔP[1]**	**ΔT[2]**
Published [4]	10.93	4.59
Νέο μοντέλο	5.6	4.30

$$^{1}\Delta \mathrm{P}\% = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{p_{calc}-p_{exp}}{p_{exp}}\right| * 100$$

$$^{2}\Delta \mathrm{T} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|T_{calc} - T_{exp}\right|$$

Από τον πίνακα 1 είναι φανερό πως οι νέες τροποποιήσεις βελτιώνουν σημαντικά τα αποτελέσματα στον υπολογισμό ισορροπίας φάσεων ατμού/υγρού για δυαδικά μείγματα.

Συμπεράσματα

Το νέο μοντέλο, με τις προτεινόμενες τροποποιήσεις, αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο εργαλείο για υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού σε μείγματα που περιέχουν ΒΕΔ, καθιστώντας δυνατές τις ακριβείς προβλέψεις ισορροπίας που απαιτούνται για τον ορθό σχεδιασμό εφαρμογών όπως η εκχυλιστική απόσταξη και η δέσμευση CO2 με χρήση ΒΕΔ.

Αναφορές

[1] Á. Santana-Mayor, R. Rodríguez-Ramos, A.V. Herrera-Herrera, B. Socas-Rodríguez, M.Á. Rodríguez-Delgado, *Trends Anal. Chem*., **2021**, *134*, 16108.

[2] Y. Chen, N. Ai, G. Li, H. Shan, Y. Cui, D. Deng, *J. Chem. Eng. Data*, **2014**, *59*, 1247-1253.

[3] M. Neubauer, T. Wallek, S. Lux, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2022**, *184*, 402-418.

[4] S.T. Lin, S.I. Sandler, (2002). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41 (5), 899-913.

[5] N. Prinos, E. Voutsas, *Fluid Phase Equilib.* **2025**, 589, 114277.

Πειραματική Μελέτη και Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση των Διαλυτοτήτων Πολυαρωματικών Υδρογονανθράκων σε Οργανικούς και σε Βαθείς Ευτηκτικούς Διαλύτες

Λ. Κιαχάκη[1], Ν. Πρίνος[1] και Ε. Βουτσάς[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: lydiakiahaki13@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *tar; ισορροπία στερεού-υγρού, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες; αεριοποίηση βιομάζας; βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες.*

Εισαγωγή

Η αεριοποίηση της βιομάζας αποτελεί μία από τις πλέον υποσχόμενες τεχνολογίες για την παραγωγή βιώσιμων καυσίμων και ενέργειας, συμβάλλοντας στη μετάβαση προς μία κυκλική και χαμηλών εκπομπών οικονομία. Η αεριοποίηση της βιομάζας πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (700-1200 ^{o}C), και τα κύρια προϊόντα της διεργασίας είναι ένα αέριο μείγμα που αποτελείται από υδρογόνο, διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο (syngas). Το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται είτε ως καύσιμο για θερμότητα είτε για παραγωγή ενέργειας, αλλά και ως ενδιάμεσο για παραγωγή άλλων καυσίμων ή χημικών. Ωστόσο, η διεργασία συνοδεύεται από τον σχηματισμό πίσσας (tar), κάρβουνου και αιθάλης, παραπροϊόντα που δυσχαιρένουν την διαδικασία [2].

Η πίσσα, ένα παραπροϊόν της αεριοποίησης της βιομάζας, είναι ένα πολύπλοκο μίγμα οργανικών ενώσεων που περιλαμβάνει κυρίως φαινόλες και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs). Οι ενώσεις αυτές δημιουργούν λειτουργικά προβλήματα στις μονάδες αεριοποίησης (επικαθίσεις, απόφραξη, απενεργοποίηση καταλυτών), αλλά ταυτόχρονα αποτελούν δυνητικά πολύτιμες πρώτες ύλες για βιομηχανίες υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως η παραγωγή ρητινών, φαρμακευτικών ενδιάμεσων και βιοκαυσίμων [1].

Η αξιοποίηση των συστατικών της πίσσας μέσω κατάλληλων μεθόδων διαχωρισμού, όπως η εκχύλιση, μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την οικονομική βιωσιμότητα της συνολικής διεργασίας, μετατρέποντας ένα προβληματικό παραπροϊόν σε πηγή εμπορεύσιμων χημικών. Στο πλαίσιο αυτό, κρίνεται σημαντικό να ερευνηθούν πιθανοί διαλύτες που είναι ικανοί να χρησιμοποιηθούν στην εκχύλιση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων από πίσσα. Η καταλληλότητα των διαλυτών μπορεί να κριθεί μέσω της μέτρησης των διαλυτοτήτων των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων σε αυτούς.

Μέχρι πρόσφατα, η έρευνα είχε περιοριστεί στην μέτρηση διαλυτοτήτων των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων σε κλασικούς οργανικούς διαλύτες. Ωστόσο, οι παραπάνω διαλύτες είναι συνήθως τοξικοί, και δεν είναι φιλικοί προς το περιβάλλον. Συνεπώς, οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες (ΒΕΔ), προσελκύουν αυξανόμενο ενδιαφέρον λόγω της χαμηλής τοξικότητας, του χαμηλού κόστους και της δυνατότητας σχεδιασμού των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Το πρόβλημα που τίθεται να αντιμετωπιστεί με τους βαθείς ευτηκτικούς διαλύτες είναι ότι οι πιο διαδεδομένοι ΒΕΔ παρουσιάζουν υδρόφιλη συμπεριφορά, καθιστώντας τους μη ικανά εκχυλιστικά μέσα για μείγματα πολυαρωματικών υδρογονανθράκων [3]. Οι Επιπρόσθετα, οι συνήθεις ΒΕΔ εμφανίζουν υψηλό ιξώδες το οποίο δυσχεραίνει τα φανόμενα μεταφοράς μάζας, απαραίτητα για την βελτιστοποιήση της εκχύλισης [4]. Τα παραπάνω ζητήματα μπορούν να αντιμετωπιστούν με την αναζήτηση συγκεκριμένων δοτών και δεκτών δεσμού υδρογόνου, αλλά και αναλογιών δότη/δέκτη δεσμού υδρογόνου με σκοπό τη σύνθεση υδρόφοβων DES με όσο το δυνατό μικρότερο ιξώδες.

Υλικά και Μέθοδοι

Η μεθοδολογία της εργασίας περιλαμβάνει πειραματικό προσδιορισμό διαλυτότητας επιλεγμένων αντιπροσωπευτικών PAHs σε διαφορετικούς διαλύτες, υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται είναι το ναφθαλένιο και το φαινανθρένιο, ενώ ως κλασικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται η μεθανόλη, το ακετονιτρίλιο και ο οξικός αιθυλεστέρας. Για τη σύνθεση ενός υδρόφοβου ΒΕΔ ως δότης υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε ένα οξύ μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας (δεκανοϊκό οξύ) και ως δέκτης υδρογόνου η μενθόλη. Τα πειραματικά δεδομένα θα αξιοποιηθούν για τον υπολογισμό παραμέτρων θερμοδυναμικών μοντέλων, της NRTL και της UNIQUAC.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα της μελέτης περιλαμβάνουν τη σύγκριση διαλυτών ως προς την ικανότητα εκχύλισης των PAHs που προέρχονται από τα παραπροϊόντα της αεριοποίησης της βιομάζας. Οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες που αξιολογήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, αποδείχθηκαν ικανοί για τη διάλυση των εξεταζόενων PAHs. Τέλος, τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC και NRTL, περιέγραψαν με ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζοντας συγκρίσιμα αποτελέσματα.

Αναφορές

Tursun, Y., Xu, S., Wang, G., Wang, C. and Xiao, Y., 2020. Tar formation during co-gasification of biomass and coal under different gasification conditions. *Fuel*, 277, 118145.

Cortazar, M., Olazar, M., Santamaria, L., Lopez, G., Alvarez, J., Zhang, L. and Wan, R., 2023. A comprehensive review of primary strategies for tar removal in biomass gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 182, 113472.

Makoś, P., Przyjazny, A. and Boczkaj, G., 2018. Hydrophobic deep eutectic solvents as “green” extraction media for polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. *Journal of Molecular Liquids*, 272, 266–274.

Bahia, P.V.B. and Machado, E., 2024. Deep eutectic solvent for the extraction of polycyclic aromatic compounds in fuel, food and environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 174, 117036.

Μελέτη της Συνεισφοράς των Βιολιπαντικών στη Μείωση των Θερμοδυναμικών Αναντιστρεψιμοτήτων των Συστηματων Λίπανσης μέσω Τριβολογικών Παραμέτρων

Γ.Σ. Ντόντος[1]

[1]ELDON'S S.A, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: g.dodos@eldons.gr

Λέξεις κλειδιά: *λιπαντικά, αειφορία, εντροπία, συντελεστής τριβής, ρυθμός φθοράς.*

Περίληψη

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην αξιολόγηση του ρόλου των λιπαντικών ως κρίσιμου παράγοντα για τη μείωση των λεγόμενων θερμοδυναμικών αναντιστρεψιμοτήτων, μέσω της βελτιστοποίησης της τριβολογικής συμπεριφοράς.

Στα συστήματα λίπανσης, οι αναντιστρεψιμότητες ενδιαφέρουν κυρίως λόγω των συνεπακόλουθων απωλειών ενέργειας και διότι η συσσώρευση τους οδηγεί σε υποβάθμιση των υλικών και μείωση της διάρκειας ζωής των εξαρτημάτων. Η εντροπία (S) αποτελεί το θεμελιώδες θερμοδυναμικό μέγεθος που ποσοτικοποιεί τις αναντιστρεψιμότητες. Στα περισσότερα μηχανικά συστήματα, η τριβή αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή παραγωγής εντροπίας. Τα λιπαντικά εγγενώς χρησιμοποιούνται για να μειώνουν τις θερμοδυναμικές αναντιστρεψιμότητες εντουτοις η βέλτιστη επιλογή λιπαντικού είναι αυτή που επιτυγχάνει τη χαμηλότερη δυνατή συνολική παραγωγή εντροπίας, ελαχιστοποιώντας τις απώλειες λόγω τριβής, διάτμησης και φθοράς.

Η μελέτη στοχεύει στην ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς διαφορετικών λιπαντικών στη μείωση των τριβολογικών απωλειών και, κατ' επέκταση, στη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης. Πραγματοποιείται συγκριτική αξιολόγηση μεταξύ συμβατικών λιπαντικών ορυκτής βάσης και βιολιπαντικών, με σκοπό την ανάδειξη βιώσιμων ενεργειακά αποδεκτών και βέλτιστων εναλλακτικών προς όφελος της κυκλικής οικονομίας.

Για τον προσδιορισμό της τριβολογικής συμπεριφοράς, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό ελεγχόμενες συνθήκες φόρτισης, ταχύτητας και θερμοκρασίας. Προσδιορίστηκαν βασικές τριβολογικές παράμετροι, όπως ο συντελεστής τριβής (CoF), η φθορά (wear rate) και η θερμοκρασία λειτουργίας. Μέσω αυτών των παραμέτρων, υπολογίστηκαν οι απώλειες ενέργειας λόγω τριβής και συσχετίστηκαν με τη μείωση των θερμοδυναμικών αναντιστρεψιμοτήτων. Κριτήριο βελτιστοποίησης συνιστά η ελάχιστη συνολική παραγωγή εντροπίας υπό δεδομένες συνθήκες λειτουργίας.

Η αξιολόγηση των λιπαντικών μέσω της παραγωγής εντροπίας προσφέρει μια ολιστική θερμοδυναμική προσέγγιση που συνδυάζει την ενεργειακή απόδοση με τη φθορά και τη σταθερότητα του συστήματος, σε αντίθεση με την κλασική προσέγγιση που εξετάζει μεμονωμένα τον συντελεστή τριβής ή τον ρυθμό φθοράς.

Bridging the gap between stability analysis and phase split calculations

Vassilis Gaganis[1,2] and Eirini Maria Kanakaki[1]

[1]School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, *Greece*

[2]Institute of *Geoenergy*, Foundation for Research and Technology-Hellas, Chania, Greece

Corresponding author email: vgaganis@metal.ntua.gr

*K*eywords: *phase split; stability test; generalized algorithm; Gibbs energy minimization*

ABSTRACT

Traditionally, phase stability and phase split algorithms have functioned as the foundational elements of phase behavior computations utilizing Equation of State (EoS) models. Stability analysis determines if a feed mixture is thermodynamically stable or if it will separate into multiple phases, whereas phase split calculations identify the exact composition and molar fractions of the resulting equilibrium phases. Although these foundational algorithms, originally pioneered by Michelsen, have undergone significant enhancements in both computational speed and robustness, they continue to be treated as entirely separate mathematical processes.

To address this dichotomy, the present study investigates the intrinsic thermodynamic relationship between the two operations and introduces a novel, unifying computational framework termed the "generalized flash" algorithm. By modulating key parameters, namely, the stability distance (θ) and the fixed phase molar fraction (β^*), the proposed algorithm can seamlessly transition into either of the conventional calculations. Furthermore, it can generate intermediate thermodynamic states between stability and phase split while strictly adhering to the minimization of the system's Gibbs free energy. This paper provides a comprehensive evaluation of the algebraic, geometric, and computational properties of the generalized algorithm, and highlights its practical applications, with a specific focus on robustly initializing complex negative flash computations.

1.INTRODUCTION

Phase stability and phase split algorithms are fundamental to phase behavior modeling using Equations of State. While stability analysis determines if a mixture remains uniform or separates into multiple phases under specific conditions, phase split calculations identify the resulting compositions and molar fractions of the equilibrium phases. The two algorithms are handled separately using similar still different logic. The first one aims at minimizing the so-called Tangent Plane Distance (TPD) criterion, whereas the flash calculations minimized the system's Gibbs energy, both subject to honoring mass balance.

In this work we describe a unifying framework that integrates phase stability and phase split calculations, which have traditionally been treated as independent processes. By introducing a "generalized flash" algorithm, we provide a mathematical bridge that uses stability distance θ and molar fraction β to encompass both conventional calculations. The proposed approach is studied from algebraic, geometric, and computational perspectives to demonstrate its ability to offer computational continuity between these two states. Furthermore, we explore its practical utility, with a specific focus on its application to negative flash calculations.

2.FUNDAMENTALS OF CONVENTIONAL PHASE BEHAVIOR ALGORITHMS

To understand the generalized framework, it is crucial to review the traditional algorithms that minimize the Gibbs free energy of a multicomponent system.

2.1. Phase Split Calculations

For a non-stable composition at a given pressure (p) and temperature (T), the system will separate into two or more phases to reach a state of minimum Gibbs energy and maximum entropy. The conventional two-phase split problem seeks the mole numbers of the respective phases (n_i^p and n_i^r) that minimize the difference in Gibbs energy (ΔG) between the split system and the single-phase system, subject to strict mass balance constraints.

The optimization problem requires setting the gradient of the Gibbs energy difference to zero, which leads to the classic equilibrium condition: the chemical potentials of each component must be equal across all phases ($\mu_i^p = \mu_i^r$). By introducing the distribution coefficient $k_i = \varphi_i^r/\varphi_i^p$, where φ_i represents the fugacity coefficient, and ensuring the mole fractions sum to unity, the traditional Rachford-Rice equation is derived. The true split molar fraction, β^F, acts as a free variable optimized to satisfy the Rachford-Rice mass balance.

2.2. Phase Stability Analysis

Phase stability operates on a similar premise of minimizing Gibbs energy but imposes a severe restriction: the second phase is constrained to an infinitesimal quantity. Consequently, the stability test investigates whether a trial composition (an infinitesimal bubble or drop) can reduce the system's energy when taken out of the original mixture.

Because the secondary phase size is fixed to a differential amount ($\delta\beta$), the necessary condition for optimality does not deviate from exact chemical equilibrium. Instead, the chemical potential difference between the incipient phase and the feed becomes a fixed value Θ for all components ($\mu_i^p - \mu_i^z = \Theta$). Defining $\theta = \Theta/\,\mathrm{RT}$, the stability criterion becomes a modified equilibrium ratio $k_i e^{\theta} = x_i^p/x_i^z$, and solving for the mass balance leads to the formulation $\theta = -\ln\sum x_i^z k_i$. If $\theta > 0$, the system energy is reduced, indicating instability.

3.THE GENERALIZED FLASH FRAMEWORK

The phase split and phase stability are intrinsically linked: one allows the phase molar ratio β to freely reach its optimal value while keeping $\theta = 0$, while the other fixes β to an infinitesimal quantity and allows θ to arrive at its optimal value. The generalized flash algorithm creates a continuum by allowing the phase molar ratio, denoted as β^*, to be set to any user-defined finite value between zero and one (or beyond, for negative flash).

3.1. Mathematical Formulation

The generalized problem splits n_i^z moles of feed into two phases while ensuring minimum *Gibbs* energy under a mass balance constraint: the total moles in the new phase must equal $\beta^* n^z$.

Setting the gradient of this constrained Gibbs energy minimization to zero leads to a state where the chemical potentials of the components in the two phases are separated by a constant "misfit"

parameter Θ (i.e., $\mu_i^p - \mu_i^r = \Theta$). Utilizing the stability distance parameter $\theta = \Theta/\mathrm{RT}$, the phase equilibrium condition becomes $x_i^p/x_i^r\, e^{-\theta} = \varphi_i^r/\varphi_i^p = k_i$.

To ensure the molar fractions are valid and sum to unity, a modified Rachford-Rice equation is established that incorporates the fixed parameter β^* and the derived component equilibrium constants. Solving this modified equation iteratively yields the value of the stability distance θ required to satisfy the imposed β^*.

3.2. Mathematical Comparison

The elegant unification of these three concepts is best demonstrated by comparing their core mathematical structures side-by-side. The table below captures the comparative mechanics among the conventional algorithms and the proposed framework.

Table 1. Equations to be satisfied at each separate algorithm, demonstrating the classic stability and phase split can be considered as special cases of the proposed generic phase split algorithm

	Phase split	Phase stability	Generalized phase split
Phase compositions	x_i^p, x_i^r	x_i^p, x_i^z	x_i^p, x_i^r
Split feed at	β	$\delta\beta$	β^*
Equilibrium conditions	$\frac{x_i^p}{x_i^r} = \frac{\varphi_i^r}{\varphi_i^p} = k_i$	$\frac{x_i^p}{x_i^z} e^{-\theta} = \frac{\varphi_i^z}{\varphi_i^p} = k_i$	$\frac{x_i^p}{x_i^r} e^{-\theta} = \frac{\varphi_i^r}{\varphi_i^p} = k_i$
Mass balance condition	$\sum \frac{x_i^z}{\beta - \bar{\beta}_i} = 0$	$\theta = -\ln \sum x_i^z k_i$	$\sum \frac{x_i^z}{\beta^* - \bar{\beta}_i^*} = 0$
Non-reference phase	$x_i^p = x_i^r k_i$	$x_i^p = x_i^z k_i e^{\theta}$	$x_i^p = x_i^r k_i e^{\theta}$
Reference phase	$x_i^r = \frac{x_i^z}{1 - \beta/\bar{\beta}_i}$	$x_i^r = \frac{x_i^z}{1}$	$x_i^r = \frac{x_i^z}{1 - \beta^*/\bar{\beta}_i^*}$
ΔG^*	$\sum n_i^z(\mu_i^r - \mu_i^z)$	$\Theta \sum n_i^p$	$\sum n_i^z(\mu_i^r - \mu_i^z) + \Theta \sum n_i^p$

Note: In the generalized format, the modified Rachford-Rice equation uses poles $\bar{\beta}_\iota$ defined by the modified equilibrium constants incorporating θ.

4. GEOMETRIC AND THERMODYNAMIC INTERPRETATIONS

The generalized algorithm allows for rich graphical and physical interpretations of the fluid's thermodynamic state. In the next paragraphs, visual aids will be given to illustrate how β^* acts as a sliding variable moving the system from the stability boundary to full phase split equilibrium.

4.1. Tangent Plane Analysis

The generalized problem's fixed chemical potential offset (Θ) has a profound geometric meaning. In Figure 2, the tangent planes are plotted of the Gibbs energy surface for binary mixtures. At true

equilibrium ($\beta^* = \beta_F$), the two phases share a single common tangent line, corresponding to zero chemical potential difference ($\theta = 0$). For the stability test ($\beta^* \to 0$), the tangent plane at the trial composition is parallel to the tangent plane at the feed composition.

Crucially, Figure 1 demonstrates that for any intermediate generalized flash where $0 < \beta^* < \beta_F$, the result yields parallel tangent planes. As β^* slides from 0 to β_F, the two parallel tangent planes gradually move closer together until they merge into a single tangent line at true phase split, proving the mathematical continuity of the generalized algorithm.

4.2. Behavior Relative to the Spinodal Curve

The thermodynamic topology varies depending on whether the feed mixture lies outside or inside the spinodal curve.

- Outside the Spinodal: The Gibbs free energy curve exhibits a shape where the feed is located in a convex region (see Figure 1). In this case, setting β^* generates a smooth transition between the stability result and the final split compositions.
- Inside the Spinodal: Here, the feed composition lies in a concave, intrinsically unstable region. A stability test at this condition yields two distinct trial phases (a drop and a bubble). Figure 2 maps the Gibbs energy curve indicating that there are multiple initial local minima.
- Non-Monotonicity: When mapping the stability distance θ against β^* for feeds inside the spinodal, Figure 3 reveals complex behavior. As β^* tends toward the true flash molar fraction β^F, the θ value exhibits an increasing trend initially before ultimately reducing to zero. This lack of monotonic behavior is a direct consequence of the feed residing inside the spinodal.

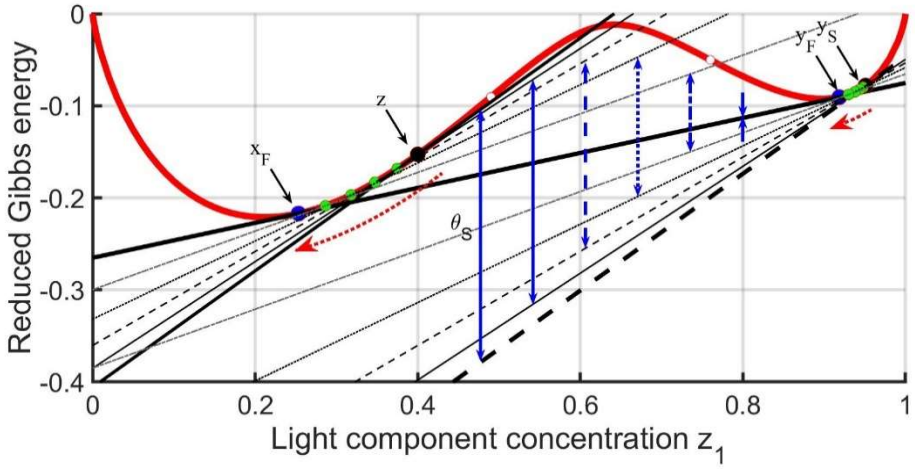


Figure 1. Sample algorithm application demonstrating the flash result (subscript F), the stability result (subscript S) and additional solutions at various intermediate β^* values

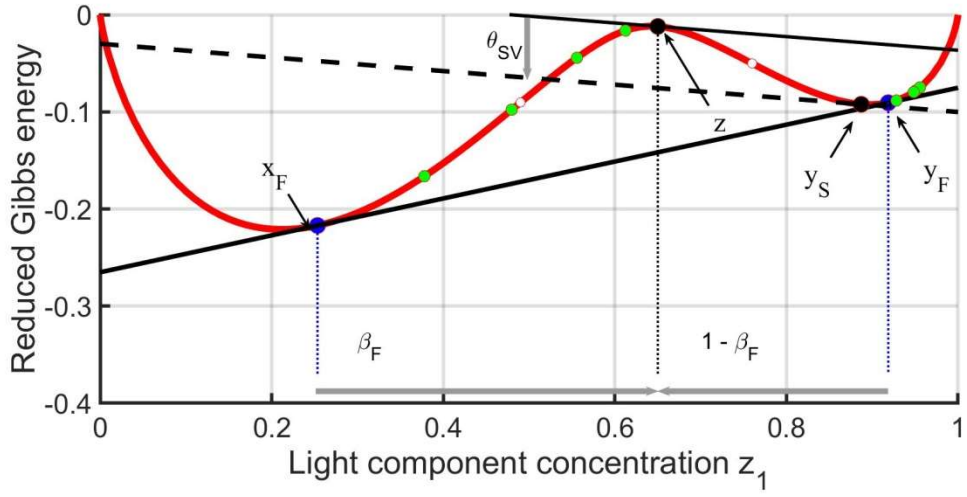


Figure 2. Gibbs energy curve at 1,000 psi & 250 °F for a feed composition lying inside the spinodal (vapor-like stability trial)

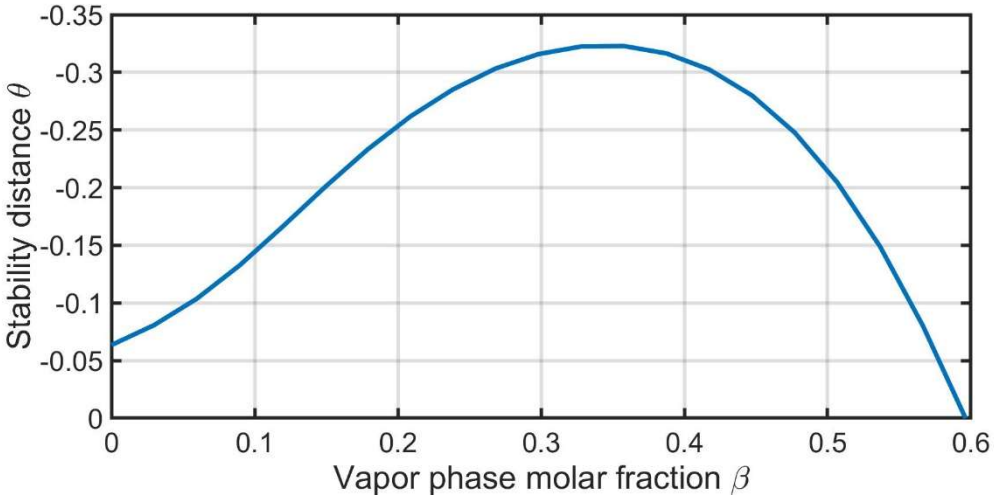


Figure 3. $\beta - \theta$ plot for a feed composition lying inside the spinodal (vapor-like stability trial)

5. APPLICATIONS IN ADVANCED PHASE BEHAVIOR: NEGATIVE FLASH

The most significant practical application of the generalized flash algorithm lies in performing and initializing "negative flash" calculations. Negative flash calculations extend standard phase split mathematics beyond the physical two-phase envelope, generating solutions where the phase molar fraction β is negative ($\beta < 0$) or greater than unity ($\beta > 1$). This implies mathematically removing or adding a phase to maintain equilibrium conditions outside physical bounds, which is highly useful in compositional reservoir simulations and process design.

5.1. Beyond the Stability Test Limit Locus (STLL)

Conventional negative flash calculations are notoriously difficult to initialize because, outside the phase envelope, a standard stability test often converges to a trivial solution (where the trial phase

is identical to the feed). The limits where non-trivial stability tests can be performed are bounded by the Stability Test Limit Locus (STLL).

The analysis illustrates the thermodynamic landscape by plotting conditions lying inside the phase envelope, outside the phase envelope but below the STLL, and above the STLL but below the Convergence Locus (CL).

If a pressure point lies above the STLL, no regular stability test can be run to provide the initial k-values needed for a negative flash.

5.2. Initializing with Generalized Flash

The generalized flash algorithm solves this initialization failure. A corresponding plot shows the $\beta - \theta$ plot for generalized flash results at various pressures. While a standard stability test (where $\beta \approx 0$) may fail or return a trivial outcome above the STLL, the generalized algorithm can be forced to evaluate at a fixed negative value (e.g., $\beta^* = -0.1$ or -0.2).

Similarly, plotting the Gibbs energy difference (ΔG) against various β values at high pressures (above the STLL) shows that while classical stability at $\beta \to 0$ lacks a non-trivial local minimum, pushing β^* into the negative domain deforms the ΔG plot. This deformation creates a distinct minimum, allowing the generalized flash to converge on valid composition estimates. These non-trivial k-values can subsequently be passed back into a standard phase split solver to successfully complete the negative flash calculation.

5.3. Limitations and algorithm stability

While highly robust in bridging stability and phase split calculations, the generalized flash method is not without limitations. When performing calculations extremely close to the Convergence Locus (CL), i.e., the boundary beyond which no negative flash solutions exist, the generalized algorithm can experience convergence difficulties.

As the conditions approach the CL, the true negative molar fraction β tends abruptly toward infinity ($\pm\infty$). Imposing a fixed arbitrary β^* in this highly sensitive region can warp the Gibbs energy surface unfavorably, exaggerating shape peculiarities. Consequently, the Successive Substitution (SS) method may suffer from drastically slow convergence, or Newton-based optimization methods may fail altogether if the initial estimate is poor.

6. CONCLUSIONS

The generalized flash algorithm presented in this work successfully unifies phase split and stability analysis into a single continuous mathematical space. By treating the molar fraction β as an explicit specification and minimizing the Gibbs free energy subject to this constraint, the formulation provides an algorithm that smoothly transitions from the infinitesimal limits of stability to true macroscopic phase equilibrium.

Most notably, the methodology offers powerful practical applications. By allowing engineers to compute parallel tangent planes and off-equilibrium phase properties, it provides a reliable means to initialize complex negative flash calculations in "shadow regions" beyond the STLL, where traditional algorithms fail completely. Despite some numerical sensitivities near critical bounds like

the Convergence Locus, the generalized flash framework stands as a robust, mathematically elegant extension of classical EoS thermodynamics.

7. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the late Mrs. Vicky Anastasiadou for her invaluable contributions to the early development of this work. Her expertise, adeptness and warmth, and deeply missed.

REFERENCES

M. Michelsen, 1982, The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilib*, 9, 1-20, 1982

M. Michelsen, 1982, The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation. *Fluid Phase Equilib.*, 9, 21-40, 1982

A.*K. Gupta*, P. *R.* Bishnoi, N. *Kalogerakis*, 1991. A method for the simultaneous phase equilibria and stability calculations for multiphase reacting and non-reacting systems. *Fluid Phase Equilib.*, 63, 65-89

D. Nichita, 2016. Phase stability testing near the stability test limit. *Fluid Phase Equilib.,* 426, 25-36.

V. Gaganis, 2011. Non-iterative phase stability calculations for process simulation using discriminating functions. *Fluid Phase Equilib.,* 314, 69-77.

M. Michelsen, C. Whitson, 1989. The negative flash. *Fluid Phase Equilib.,* 53, 51-71.

Πειραματική μελέτη ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού σε δυαδικά συστήματα με βαθείς ευτηκτικούς διαλυτές

Ν.Χατζόπουλος[1]*, Ν. Πρίνος[1], Ε. Βουτσάς[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

*(*nickxatzo2501@gmail.com)*

Λέξεις κλειδιά: Βαθείς Ευκτηκτικοί Διαλύτες, Ισορροπία Φάσεων, NRTL, UNIQUAC

Εισαγωγή

Η απεξάρτηση της βιομηχανίας από τους πτητικούς οργανικούς διαλύτες (VOCs) απαιτεί την εύρεση και τη μελέτη νέων συστημάτων, τα οποία μελλοντικά θα αντικαταστήσουν στις διεργασίες αυτές τις τοξικές και επιβλαβείς ουσίες. Οι Βαθείς Ευτητικοί Διαλύτες (ΒΕΔ) (Deep Eutectic Solvents, DES) προκρίνονται ως μία τέτοια επιλογή. Παρασκευάζονται με τη χρήση μιας ουσίας – δότη Δεσμού Υδρογόνου (ΔΥ), όπως η ουρία ή η γλυκερόλη), και μιας ουσίας-δέκτη ΔΥ, όπως η χλωριούχος χολίνη, σε τέτοια αναλογία ώστε μετά από θέρμανση με ταυτόχρονη ανάδευση, δημιουργούν ένα υγρό ομογενές μίγμα ανεβασμένου ιξώδους σε θερμοκρασία δωματίου. Το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα θεωρείται χαμηλό, αφού παράγονται ως επί το πλείστων με ασφαλή για τον άνθρωπο και το περιβάλλον χημικά. Ακόμη, οι ΒΕΔ χαρακτηρίζονται από την πολύ χαμηλή τους πτητικότητα, την ικανοποιητική διαλυτική τους ικανότητα και την προσαρμοστικότητα την οποία έχουν στην εκάστοτε εφαρμογή [1].

Για την εισαγωγή των ΒΕΔ σε βιομηχανικής κλίμακας διεργασίες, είναι απαραίτητη η μελέτη ορισμένων ιδιοτήτων τους. Ειδικότερα, σε διεργασίες όπως η εκχύλιση και η απόσταξη, είναι σημαντική η μελέτη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς μιγμάτων που περιλαμβάνουν ΒΕΔ. Παράδειγμα αυτού αποτελεί η μελέτη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού (ΙΦΑΥ) συστημάτων με ΒΕΔ, που είναι και αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Κατά τη μελέτη της βιβλιογραφίας, παρατηρήθηκε έλλειψη σχετικών πειραματικών δεδομένων, τα οποία περιορίζονταν σε μελέτη ειδικών συστημάτων [2]. Έτσι, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, υπολογίστηκαν πειραματικά τα σημεία ζέσεως, για διαφορετικές συστάσεις μιγμάτων, σε διαφορετικές πιέσεις, από τα 400 mbar έως τα 1013,3 mbar, σε δυαδικά μίγματα με ΒΕΔ. Υπολογίστηκαν επίσης οι πειραματικές τιμές συντελεστή ενεργότητας, ενώ τα πειραματικά δεδομένα συσχετίστηκαν με τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας NRTL και UNIQAC.

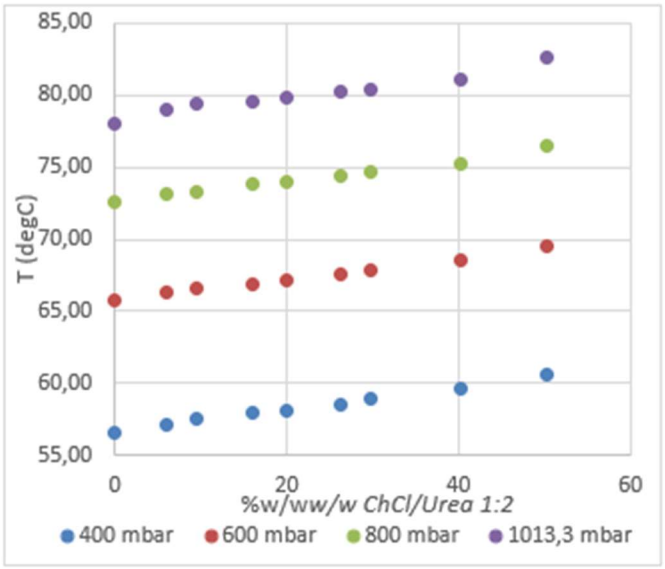
Υλικά και Μέθοδοι

Οι ΒΕΔ που μελετήθηκαν, είχαν ως ουσία – δέκτη ΔΥ τη χλωριούχο χολίνη (ChCl, ενώ ως ουσία δότη ΔΥ χρησιμοποιήθηκαν η ουρία και η γλυκερόλη. Τα ΒΕΔ που παρασκευάστηκαν, διέφεραν τόσο ως προς την ουσία - δότη ΔΥ, όσο και ως προς την αναλογία δότη – δέκτη ΔΥ στο ΒΕΔ. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν μίγματα ΒΕΔ με άλλους κοινούς διαλύτες, όπως η αιθανόλη, σε ισορροπία φάσεων ατμών ατμού – υγρού σε εύρος πιέσεων (400-1013,3 mbar), όπου και μετρήθηκε το σημείο ζέσεως του μίγματος. Παράλληλα, υπολογίστηκε ο πειραματικός συντελεστής ενεργότητας της ΙΦΑΥ, για το κάθε σύστημα, την κάθε σύσταση για το κάθε εξεταζόμενο ΒΕΔ.

Τα πειραματικά δεδομένα αξιοποιήθηκαν για την μοντελοποίηση των συστημάτων με μοντέλα υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας (NRTL και UNIQUAC).

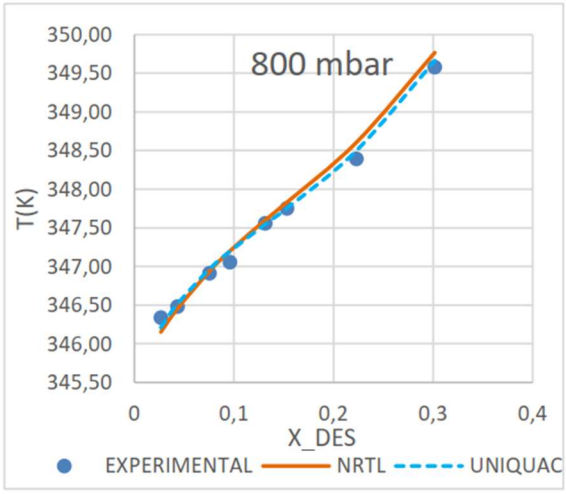
Αποτελέσματα και συζήτηση

Ενδεικτικά παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα Τxγια το σύστημα ChCl/Urea 1:2-ethanol, για το οποίο έγινε και μοντελοποίηση με τα μοντέλα NRTL και UNIQUAC



Σχήμα 1. *Διάγραμμα T-%w/w ChCl/Urea 1:2 για τέσσερεις διαφορετικές πιέσεις, στις οποίες πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο σύστημα*

Τα μοντέλα UNIQUAC και NRTL προσαρμόστηκαν επιτυχώς στα πειραματικά δεδομένα αποδίδοντας μέσο % σφάλμα ίσο με 0,056% και 0,063%, αντίστοιχα, στην πρόβλεψη του σημείου ζέσεως.



Σχήμα 2. *Διάγραμμα θερμοκρασία – γραμμομοριακού κλάσματος μίγματος σε ChCl/Urea 1:2 για πίεση 800 mbar. Στο διάγραμμα εμφανίζονται σε μορφή καμπυλών τα μοντέλα NRTL και UNIQUAC*

Αναφορές

[1] Ελένη Μπόλη (2019), «Πειραματική μελέτη και προσομοίωση μιγμάτων που περιέχουν τρίτης γενιάς ιοντικά υγρά» 5-41

[2] Maximilian Neubauer, Thomas Wallek, Susanne Lux (2022), “Deep eutectic solvents as entrainers in extractive distillation–A review” 3-17

15°
ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ
ΣΥΝΕΔΡΙΟ
ΧΗΜΙΚΗΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΧΑΝΙΑ | 3-5 Ιουνίου 2026

Κατάλυση

Επίδραση της προσθήκης αλκαλίου σε καταλύτη CuFeZnO για την υδρογόνωση του CO_2 προς παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων

Α. Λάτσιου[1], Ε. Γιαρήμαγα[1], Ζ. Φροντιστής[2], Ν.Χαρισίου[1], Μ.Γούλα[1]

[1]Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

[2]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

Corresponding author email: a.latsiou@uowm.gr

Λέξεις κλειδιά: *Υδρογόνωση; Διοξείδιο του άνθρακα; Κατάλυση; Προωθητές αλκαλίων; Ανώτεροι υδρογονάνθρακες;*

Εισαγωγή

Οι τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) έχουν εξελιχθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, με αποτέλεσμα να μελετώνται πλέον ενεργά μέθοδοι αξιοποίησης και διαχείρισης του δεσμευμένου CO_2. Ένας ιδιαίτερα ελκυστικός τρόπος διαχείρισής του είναι η αξιοποίησή του ως πρώτης ύλης για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Στην περίπτωση αυτή, ο άνθρακας συμμετέχει σε μια κυκλική διεργασία, συμβάλλοντας στη μετάβαση προς μια οικονομία χαμηλού άνθρακα, η οποία ανταποκρίνεται στις διεθνείς περιβαλλοντικές δεσμεύσεις.

Το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υδρογόνο και δύναται να παράγει μία σειρά από χρήσιμα προϊόντα. Τα πιο γνωστά, είναι η μεθανόλη και το μεθάνιο, των οποίων η παραγωγική διαδικασία βρίσκεται σε προχωρημένο στάδιο. Από την άλλη πλευρά, ιδιαίτερα απαιτητική παρουσιάζεται η παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων και αλκοολών. Προκειμένου να ενισχυθεί η παραγωγή των προϊόντων αυτών, μελετάται ο μηχανισμός της αντίδρασης και γίνεται προσπάθεια εύρεσης ενός υλικού που να ικανοποιεί τις απαιτήσεις του μηχανισμού αυτού. Ο μηχανισμός της αντίδρασης προϋποθέτει ο καταλύτης να μπορεί να διασπάσει το σταθερό μόριο του αντιδρώντος, του διοξειδίου του άνθρακα, να προάγει τη σύνδεση των ατόμων άνθρακα μεταξύ τους και ταυτόχρονα να δρα παρεμποδιστικά ως προς το σχηματισμό παραπροϊόντων [1].

Στο πλαίσιο εύρεσης του βέλτιστου καταλύτη που ικανοποιεί τις παραπάνω συνθήκες, συντέθηκαν και δοκιμάστηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα, τρείς διαφορετικοί καταλύτες. Οι τρείς αυτοί καταλύτες, είχαν την ίδια αναλογία μετάλλων χαλκού (Cu), σιδήρου (Fe) και ψευδαργύρου (Zn) στο μόριο τους, υποστηριζόμενα σε ZrO_2 και διέφεραν ως προς το αλκάλιο (K, Na or Cs) που χρησιμοποιήθηκε ως προωθητής.

Υλικά και Μέθοδοι

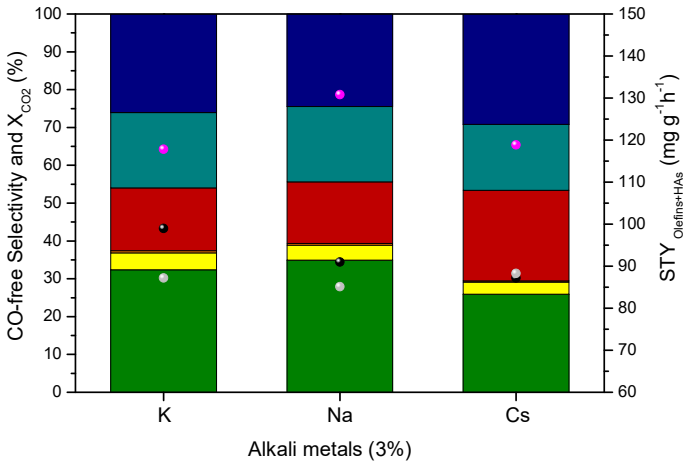
Εμπορικά διαθέσιμη ZrO_2 (Saint Gobain) αρχικά πυρώθηκε στους 500 ^oC για 3 ώρες σε στατικό αέρα με ρυθμό θέρμανσης 10 $^oC\ min^{-1}$. Στη συνέχεια ακολούθησε η σύνθεση των υπό μελέτη υλικών με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού όπου η αναλογία moles των μετάλλων CuFeZn ήταν ίση με 1/2/1 ενώ οι αλκαλικοί προωθητές κάλιο (K), νάτριο (Na) ή κέσιο (Cs) ορίστηκαν σε ποσοστό 3% επί του συνόλου. Τα ληφθέντα υλικά στη συνέχεια ξηράνθηκαν στους 120 ^oC για 12 ώρες και τελικά πυρώθηκαν για 3 ώρες στους 500 ^oC σε στατικό αέρα (ρυθμός θέρμανσης 10 $^oC\ min^{-1}$). Σε αυτούς τους καταλύτες διενεργήθηκε μία σειρά πειραμάτων, ώστε να εξεταστεί η επίδραση της ενίσχυσης του καταλύτη με καθένα από τα αλκάλια.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη αποτελούμενη από αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, ο οποίος πληρώθηκε με κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε να επιτευχθεί μια ωριαία ταχύτητα χώρου

(WHSV) ίση με 12,000 mL g^{-1} h^{-1}, η αναλογία H_2/CO_2 ήταν ίση με 3 ενώ η θερμοκρασία και η πίεση των πειραμάτων ήταν 320 °C και 30 bar αντίστοιχα.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Γενικά τα αλκάλια αυξάνουν τη βασικότητα, ενισχύουν την προσρόφηση CO_2 (ανθρακικά/διττανθρακικά), τροποποιούν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στα ενεργά κέντρα και μεταβάλλουν τη κατανομή προϊόντων συνήθως προς βαρύτερα/ολεφινικά, με λιγότερο CH_4. Συγκεκριμένα, οι προωθητές (K, Na και Cs) μπορούν να αλλάξουν την ισορροπία υδρογόνωση/επιμήκυνση ανθρακικής αλυσίδας, επηρεάζοντας την κάλυψη/δραστικότητα του H* και το βαθμό δευτερογενούς υδρογόνωσης των ολεφινών σε παραφίνες [2]. Στους 320 °C (P = 30 bar, H_2/CO_2 = 3, WHSV = 12.000 mL g^{-1} h^{-1}), η φύση του αλκαλίου επηρεάζει τόσο την εκλεκτικότητα όσο και την παραγωγικότητα (space–time yield, STY) του καταλύτη CuFeZnO(1:2:1)/ZrO_2. Η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα και στους τρεις καταλύτες προσεγγίζει το 30 %, που είναι επαρκώς ικανοποιητικό σε αυτή την αντίδραση. Μεταξύ των προωθητών ο προωθημένος με Na καταλύτης παρουσιάζει ταυτόχρονα τη μέγιστη συνολική εκλεκτικότητα προς ολεφίνες και ανώτερες αλκοόλες και το υψηλότερο STY γεγονός που υποδηλώνει τον πιο ευνοϊκό συνδυασμό εκλεκτικότητας και δραστικότητας μεταξύ των εξεταζόμενων αλκαλίων. Συνεπώς, η σταθεροποίηση και η λειτουργικότητα των καρβιδίων του σιδήρου (FeC_x), τα οποία θεωρούνται ευρέως ως οι ενεργές φάσεις για τη σύζευξη C-C και την ανάπτυξη αλυσίδας σε καταλύτες Fe για την υδρογόνωση του CO_2, έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην αυξημένη εκλεκτικότητα ολεφινών του δείγματος με Na. Επίσης, η προώθηση με Na έχει αναφερθεί ότι διευκολύνει το σχηματισμό FeC_x και τα προστατεύει από την οξείδωση από το παραγόμενο H_2O (προϊόν του RWGS), διατηρώντας υψηλή πιθανότητα αύξησης της ανθρακικής αλυσίδας και παραγωγής ολεφινών [3].



Εικόνα 1. Σύγκριση της καταλυτικής απόδοσης των καταλυτών CuFeZnO(1:2:1)/ZrO_2 *προωθημένων με K, Na ή Cs. Πειραματικές συνθήκες: T= 320 °C, H_2/CO_2= 3 and WHSV= 12000 mL g^{-1} h^{-1}.*

Συμπεράσματα

Συνολικά, τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι το Na είναι ο βέλτιστος αλκαλικός τροποποιητής για τον καταλύτη CuFeZnO/ZrO_2 υπό τις παρούσες συνθήκες αντίδρασης, επιτυγχάνοντας παράλληλα την υψηλότερη εκλεκτικότητα έναντι ολεφινών/αλκοολών και τη μέγιστη παραγωγικότητα μεταξύ των αλκαλίων, μέσω ισορροπημένης ηλεκτρονικής τροποποίησης, ευνοϊκής ρύθμισης της χημείας του επιφανειακού υδρογόνου και αποτελεσματικής σταθεροποίησης της ενεργού φάσης καρβιδίου του Fe.

Ευχαριστίες:

Οι συγγραφείς εκφράζουν τις ευχαριστίες τους στο έργο «Κάλυψη ερευνητικών, εκπαιδευτικών, αναπτυξιακών και λειτουργικών αναγκών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών» του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας (Κωδικός Έργου: 80978).

Αναφορές

1. A. I. Latsiou, N. D. Charisiou, Z. Frontistis, A. Bansode, M. Goula. CO2 hydrogenation for the production of higher alcohols: Trends in catalyst developments, challenges and opportunities, Catal. Today, 420 (2023) 114179.

2. S. Zhou, Y. Wen, B. Wang, M. Fan, L. Ren, Z. Cui, W. Huang, J. Li, J. Guo. Regulation of CuFeZn catalysts by K3PO4 and its effect on CO2 hydrogenation to C2+ alcohols, Chem. Eng. J., 487 (2024) 150425.

3. G. Yuzhen, A. J. Matrin, M. Suvarna, T. Zou, F. Krumeich, J. Perez-Ramirez C. Descriptors toward higher alcohols and olefins formation in CO2 hydrogenation on promoted iron catalysts, Appl. Catal. B: Environ., 378 (2025) 125578.

Steady state effects of alkali promotion of Ni/TiO_2 catalysts for CO_2 hydrogenation

A. K. Bikogiannakis[1], A. Lymperi[1], A. Katsaounis[1] and G. Kyriakou[1]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece

Corresponding author email: kyriakg@upatas.gr

keywords: *CO_2 hydrogenation; alkali promotion; Ni/TiO_2; enhanced activity; catalyst poisoning.*

Introduction

The CO_2 hydrogenation reaction is a cornerstone of modern catalytic conversion, as it utilizes a main greenhouse gas (CO_2) to produce various added value products, including next generation fuels and platform chemicals, depending on reactions conditions. While at higher pressures the production of alcohols and higher hydrocarbons may be favored, under atmospheric pressure, the most abundant products include methane (CH_4) and carbon monoxide (CO)[1].

Other than reaction conditions, catalyst selection governs activity and selectivity towards the desired products. Among studied catalysts for the reaction, noble and transition metals supported on metal oxides are most commonly encountered in the existing literature[2]. In this context, Ni/TiO_2 catalysts are among the most active for the CO_2 hydrogenation reaction, with Ni providing efficient H_2 activation sites and TiO_2 effectively activating CO_2 through redox cycles on the support.

In practice, the relationship between active metal and support governs the catalytic activity and selectivity of a given material. Conversely, alkali promotion has always proven to be one of the main pathways of catalytic promotion, through the ability to modify electronic and geometric aspects of the catalyst. These modifications can alter the adsorption strength of CO_2 and/or key intermediates selectively steering the process to specific pathways. In general, alkali metals have been used as promotors for the CO_2 hydrogenation reaction, though the specific impact of each element and the extent to which it has an effect are not universally agreed upon[3,4].

This work, therefore, studies the impact of alkali promotion of Ni/TiO_2 catalysts for CO_2 hydrogenation at atmospheric pressure. Sodium (Na) and Cesium (Cs) were doped on the same 4 wt.% Ni/TiO_2 catalyst at two different atomic loadings, and the effect of the addition of alkali metals was studied under light off and on-stream conditions. The results of this work indicate that at low loadings alkali metals can promote activity and CH_4 selectivity for Ni/TiO_2 catalysts, while at higher loadings selectivity shifts to CO production, with decreased activity, effectively poisoning the catalyst. When aiming for targeted CH_4 production Na is preferred compared to Cs, while at high loadings and under certain reaction conditions, promotion with a high at.% of Cs led to the complete suppression of CH_4 production. The results of this work provide grounds for targeted steering of selectivity in desired pathways for Ni/TiO_2 and CO_2 hydrogenation.

Materials and methods

Catalysts were prepared by a stepwise wet impregnation method using nickel nitrate as a precursor for Ni deposition on the P25 TiO_2 support. After the formulation of the 4% Ni/TiO_2 catalyst, catalysts were created by further impregnation of the initial sample with sodium nitrate and cesium nitrate at the required amounts. Catalysts were characterized through XRD, BET, SEM-EDX, XPS, TEM and TPR. Catalytic screening was performed in a quartz fixed bed reactor with 80 mg of

catalyst under a 1% CO_2 and 1% or 4% H_2, balance He flow, with the effluent flow analyzed with IR and GC analyzers. Stability tests for the materials were conducted for 40 hours on stream under a 1% CO_2 and 4% H_2, balance He flow.

Results and discussion

Under light-off conditions (CO_2:H_2 = 1:4) (experimental results not shown here), the catalysts promoted with alkali metals showed enhancement of low-temperature activity, specifically in the case of the 4% Ni/TiO_2-1.7at%Na catalyst, while maximum conversion was reached for the 4% Ni/TiO_2-0.3at%Na catalyst at the highest temperature. In terms of selectivity, all promotors pushed the low temperature selectivity towards CO production, converging to similar values at higher temperatures for all catalysts except 4% Ni/TiO_2-1.7at%Cs. Promotion with 1.7at.% of Cs led to CO selectivity values of above 70% across the studied temperature range. Similar trends were observed under CO_2:H_2 = 1:1 conditions, with selectivity shifting largely towards CO production due to the thermodynamics of the reaction. Notably, for the 4% Ni/TiO_2-1.7at%Cs only CO production was noted under the entire temperature range studied, meaning complete suppression of the methanation reaction.

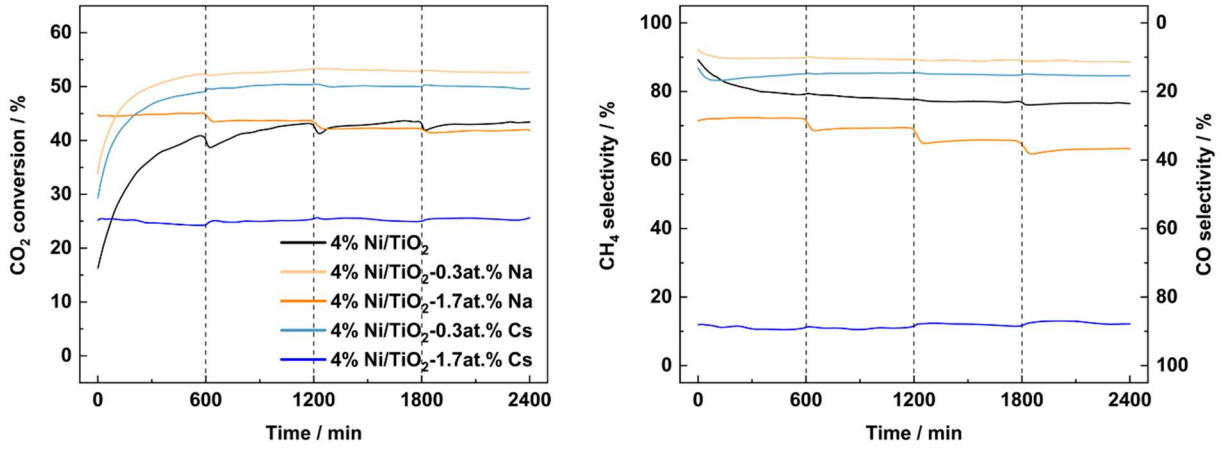


Figure 1. *Stability tests under reaction conditions for 40 hours for the catalysts studied at 400 °C. Left: CO_2 conversion and right: CH_4 and CO selectivity on-stream. Dotted lines indicate breaks.*

Under on-stream conditions the pristine 4% Ni/TiO_2 catalyst shows a steep activation curve during the first hours on-stream (Figure 1, left), while it is also noted for the activation of the reaction after breaks in the stability test. Catalysts with a low at.% loading of alkali metals also display this activation curve, which also affects the selectivity. Clearly, promoting catalysis with a low atomic loading of alkali metals promotes CO_2 conversion and CH_4 selectivity, as, at steady state, these two catalysts outperform the pristine 4% Ni/TiO_2 catalyst. Doping with larger quantities of alkali metals leads to decreased CH_4 selectivity and strong shifting of the reaction pathways towards CO-producing routes. At the same time, it also eliminates the initial activation phase for the reaction, yielding steady state almost immediately upon attaining the target temperature.

Conclusions

Promotion of CO_2 hydrogenation towards CH_4 is achieved under low atomic loadings of alkali metals on the pristine Ni/TiO2 catalyst, while at higher promotor loadings the reaction pathways shift towards CO production. Na seems to better promote CH_4 production for both at.% loadings

compared to the Cs-promoted counterpart, while Cs promotion can, under specific reaction conditions, results in complete suppression of the methanation reaction shifting selectivity to unity for CO production.

Acknowledgements: Alexandros Kyriakos Bikogiannakis and Andriana Lymperi were financially supported by the “Andreas Mentzelopoulos foundation”.

References

1. Wang, Y., Winter, L.R., Chen, J.G., Yan, B., 2021. *CO_2 hydrogenation over heterogeneous catalysts at atmospheric pressure: from electronic properties to product selectivity. Green Chem. 23*, 249–267.

2. Bikogiannakis, A.K., Lymperi, A., Bampos, G., Papadopoulou, C., Dragatogiannis, D., Bourikas, K., Katsaounis, A., Kyriakou, G., 2026. *Combined Effects of TiO_2 Support and Ru Salt Precursor on the Performance of Ru/TiO_2 Catalysts for CO_2 Hydrogenation. Catalysts 16*, 220.

3. Petala, A., Panagiotopoulou, P., 2018. *Methanation of CO_2 over alkali-promoted Ru/TiO_2 catalysts: I. Effect of alkali additives on catalytic activity and selectivity. Applied Catalysis B: Environmental 224*, 919

4. Varvoutis, G., Lykaki, M., Papista, E., Carabineiro, S.A.C., Psarras, A.C., Marnellos, G.E., Konsolakis, M., 2021. *Effect of alkali (Cs) doping on the surface chemistry and CO2 hydrogenation performance of CuO/CeO_2 catalysts. Journal of CO_2 Utilization 44*, 101408.

Καταλύτες Ni σε υπόστρωμα ζεόλιθου με διαφορετικές τοπολογίες για τη μεθανοποίηση του CO_2 υπό συνθήκες αντίδρασης υψηλής πίεσης

Α. Λάτσιου[1], Ν. Χαρισίου[1] και Μ. Γούλα[1]

[1]Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

Corresponding author email: a.latsiou@uowm.gr

Λέξεις κλειδιά: *νικέλιο; ζεόλιθοι; υδρογόνωση του CO_2; μεθάνιο; υψηλή πίεση*

Εισαγωγή

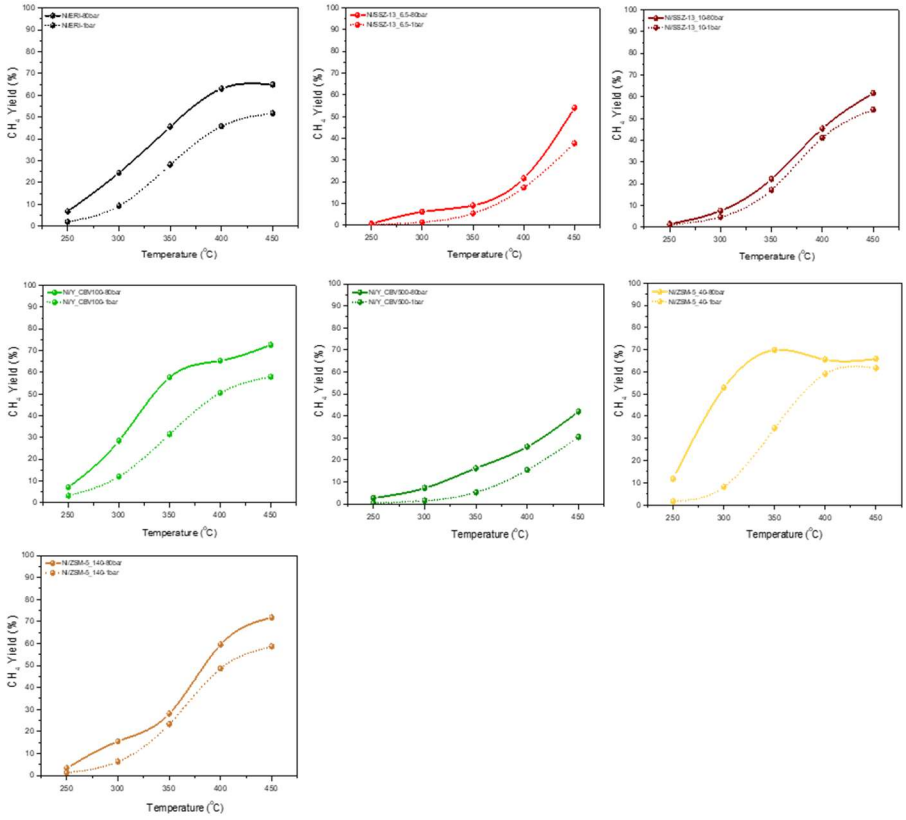
Η καταλυτική μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε μεθάνιο (CH_4) είναι μια κεντρική τεχνολογία Power-to-Gas (PtG) με κλειστό κύκλο άνθρακα. Η μεθανοποίηση του CO_2, γνωστή και ως αντίδραση Sabatier, είναι μια εξαιρετικά εξώθερμη και θερμοδυναμικά ευνοϊκή διεργασία ($CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$; $\Delta H = -165$ KJ mol^{-1})[1]. Για την αποτελεσματική εφαρμογή της διεργασίας PtG, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη ενός σταθερού και εξαιρετικά ενεργού καταλύτη για την υδρογόνωση του CO_2. Μέχρι σήμερα, έχει αναπτυχθεί ένα ευρύ φάσμα καταλυτών για τη μετατροπή του CO_2 σε CH_4, μεταξύ άλλων, καταλύτες που περιέχουν Ni λόγω της υψηλής δραστικότητας και της σχετικά χαμηλής τιμής τους[2]. Αναφορικά με το φορέα, οι ζεόλιθοι είναι μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία υλικών καθώς εκτός από τη μεγάλη ειδική επιφάνειά τους, προσφέρουν ρυθμιζόμενη χημική σύνθεση και μοναδική μικροπορώδη δομή[3]. Αν και ζεόλιθοι ποικίλων δομών ως φορείς έχουν μελετηθεί στο παρελθόν, δεν έχει υπάρξει συγκριτική αξιολόγησή τους. Στην παρούσα εργασία, εμπορικά διαθέσιμοι ζεολιθικοί φορείς με διαφορετικές δομές, συμπεριλαμβανομένων των ERI, SSZ13, Y_CBV και ZSM5, με διαφορετικές αναλογίες n(Si)/n(Al), εμποτίστηκαν με 10% κ.β. νικελίου και αξιολογήθηκαν για την υδρογόνωση του CO_2.

Υλικά και Μέθοδοι

Οι εμπορικά διαθέσιμοι ζεόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς ERI, SSZ13_6.5, SSZ13_10, Y_CBV100, Y_CBV500, ZSM5_40 και ZSM5_140 αρχικά πυρώθηκαν στους 550 ^oC για 4 ώρες σε στατικό αέρα με ρυθμό θέρμανσης 1 ^oC min^{-1}. Στη συνέχεια ακολούθησε υγρός εμποτισμός με υδατικό διάλυμα εξαένυδρου νιτρικού νικελίου (II) για να επιτευχθεί φόρτιση Ni 10% κατά βάρος. Τα ληφθέντα υλικά στη συνέχεια ξηράνθηκαν στους 60 ^oC σε φούρνο για 24 ώρες και στη συνέχεια πυρώθηκαν στους 600 ^oC για 5 ώρες σε στατικό αέρα (ρυθμός θέρμανσης 1 ^oC min^{-1}). Πριν την αντίδραση οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε αναγωγή υπό καθαρή ροή H_2 στους 450 ^oC για 1 ώρα. Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών έγινε με τεχνικές όπως προσρόφηση-εκρόφηση N_2, H_2-TPR, CO_2-TPD, XRD και TEM. Η απόδοση των καταλυτών αξιολογήθηκε στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 σε ατμοσφαιρική (P = 1 bar) και σε υψηλή πίεση (P = 80 bar). Συγκεκριμένα, οι πειραματικές συνθήκες ήταν: m_{cat}= 0.24 g, αναλογία H_2/CO_2 του αερίου τροφοδοσίας καθορίστηκε στα 3/1 (περιέχοντας επίσης N_2 ως εσωτερικό πρότυπο), η ωριαία ταχύτητα χώρου (WHSV) ήταν 12500 mL h^{-1} g^{-1} ενώ η θερμοκρασία ορίστηκε από τους 250 μέχρι 450 ^oC, με βήμα 50 ^oC και χρόνο παραμονής 1 ώρα σε κάθε βήμα θερμοκρασίας.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η συγκριτική αξιολόγηση των καταλυτών στις δύο διαφορετικές πιέσεις αντίδρασης (Εικόνα 1) απέδειξε ότι ο καταλύτης Ni/ZSM-5 παρουσίασε τη μεγαλύτερη καταλυτική δραστικότητα σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος οδηγώντας σε απόδοση προς CH_4 ίση με 70% σε T= 350 ^oC και πίεση 80 bar. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι ο υψηλότερος λόγος Si/Al οδήγησε σε χαμηλότερη βασικότητα καθώς και στην ύπαρξη μεσοπόρων στον καταλύτη. Συνεπώς, εάν τα ανηγμένα είδη Ni δεν υπάρχουν μόνο στην επιφάνεια των ζεόλιθων (όπως για τους ζεόλιθους χαμηλής αναλογίας Si/Al), αλλά και μέσα στο πορώδες σύστημα των ζεολίθων (όπως συμβαίνει για τους ζεόλιθους υψηλότερης αναλογίας Si/Al), η παρουσία Ni στους μεσοπόρους αυτών των ζεολίθων μπορεί να θεωρηθεί ότι ενισχύει την απόδοση προς CH_4 μέσω της υδρογόνωσης των εκροφημένων μορίων CO που διαχέονται στους πόρους των ζεόλιθων.



Εικόνα 1. *Σύγκριση της καταλυτικής απόδοσης των καταλυτών Ni/Ζεόλιθος όσον αφορά την απόδοση CH_4 με τη θερμοκρασία υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης P= 1 ή 80 bar. Πειραματικές συνθήκες: T= 250-450 ^oC, H_2/CO_2= 3 and WHSV= 12500 mL g^{-1} h^{-1}.*

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν διαφορετικοί τύποι ζεόλιθων ως φορείς σε καταλύτες Ni για την υδρογόνωση του CO_2 προς CH_4. Τα καταλυτικά αποτελέσματα έδειξαν ότι παρόλο που το Ni/ZSM-5 έδειξε αρχικά υψηλότερη δραστικότητα συγκριτικά με τους υπόλοιπους ζεόλιθους στα πειράματα βηματικής αύξησης της θερμοκρασίας αντίδρασης, απενεργοποιήθηκε απότομα κατά τη διάρκεια των 50 ωρών πειράματος σταθερότητας κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης, αλλά διατηρώντας την κρυσταλλική του δομή. Αντίθετα, τα Ni/ERI και Ni/Y_CBV100 παρουσίασαν

αξιοσημείωτη καταλυτική σταθερότητα, ακόμη και αν η αρχική (νανο)κρυσταλλικότητα του ζεόλιθου ήταν μερικώς ή πλήρως αποικοδομημένη.

Ευχαριστίες: Οι συγγραφείς εκφράζουν τις ευχαριστίες τους στο έργο «Κάλυψη ερευνητικών, εκπαιδευτικών, αναπτυξιακών και λειτουργικών αναγκών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών» του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας (Κωδικός Έργου: 80978).

Αναφορές

1. Tsiotsias A.I, Charisiou N.D, Yentekakis I.V, Goula M.A. Bimetallic Ni-Based Catalysts for CO_2 Methanation: A Review. *Nanomaterials* 2021, 11(1), 28.
2. Mariani P., Orsilli J., Stoffel H., Mascotto S., Monticelli D., Berretti E., Lavacchi A., Bignardi L., Cepek C., Goula M.A., Charisiou N.D., Latsiou A.I., Mostoni S., Di Credico B., Scotti R. and Massimiliano D'Arienzo. Bimetallic Fe–Ni exsolution from A site deficient $SrTiO_3$: insight into the reciprocal role of metal active centers. *Inorg. Chem. Front.*, 2026.
3. Bacariza M.C., Graca I., Lopes J.M., Henriques C. Enhanced activity of CO_2 hydrogenation to CH_4 over Ni based zeolites through the optimization of the Si/Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials* 267 (2018) 9–19.

Υδρογόνωση του CO_2 σε υποστηριγμένους καταλύτες Pd

Θ. Ραμαντάνη, Κ. Μαλλόπουλος, Θ. Π. Δούρου, Α. Καλαμπόκα, Γ. Λόης, Δ. Ι. Κονταρίδης

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

Corresponding author email: ramantani@chemeng.upatras.gr

Λέξεις κλειδιά: *Υδρογόνωση του CO_2; μεθανόλη; μεθάνιο; καταλύτες Pd.*

Εισαγωγή

Η υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές αντιδράσεις για την αξιοποίηση του CO_2, καθώς προσφέρει τη δυνατότητα μετατροπής του σε καύσιμα και χρήσιμα χημικά προϊόντα, συμβάλλοντας παράλληλα στη μείωση των εκπομπών του στην ατμόσφαιρα. Ανάλογα με τον καταλύτη και τις πειραματικές συνθήκες, η αναγωγή του CO_2 με υδρογόνο (H_2) μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό διαφόρων χρήσιμων οξυγονούχων ενώσεων και υδρογονανθράκων, όπως η μεθανόλη και το μεθάνιο. Μια από τις κύριες προκλήσεις της διεργασίας αποτελεί ο περιορισμός του σχηματισμού ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, ιδιαίτερα του CO και του νερού που προκύπτουν από την αντίδραση αντίστροφης μετατόπισης νερού-αερίου (reverse water–gas shift, RWGS), καθώς μειώνουν την εκλεκτικότητα προς τα επιθυμητά προϊόντα.

Οι εμπορικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την υδρογόνωση του CO_2 βασίζονται κυρίως σε οξείδια μετάλλων, όπως ο χαλκός (Cu) και ο ψευδάργυρος (Zn), στα οποία αποδίδεται η υψηλή καταλυτική δραστικότητα των συστημάτων αυτών, ενώ συχνά περιλαμβάνουν και διάφορους τροποποιητές. Οι καταλύτες που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα, όπως το Pd, έχουν προσελκύσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς παρουσιάζουν υψηλή δραστικότητα, μεγάλη σταθερότητα και αυξημένη αντοχή σε φαινόμενα συσσωμάτωσης. Η καταλυτική συμπεριφορά του Pd στην υδρογόνωση του CO_2 επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του φορέα, την παρουσία τροποποιητών και τη μέθοδο σύνθεσης του καταλύτη.

Στην παρούσα εργασία διερευνάται η αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 σε καταλύτες Pd υποστηριγμένους σε οξείδια μετάλλων με διαφορετικά χαρακτηριστικά (αδρανή, αναγώγιμα, δραστικά), με στόχο την κατανόηση της επίδρασης του φορέα στη δραστικότητα και την εκλεκτικότητα των καταλυτικών συστημάτων.

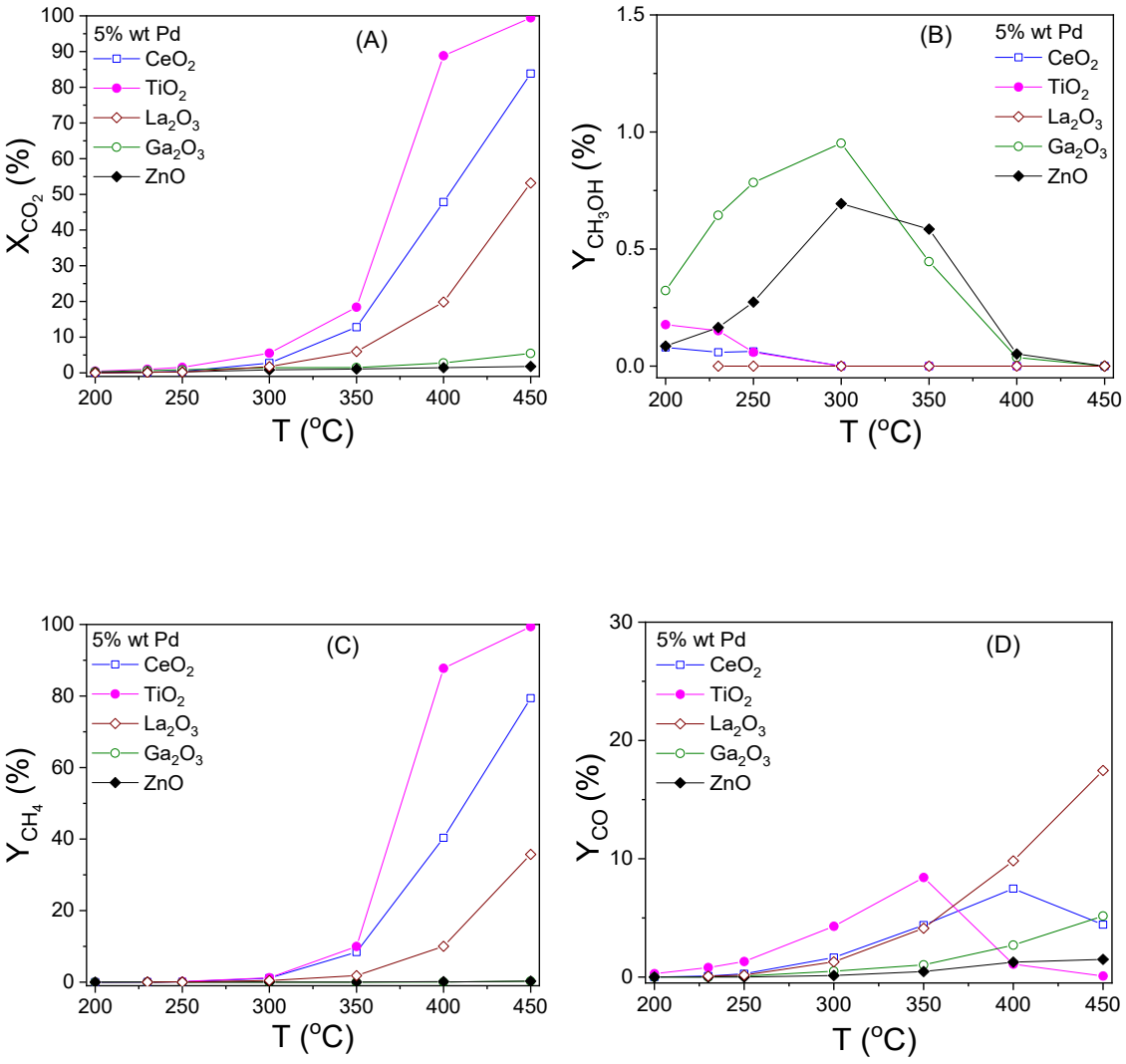
Υλικά και Μέθοδοι

Η σύνθεση των καταλυτών έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση μετάλλου το $PdCl_2$ και εμπορικά διαθέσιμα οξείδια (CeO_2, TiO_2, La_2O_3, In_2O_3, Ga_2O_3, ZnO) ως φορείς. Ακολούθησε πύρωση σε θερμοκρασία 500°C για 2h και αναγωγή υπό ροή H_2 στους 300°C για 2h. Η φόρτιση σε μέταλλο ήταν σε όλες τις περιπτώσεις ίση με 5 wt %. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και εκλεκτική χημειορόφηση H_2, προκειμένου να προσδιοριστούν οι κρυσταλλικές φάσεις πριν και μετά την αντίδραση και η διασπορά του μετάλλου, αντίστοιχα. Η αλληλεπίδραση των αντιδρώντων με την επιφάνεια των καταλυτών μελετήθηκε με θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση του CO_2 (CO_2-TPD) και του H_2 (H_2-TPD). Η καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 200–450°C, ατμοσφαιρική πίεση και λόγο CO_2:H_2 στην τροφοδοσία ίσο με 1:9.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα φάσματα XRD που ελήφθησαν από τα "φρέσκα" δείγματα εμφανίζουν κυρίως κορυφές που αποδίδονται στον εκάστοτε φορέα και σε PdO ή μεταλλικό Pd. Αντίθετα, μετά την έκθεσή τους σε συνθήκες αντίδρασης, εμφανίζονται κυρίως κορυφές μεταλλικού Pd στους καταλύτες Pd/CeO_2 και Pd/TiO_2 και κορυφές που αποδίδονται σε κράματα Pd_2Ga και PdZn στους καταλύτες Pd/Ga_2O_3 και Pd/ZnO.

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα καταλυτικών δοκιμών για τους παραπάνω καταλύτες, όπου φαίνεται η επίδραση της φύσης του φορέα στη μετατροπή του CO_2 και στην απόδοση προς τα προϊόντα της αντίδρασης (CH_3OH, CH_4, CO) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Σε όλες τις περιπτώσεις, η μετατροπή του CO_2 αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας (Σχ. 1A), με τον καταλύτη Pd/TiO_2 να εμφανίζει την υψηλότερη ενεργότητα σε όλο το εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκε. Ακολουθούν οι καταλύτες Pd/CeO_2 και Pd/La_2O_3, ενώ οι καταλύτες Pd/Ga_2O_3 και Pd/ZnO παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερες μετατροπές CO_2.



Σχήμα 1. *(A) Μετατροπή του CO_2 και απόδοση προς (B) CH_3OH, (C) CH_4, και (D) CO συναρτήσει της θερμοκρασίας.*

Η απόδοση προς μεθανόλη είναι σημαντικά υψηλότερη για τους δύο λιγότερο ενεργούς καταλύτες (Pd/Ga_2O_3 και Pd/ZnO) και παρουσιάζει μέγιστο στους 300°C (Σχ. 1B). Αντίθετα, οι περισσότερο ενεργοί καταλύτες (Pd/TiO_2, Pd/CeO_2, Pd/La_2O_3) παράγουν κυρίως CH_4, η απόδοση του οποίου αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση της θερμοκρασίας (Σχ. 1C). Ποιοτικά παρόμοια είναι η απόδοση προς CO, με εξαίρεση τους καταλύτες Pd/TiO_2 και Pd/CeO_2 (Σχ. 1D).

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι όταν το Pd διασπείρεται σε αδρανείς ή αναγώγιμους φορείς (π.χ. TiO_2, CeO_2, La_2O_3) επιτυγχάνεται υψηλή μετατροπή του CO_2, κυρίως προς CH_4. Αντίθετα, όταν το Pd υποστηρίζεται σε "δραστικούς" φορείς (π.χ. Ga_2O_3, ZnO) η μετατροπή του CO_2 είναι σημαντικά μικρότερη αλλά οδηγεί στον σχηματισμό κυρίως μεθανόλης, λόγω της δημιουργίας κραμάτων Pd_2Ga και PdZn, αντίστοιχα.

Ευχαριστίες: Η παρούσα εργασία χρηματοδοτείται από το ερευνητικό έργο με τίτλο Novel Pd-based catalysts for the hydrogenation of CO_2 to value-added products ($NovCatCO_2$), το οποίο υλοποιείται στο πλαίσιο της δράσης του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. «3η Προκήρυξη Ερευνητικών Έργων ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για μέλη ΔΕΠ και Ερευνητές/τριες» (Αριθμός Έργου ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.: 25079)

Αξιολόγηση καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων και τεχνικών Μηχανικής Μάθησης για μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε συνθετικό φυσικό αέριο

Κ.Σ. Γκάρας[1], Μ. Γούλα[1], Ν. Χαρισίου[1]

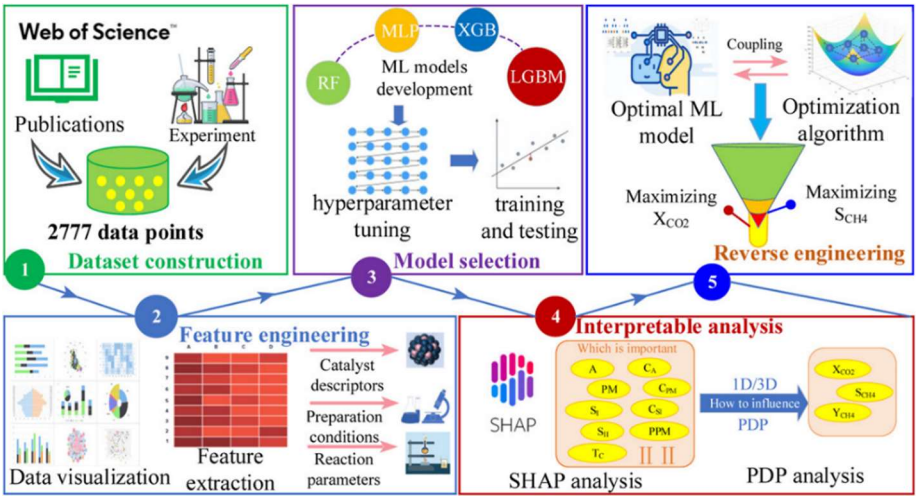
[1]Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης (LAFEC), Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, GR-50100, Ελλάδα

Corresponding author email: gkaras.ks@gmail.com

***Λέξεις-κλειδιά**: Ετερογενής Κατάλυση, Μεθανοποίηση, Μηχανική Μάθηση*

1. Υπόβαθρο και κίνητρο

Η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας, εξαιτίας του αυξανόμενου πληθυσμού, της αστικοποίησης, της μοντερνοποίησης και της εκβιομηχάνισης συνεχώς αυξάνεται. Έως τώρα, το 85 % της παγκόσμιας ενέργειας παρέχεται από την αξιοποίηση αργού πετρελαίου, άνθρακα και φυσικού αερίου. Αυτή ακριβώς η εξάρτηση, συνοδεύεται από τεράστιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, κυρίως υπό τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Το ατμοσφαιρικό CO_2 έχει σημειώσει αύξηση της τάξης του 40 % από το 1750 έως το 2011 με συγκέντρωση >400 ppm. Τα τελευταία έτη, διάφορες τεχνικές όπως η θερμοκατάλυση, η φωτοκατάλυση και η ηλεκτροκατάλυση, έχουν επιστρατευτεί για την ανακύκλωση του ατμοσφαιρικού CO_2 σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, μεταξύ των οποίων συνθετικό φυσικό αέριο (syngas), μεθανόλη, αιθανόλη κ.α. Με τα ορυκτά καύσιμα να εξαντλούνται ταχύτατα, σύμφωνα με την καμπύλη του Hubbert, η μετατροπή του CO_2 σε συνθετικό φυσικό αέριο είναι μια πολύ υποσχόμενη προοπτική τόσο για τη μείωση των επιπέδων CO_2, όσο και για την κάλυψη των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων, καθώς η θερμογόνος δύναμή του (55.7 kJ/g) είναι υψηλότερη σε σχέση με άλλα ορυκτά καύσιμα [1]. Ένα πεδίο το οποίο έχει αποκτήσει ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια είναι η απευθείας μεθανοποίηση βιοαερίου, που κατά βάση αποτελείται από CH_4 και CO_2, σε ποσοστά 35-65 % και 15-50 % αντίστοιχα. Για να χρησιμοποιηθεί απευθείας στο υπάρχον δίκτυο πρέπει να αναβαθμιστεί σε βιομεθάνιο. Αυτό γίνεται με την αφαίρεση ή, σε αυτή την περίπτωση, μετατροπή του CO_2. Το αναβαθμισμένο βιομεθάνιο έχει το πλεονέκτημα να είναι πολύ πιο ευνοϊκό για το περιβάλλον σε σχέση με το συνθετικό φυσικό αέριο [2].



***Σχήμα 7:** Διαδικασία ανάπτυξης μοντέλου Μηχανικής Μάθησης για σύνθεση καταλυτών μεθανοποίησης CO_2 [4]*

2. Αποτελέσματα και συζήτηση

Αυτή η βιβλιογραφική ανασκόπηση συνοψίζει έρευνες οι οποίες αξιοποίησαν καινοτόμα καταλυτικά υλικά για τη διεργασία μεθανοποίησης του CO_2, καθώς και έρευνες που ανέπτυξαν μοντέλα Μηχανικής Μάθησης για την εύρεση του βέλτιστου καταλύτη. Οι Yang et al. [3] επιστράτευσαν ένα συνδυασμό Μηχανικής Μάθησης και πολύπλευρες μεθόδους βελτιστοποίησης ώστε να καταλήξουν σε ένα στιβαρό θεωρητικό υπόβαθρο που θα τους οδηγήσει στα τελικά βέλτιστα υλικά. Οι Zhou et al. [5] χρησιμοποίησαν "αντίστροφους" καταλύτες όπου ως διεσπαρμένη φάση είχαν ZrO_2 και ως φορέα Ni. Αυτά τα υλικά κατέδειξαν πολύ καλή διάσταση υδρογόνου και υψηλή συγκέντρωση κενών οξυγόνου, τα οποία οδήγησαν σε μετατροπές άνω του 80 % και εκλεκτικότητα πλησίον του 100 % σε CH_4, σε θερμοκρασία 200 °C. Οι Tsiotsias et al. [6] ερεύνησαν διμεταλλικούς καταλύτες νικελίου-ευγενών μετάλλων και κατέδειξαν την καθοριστική τους σχέση, καθώς η πρόσμιξη ρουθηνίου αύξησε δραματικά την ενεργότητα του καταλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Στην προσπάθεια ανάπτυξης των βέλτιστων καταλυτών, με την επιστήμη της πληροφορικής και της τεχνολογίας να έχει πραγματοποιήσει τεράστια άλματα, ήρθε να προστεθεί και η Μηχανική Μάθηση (Machine Learning), οδηγώντας ήδη σε σημαντική πρόοδο στους τομείς της υπολογιστικής χημείας και της τεχνητής νοημοσύνης. Σειρά μελετών έχουν καταδείξει ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην σύνθεση αποτελεσματικών καταλυτών. Ωστόσο, ακόμα λείπει μια ενδελεχής μελέτη των μεταβλητών και των μοντέλων που χρησιμοποιούνται, ώστε η προσέγγιση να γίνεται αποκλειστικά για τη διεργασία της μεθανοποίησης του CO_2 και την ανάπτυξη των βέλτιστων καταλυτών [3].

3. Συμπεράσματα

Η μεθανοποίηση του CO_2 είναι μια πολύ υποσχόμενη μέθοδος αντιμετώπισης της ενεργειακής και κλιματικής κρίσης παράγοντας χρήσιμα καύσιμα όπως το συνθετικό φυσικό αέριο. Παρόλα αυτά, με τις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται και την απενεργοποίηση των καταλυτών ακόμα να αποτελούν εμπόδια, απαιτούνται σημαντικά βήματα μπροστά ώστε να καταστεί οικονομικά βιώσιμη η διεργασία σε βιομηχανική κλίμακα

Ευχαριστίες: Οι συγγραφείς εκφράζουν τις ευχαριστίες τους στο έργο «Κάλυψη ερευνητικών, εκπαιδευτικών, αναπτυξιακών και λειτουργικών αναγκών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών» του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας (Κωδικός Έργου: 80978)

Αναφορές

[1] Bao, R., Zhang, F., Rong, D., Wang, Z., Guo, Q. and Yang, Q. (2024). An interpretable machine learning-based optimization framework for the optimal design of carbon dioxide to methane process. *Energy Conversion and Management*, 320, p.119010.

[2] Hussain, I., G. Tanimu, Ahmed, S., C. U. Aniz, Alasiri, H. and K. Alhooshani (2022). A review of the indispensable role of oxygen vacancies for enhanced CO2 methanation activity over CeO2-based catalysts: Uncovering, influencing, and tuning strategies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(64), pp.24663–24696.

[3] Tommasi, M., S. N. Degerli, Ramis, G. and Rossetti, I. (2024). Advancements in CO2 Methanation: A Comprehensive Review of Catalysis, Reactor Design and Process Optimization. *Chemical Engineering Research and Design*, 201, pp.457–482.

[4] Yang, Q., Bao, R., Rong, D., Xiao, J., Zhou, J., Zhao, L. and Zhang, D. (2024). Interpretable Machine Learning for Accelerating Reverse Design and Optimizing CO_2 Methanation Catalysts with High Activity at Low Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63(33), pp.14727–14747.

[5] Zhou, H., Yang, J., Song, Y., Geng, T., Zhao, N., Wang, Q., Xiao, F. and Luo, J. (2025). The Inverse Configuration Confers High Activity and Stability to ZrO_2/Ni Catalysts for CO_2 Methanation. *Advanced Functional Materials*, 35(51).

[6] Tsiotsias, A.I., Charisiou, N.D., Italiano, C., Ferrante, G.D., Pino, L., Vita, A., Sebastian, V., Hinder, S.J., Baker, M.A., Sharan, A., Singh, N., Polychronopoulou, K. and Goula, M.A. (2024). Ni-noble metal bimetallic catalysts for improved low temperature CO2 methanation. *Applied Surface Science*, 646, p.158945.

Παραγωγή προπυλενίου μέσω οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO_2 σε ενισχυμένους καταλύτες TiO_2

Μ. Κεραμοπούλου[1], Α. Φλώρου[1], Α. Κόκκα[1] και Π. Παναγιωτοπούλου[1,2]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Γεωνέργειας, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: ppanagiotopoulou@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *Οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με CO_2; TiO_2; Ca; Ba.*

Εισαγωγή

Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου (C_3H_8) με διοξείδιο του άνθρακα (ODP-CO_2) αποτελεί μια ιδιαίτερα υποσχόμενη διεργασία για την παραγωγή προπυλενίου (C_3H_6), καθώς συνδυάζει υψηλή εκλεκτικότητα C_3H_6, το οποίο αποτελεί βασική πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία, με τη ταυτόχρονη αξιοποίηση του CO_2 ως ήπιου οξειδωτικού[1]. Βασικό πλεονέκτημα της αντίδρασης ODP-CO_2 είναι η συμμετοχή του CO_2 τόσο στη μετατροπή του C_3H_8 σε C_3H_6 όσο και στην κατανάλωση του H_2 μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό (RWGS) οδηγώντας σε υψηλές αποδόσεις C_3H_6. Ωστόσο, ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται και τις συνθήκες αντίδρασης είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις υδρογονόλυσης του C_3H_8, καθώς και οι αντιδράσεις διάσπασης του C_3H_8 ή/και του C_3H_6 οδηγώντας σε χαμηλές αποδόσεις προπυλενίου και εναπόθεση άνθρακα. Επομένως, η ανάπτυξη ενεργών, εκλεκτικών και σταθερών καταλυτικών υλικών καθώς και η βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων κρίνονται απαραίτητες για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων C_3H_6 μέσω της αντίδρασης ODP-CO_2. Σε προηγούμενη εργασία μας βρέθηκε ότι σύνθετα οξείδια μετάλλων με βάση το TiO_2 καταλύουν αποτελεσματικά την αντίδραση και βελτιώνουν το χρόνο ζωής του καταλύτη[1]. Στην παρούσα μελέτη, διερευνάται η επίδραση της ενίσχυσης του TiO_2 με μικρή ποσότητα αλκαλικών γαιών (Ca, Ba) στην ενεργότητα, την εκλεκτικότητα και τη σταθερότητα για την αντίδραση ODP-CO_2.

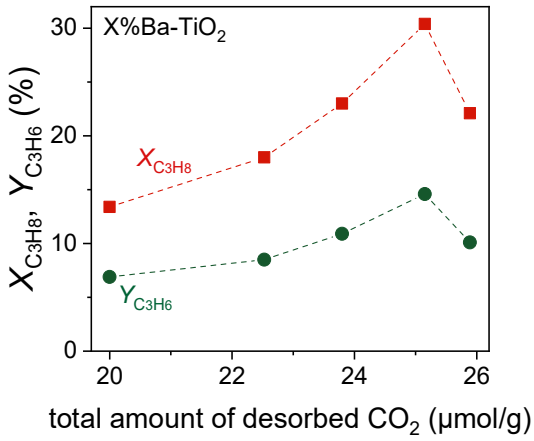
Υλικά και Μέθοδοι

Οι ενισχυμένοι καταλύτες TiO_2 παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομες ενώσεις άλατα των αλκαλικών γαιών (CaO, $Ba(NO_3)_2$) και εμπορικό φορέα TiO_2. Ακολούθησε πύρωση των υλικών στους 600 °C για 3 h. Η περιεκτικότητα σε ενισχυτή ήταν ίση με 0.4 wt.%. Με σκοπό την μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας του ενισχυτή παρασκευάστηκαν καταλύτες Ba-TiO_2 μεταβάλλοντας τη περιεκτικότητα του Ba από 0.1 σε 0.8 wt.%. Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές XRD, CO_2-TPD, και ρόφησης/εκρόφησης πυριδίνης. Η καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 570-750 °C, χρησιμοποιώντας σύσταση τροφοδοσίας 5%C_3H_8 +25%CO_2/He και συνολική ροή 50 cm^3/min. Η τάση των καταλυτών ως προς την εναπόθεση άνθρακα εξετάστηκε με τη τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (Temperature Programmed Oxidation, TPO).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων XRD έδειξαν ότι η προσθήκη ενισχυτών οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητας σε anatase του TiO_2 από 58 σε 80%, ενώ το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστο. Η επιφανειακή βασικότητα αυξάνεται με την προσθήκη ενισχυτών καθώς και με την αύξηση της περιεκτικότητας του Ba. Τα πειράματα ρόφησης/εκρόφησης πυριδίνης έδειξαν ότι ο καταλύτης που περιέχει Ca χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο αριθμό και ισχύ όξινων θέσεων κατά Lewis, σε αντίθεση με τους καταλύτες Ba-TiO_2 για τους οποίους η επιφανειακή οξύτητα βρέθηκε ότι μειώνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Ba από 0 σε 0.8 wt.%. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων

καταλυτικής συμπεριφοράς για την αντίδραση ODP-CO_2 έδειξαν ότι η μετατροπή του προπανίου και η απόδοση ως προς προπυλένιο βελτιώνεται με τη προσθήκη Ba ή Ca κατά περίπου 2.2 φορές σε δεδομένη θερμοκρασία. Η καταλυτική ενεργότητα βελτιστοποιείται με αύξηση της περιεκτικότητας του Ba για τον καταλύτη 0.4 wt.% Ba-TiO_2, ο οποίος χαρακτηρίζεται από ενδιάμεση επιφανειακή βασικότητα (Σχήμα 1) και οξύτητα. Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν C_3H_6, CO, CH_4 και C_2H_4. Η ταυτόχρονη παραγωγή CO και C_3H_6 φανερώνει ότι λαμβάνει χώρα η επιθυμητή αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του C_3H_6 με CO_2 και η αντίδραση RWGS. Η παραγωγή των ανεπιθύμητων προϊόντων CH_4 και C_2H_4 ενισχύεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία φανερώνοντας ότι οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις διάσπασης των C_3H_8 και C_3H_6 ή/και υδρογονόλυσης του C_3H_8 ενισχύονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Πειράματα σταθερότητας που πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία στους καταλύτες TiO_2 και 0.4 wt.% Ba-TiO_2 έδειξαν ότι και οι δύο καταλύτες χάνουν ένα μικρό μέρος της ενεργότητάς τους κατά τις 2 πρώτες ώρες αντίδρασης, η οποία, ωστόσο, παραμένει σταθερή με περαιτέρω αύξηση του χρόνου αντίδρασης. Πειράματα TPO που πραγματοποιήθηκαν στους χρησιμοποιημένους καταλύτες έδειξαν εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια και των δύο καταλυτών, η οποία είναι ελαφρώς μεγαλύτερη παρουσία Ba. Αντίστοιχα πειράματα XRD έδειξαν ότι η περιεκτικότητα σε anatase μειώνεται σημαντικά και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 αυξάνεται σημαντικά για το μη ενισχυμένο καταλύτη, σε αντίθεση με τον καταλύτη 0.4 wt.% Ba-TiO_2 για τον οποίο οι δύο αυτές παράμετροι παραμένουν πρακτικά ανεπηρέαστες.



Σχήμα 1. *Μετατροπή C_3H_8 και απόδοση ως προς C_3H_6 στους 675 °C για την αντίδραση ODP-CO_2 συναρτήσει της επιφανειακής βασικότητας για τους καταλύτες X% Ba-TiO_2 (X=0-08. wt.%).*

Συμπεράσματα

Η παραγωγή προπυλενίου μέσω της αντίδρασης της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO_2 βελτιώνεται με ενίσχυση καταλυτών TiO_2 με Ba ή Ca. Η καταλυτική συμπεριφορά βελτιστοποιείται με αύξηση της περιεκτικότητας του Ba για το δείγμα που χαρακτηρίζεται από ενδιάμεση επιφανειακή βασικότητα και οξύτητα. Ο βέλτιστος καταλύτης 0.4 wt.% Ba-TiO_2 παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης χάνοντας ένα μικρό μέρος της ενεργότητάς του κατά τις πρώτες ώρες αντίδρασης λόγω εναπόθεσης άνθρακα, διατηρώντας, ωστόσο, τα μορφολογικά του χαρακτηριστικά. Αντιθέτως, για το μη ενισχυμένο καταλύτη, εκτός από την εναπόθεση άνθρακα, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO_2 και μείωση της περιεκτικότητας σε anatase κατά την αλληλεπίδραση του με το αντιδρών μείγμα.

Ευχαριστίες: Το ερευνητικό έργο υποστηρίχτηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) στο πλαίσιο της Δράσης «2η Προκήρυξη ερευνητικών έργων ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για την ενίσχυση των μελών ΔΕΠ και Ερευνητών/τριών» (Αριθμός Έργου: 3367).

Αναφορές

1. Florou, A., Bampos, G., Natsi, P.D., Kokka, A. and Panagiotopoulou, P., 2024. Propylene Production via Oxidative Dehydrogenation of Propane with Carbon Dioxide over Composite M_xO_y-TiO_2 Catalysts. *Nanomaterials, 14*, 86.

Ξηρή αναμόρφωση μεθανίου σε καταλύτες Ni υποστηριγμένους σε σύνθετα οξείδια μετάλλων

Κ. Θεοφανίδου[1], Δ. Δοντά, Α. Κόκκα[1], Α. Ανδρουλάκης[1], Ι. Γεντεκάκης[1,2] και Π. Παναγιωτοπούλου[1,2]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Γεωνέργειας, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: ppanagiotopoulou@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *Ξηρή αναμόρφωση CH_4; Καταλύτες Ni, σύνθετα οξείδια μετάλλων; Al_2O_3.*

Εισαγωγή

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (Dry Reforming of Methane, DRM) αποτελεί μία ιδιαίτερα ελκυστική καταλυτική διεργασία, καθώς αξιοποιεί δύο από τα σημαντικότερα αέρια του θερμοκηπίου, το μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), με λόγο H_2/CO κοντά στη μονάδα[1,2]. Η διεργασία αυτή συνδυάζει περιβαλλοντικά και ενεργειακά οφέλη, προσφέροντας ταυτόχρονα έναν εναλλακτικό δρόμο αξιοποίησης του φυσικού αερίου και του βιοαερίου, καθώς και δέσμευσης/χρήσης του CO_2, στο πλαίσιο της μετάβασης προς μία πιο βιώσιμη και κυκλική οικονομία άνθρακα. Παρά τα πλεονεκτήματά της, η DRM χαρακτηρίζεται από έντονα ενδόθερμο χαρακτήρα και σημαντικές προκλήσεις, όπως η καταλυτική απενεργοποίηση λόγω εναπόθεσης άνθρακα (μέσω των αντιδράσεων διάσπασης του CH_4 και Boudouard) ή/και συσσωμάτωσης των σωματιδίων του μετάλλου σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ανάπτυξη αποδοτικών και σταθερών καταλυτικών συστημάτων, καθώς και η εις βάθος κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης DRM, αποτελούν κρίσιμα ζητήματα για τη βιομηχανική της αξιοποίηση. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη της αντίδρασης DRM σε καταλύτες Ni (5 wt.%) υποστηριγμένους σε σύνθετα οξείδια μετάλλων M_xO_y-Al_2O_3 (M: Sm, Gd, Ca, Nd, Ga). Διερευνήθηκε η επίδραση της φύσης του πρόσθετου οξειδίου, M_xO_y, στις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών Ni, με σκοπό τη συσχέτιση των ιδιοτήτων αυτών με την καταλυτική συμπεριφορά, προκειμένου να αναπτυχθούν ενεργοί και εκλεκτικοί καταλύτες για την παραγωγή αερίου σύνθεσης. Οι βέλτιστοι καταλύτες μελετήθηκαν, επίσης, ως προς τη σταθερότητα τους για την αντίδραση DRM, ενώ λεπτομερής μηχανιστική μελέτη διεξήχθη με σκοπό να προσδιοριστεί το μηχανιστικό μονοπάτι της αντίδρασης.

Υλικά και Μέθοδοι

Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H_2 (H_2-TPR) και θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO_2 (CO_2-TPD). Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-750^oC χρησιμοποιώντας σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 50%CH_4 και 50%CO_2. Η τάση των καταλυτών ως προς την εναπόθεση άνθρακα εξετάστηκε με τη τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (Temperature Programmed Oxidation, TPO). Πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (in situ DRIFTS) πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες DRM με σκοπό τον προσδιορισμό των ενδιαμέσων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την αντίδραση και των στοιχειωδών βημάτων που διέπουν τον μηχανισμό της αντίδρασης.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επιφανειακή βασικότητα των καταλυτών Ni/M_xO_y-Al_2O_3 είναι σημαντικά υψηλότερη από εκείνη του σκέτου Al_2O_3 και μεταβάλλεται με τρόπο που εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του M_xO_y. Η προσθήκη του M_xO_y στην επιφάνεια του Al_2O_3 οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς, με τον καταλύτη που περιέχει Nd_2O_3 να οδηγεί σε υψηλότερες μετατροπές CH_4 και CO_2, καθώς και υψηλότερους λόγους H_2/CO σε δεδομένη θερμοκρασία (Πίνακας 1). Ο ρυθμός της αντίδρασης σε δεδομένη θερμοκρασία αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση της επιφανειακής βασικότητας, υποδεικνύοντας ότι η παράμετρος αυτή επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητα για την αντίδραση DRM. Ο

βέλτιστος καταλύτης Ni/Nd_2O_3-Al_2O_3 παρουσίασε ικανοποιητική σταθερότητα για ~6 ώρες αντίδρασης, ενώ περαιτέρω αλληλεπίδραση του με το μείγμα της αντίδρασης για 12 συνολικά ώρες οδήγησε σε προοδευτική μείωση των μετατροπών των αντιδρώντων, σε αντίθεση με τον λόγο H_2/CO που παρέμεινε σταθερός. Πείραμα TPO που διεξήχθη στον χρησιμοποιημένο καταλύτη μετά την ολοκλήρωση του πειράματος σταθερότητας έδειξε ότι η απώλεια της ενεργότητας οφείλεται σε εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια που λαμβάνει χώρα μέσω της ανεπιθύμητης αντίδρασης διάσπασης του CH_4 ή/και της αντίδρασης Boudouard. Ο σχηματισμός άνθρακα περιορίστηκε σημαντικά με αντικατάσταση μέρους του Ni από μικρή ποσότητα Rh, οδηγώντας τελικά σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής σταθερότητας.

Πίνακας 1. *Μετατροπή CH_4, μετατροπή CO_2 και παραγόμενος λόγος H_2/CO στους 650 ^oC που ελήφθησαν υπό συνθήκες DRM*

Catalyst	X_{CO2} (%)	X_{CH4} (%)	H_2/CO
Al_2O_3	40.3	28.9	0.62
Ga_2O_3-Al_2O_3	31.6	23.9	0.54
Sm_2O_3-Al_2O_3	46.8	30.3	0.64
Gd_2O_3-Al_2O_3	44.0	33.5	0.62
CaO-Al_2O_3	55.0	41.8	0.66
Nd_2O_3-Al_2O_3	56.4	45.5	0.71

Πειράματα in situ DRIFTS που πραγματοποιήθηκαν σε επιλεγμένους καταλύτες υπό συνθήκες DRM έδειξαν ότι η αντίδραση προχωρά μέσω ενός δι-λειτουργικού μηχανισμού με τη συμμετοχή τόσο του μετάλλου όσο και του φορέα. Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, το CO_2 ροφάται στην επιφάνεια του φορέα οδηγώντας στο σχηματισμό ανθρακικών ειδών ενώ το CH_4 ροφάται στην επιφάνεια του μετάλλου σχηματίζοντας ροφημένα είδη CH_x. Τόσο τα ανθρακικά είδη όσο και τα είδη CH_x μετατρέπονται τελικά σε φορμικά είδη στην επιφάνεια του φορέα, τα οποία θεωρούνται ενεργά ενδιάμεσα, με τον σχετικό πληθυσμό τους να εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του φορέα και τη θερμοκρασία αντίδρασης.

Συμπεράσματα

Η καταλυτική συμπεριφορά του Ni για την αντίδραση DRM εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του φορέα και βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη διαφόρων οξειδίων μετάλλων στο φορέα Al_2O_3. Υψηλότερη ενεργότητα βρέθηκε για τον καταλύτη που περιέχει Nd_2O_3, ο οποίος χαρακτηρίζεται από υψηλή επιφανειακή βασικότητα. Ο καταλύτης αυτός χάνει μέρος της ενεργότητας του μετά από 12 ώρες αντίδρασης λόγω εναπόθεσης άνθρακα, η οποία, ωστόσο, μπορεί να περιοριστεί σημαντικά με την προσθήκη μικρής ποσότητας Rh. Πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας έδειξαν ότι η μετατροπή των αντιδρώντων σε αέριο σύνθεσης λαμβάνει χώρα με τη συμμετοχή τόσο του μετάλλου όσο και του φορέα.

Ευχαριστίες: This work was carried out within the framework of the Action 'Flagship Research Projects in challenging interdisciplinary sectors with practical applications in Greek industry', implemented through the National Recovery and Resilience Plan Greece 2.0 and funded by the European Union – NextGenerationEU (project code: TAEDR-0535821).

Αναφορές

1. Androulakis, A., Yentekakis, I.V. and Panagiotopoulou, P., 2023. Dry reforming of methane over supported Rh and Ru catalysts: Effect of the support (Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, YSZ) on the activity and reaction pathway. *Int. J. Hydrog. Energy,* 48 (87), 33886-33902.
2. Yentekakis, I.V., Panagiotopoulou, P. and Artemakis, G., 2021. A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations, *APPL CATAL B-ENVIRON*. 296, 120210.

Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην αναμόρφωση με ατμό της ακετόνης με τη χρήση καταλύτη τύπου περοβσκίτη $LaNiO_3$

Μ.Π. Πλιάκα[1], Γ.Ι. Σιακαβέλας[1], Ν.Δ. Χαρισίου[1] και Μ.Α. Γούλα[1,2 *]

[1]Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης (LAFEC), Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη 50100, Ελλάδα

[2]Ελληνικό Ανοιχτό Πανεπιστήμιο (ΕΑΠ), Πάροδος Αριστοτέλους 18, Πάτρα 26335, Ελλάδα

Corresponding author email: mgoula@uowm.gr

Λέξεις κλειδιά: *αναμόρφωση με ατμό; Ακετόνη; παραγωγή υδρογόνου; καταλύτες με βάση το Ni; περοβσκίτες.*

Εισαγωγή

Το βιο-έλαιο που προέρχεται από βιομάζα συνιστά μια ιδιαίτερα ελκυστικά ανανεώσιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή H_2 μέσω αναμόρφωσης με ατμό. Ωστόσο, η εξαιρετικά πολύπλοκη φύση του δυσχεραίνει τόσο την αξιόπιστη αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης, όσο και τη διερεύνηση των επιμέρους μηχανισμών της διεργασίας. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται πρότυπες ενώσεις, όπως η ακετόνη, προκειμένου να απομονωθούν και να μελετηθούν οι επιμέρους αντιδράσεις και η συμπεριφορά των καταλυτικών συστημάτων υπό ελεγχόμενες συνθήκες.

Οι καταλύτες με βάση το Ni παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική δραστικότητα και σχετικά χαμηλό κόστος, ωστόσο η εφαρμογή τους περιορίζεται από φαινόμενα συσσωμάτωσης και εναπόθεσης άνθρακα, τα οποία οδηγούν σε απενεργοποίηση. Αντιθέτως, οξείδια τύπου περοβσκίτη εμφανίζουν αυξημένη δομική σταθερότητα και βελτιωμένη αντοχή στην απενεργοποίηση, καθιστώντας τα ελκυστικούς υποψήφιους.

Στην παρούσα εργασία συντέθηκε ένας καταλύτης $LaNiO_3$ και αξιολογήθηκε η καταλυτική του απόδοση στην αναμόρφωση με ατμό της ακετόνης σε εύρος θερμοκρασιών 350-650^{o}C, λόγο ατμού προς άνθρακα (S/C) 5-9, πίεση 1atm και ωριαία ταχύτητα χώρου (WHSV) 10000-40000mL g^{-1} h^{-1}, με στόχο τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας.

Υλικά και Μέθοδοι

Ο καταλύτης συντέθηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Pechini, όπου η αιθυλενογλυκόλη και το οξικό οξύ χρησιμοποιήθηκαν ως πολυμεριστικοί παράγοντες και βρισκόταν σε μοριακή αναλογία με τα μεταλλικά ιόντα ίση με 15:1.5:1. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής σταθερής κλίνης, ενώ στην έξοδο του αντιδραστήρα τοποθετήθηκε ένας αέριος χρωματογράφος (Agilent 7890A), ο οποίος ήταν υπεύθυνος για την ανάλυση των αέριων προϊόντων της αντίδρασης.

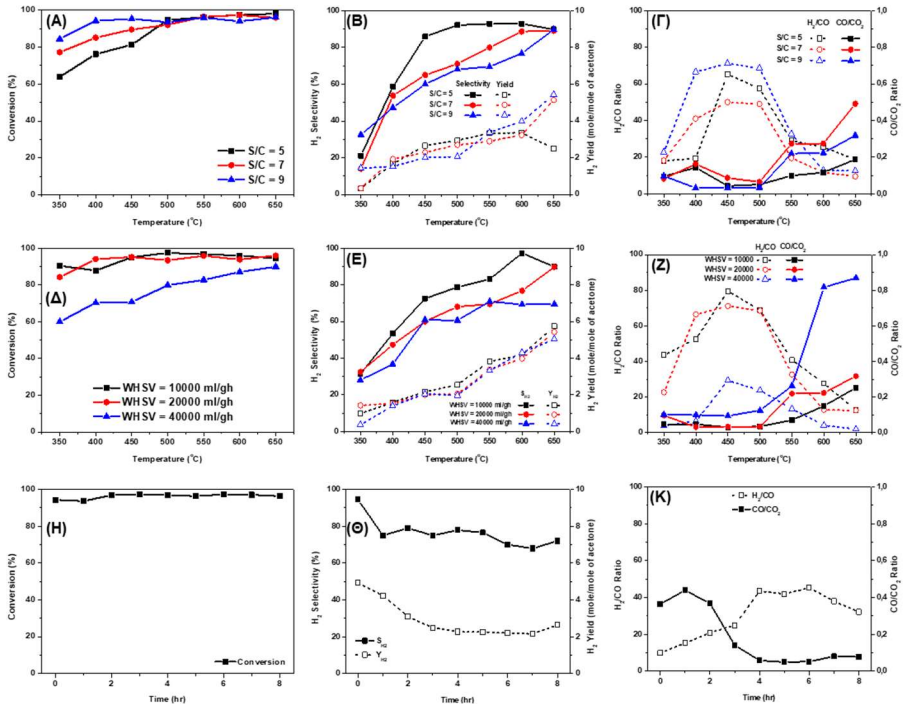
Αποτελέσματα και συζήτηση

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε ενίσχυση της μετατροπής της ακετόνης και της απόδοσης σε H_2, λόγω της ενδόθερμης φύσης της αναμόρφωσης με ατμό. Παράλληλα, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης CO, αποδιδόμενη στην ευνοϊκή θερμοδυναμικά ενεργοποίηση της αντίδρασης αντίστροφης μετατόπισης υγρού-αερίου (RWGS) σε υψηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 1).

Η αύξηση του S/C προώθησε τη μετατόπιση της ισορροπίας προς το σχηματισμό H_2 και CO_2 μέσω της αντίδρασης μετατόπισης υγρού-αερίου (WGS), μειώνοντας την εκλεκτικότητα προς CO. Ωστόσο, σε υψηλές τιμές S/C ενδέχεται να παρατηρηθεί αραίωση του αντιδρώντος μίγματος, με επακόλουθη μείωση του ρυθμού αναμόρφωσης (Σχήμα Α-Γ).

Αναφορικά με την WHSV, διαπιστώθηκε ότι χαμηλότερες τιμές ευνοούν τη μετατροπή της ακετόνης και την παραγωγή H_2 και CO_2, λόγω αυξημένου χρόνου παραμονής. Αντιθέτως, υψηλότερες τιμές WHSV οδήγησαν σε ατελή μετατροπή και αυξημένη εκλεκτικότητα προς CO και ενδιάμεσα προϊόντα (Σχήμα 1Δ-Ζ).

Συνολικά, οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας προσδιορίστηκαν σε T = 600°C, S/C = 9 και WHSV = 10000mL g^{-1} h^{-1}, υπό τις οποίες επιτεύχθηκε μεγιστοποίηση της παραγωγής H_2 και περιορισμός των ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Η καταλυτική σταθερότητα υπό τις εν λόγω συνθήκες επιβεβαιώθηκε μέσω δοκιμής συνεχούς λειτουργίας διάρκειας 8h (Σχήμα 1Η-Κ).



Σχήμα 8. *Πειραματικά αποτελέσματα που απεικονίζουν την επίδραση των συνθηκών λειτουργίας (A, D) στην μετατροπή της ακετόνης, (B, E) στην εκλεκτικότητα και την απόδοση σε H_2, και (C, F) στις μοριακές αναλογίες H_2/CO και CO/CO_2. Παρουσιάζεται, επίσης, η επίδραση του χρόνου αντίδρασης (H) στην μετατροπή της ακετόνης, (I) στην εκλεκτικότητα και την απόδοση σε H_2, καθώς και (K) στις μοριακές αναλογίες H_2/CO και CO/CO_2.*

Συμπεράσματα

Συνολικά, ο παρασκευασμένος καταλύτης τύπου περοβσκίτη $LaNiO_3$ παρουσίασε ιδιαίτερα ικανοποιητική καταλυτική απόδοση στην αναμόρφωση με ατμό της ακετόνης. Η συστηματική διερεύνηση των παραμέτρων λειτουργίας κατέδειξε ότι η θερμοκρασία, ο λόγος S/C και η WHSV αποτελούν κρίσιμους παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά τη μετατροπή της ακετόνης και την απόδοση σε H_2.

Δοκιμές καταλυτική σταθερότητας επιβεβαίωσαν την ικανότητα του $LaNiO_3$ να διατηρεί σταθερό ρυθμό παραγωγής H_2 σε συνεχή λειτουργία, επιβεβαιώνοντας τη δυναμική του ως υποσχόμενο καταλυτικό σύστημα για την αποδοτική και βιώσιμη παραγωγή H_2.

Ευχαριστίες: Οι συγγραφείς εκφράζουν τις ευχαριστίες τους στο έργο «Κάλυψη ερευνητικών, εκπαιδευτικών, αναπτυξιακών και λειτουργικών αναγκών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών» του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας (Κωδικός Έργου: 80978).

Αναφορές

Pliaka, M.P., Siakavelas, G.I., Charisiou, N.D. and Goula, M.A., 2026. Recent advances in Ni-based catalysts for sorption-enhanced steam reforming of bio-oil and model compounds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 204, 153317.

Pafili, A., Charisiou, N.D., Douvartzides, S.L., Siakavelas, G.I., Wang, W., Liu, G., Papadakis, V.G., Goula, M.A., 2021. Recent Progress in the Steam Reforming of Bio-Oil for Hydrogen Production: A Review of Operating Parameters, Catalytic Systems and Technological Innovations. *Catalysts*, 11, 1526.

Elsaka, E., Mercier, E., Iliuta, M.C., 2026. Conventional and Intensified Steam Reforming of Bio-Oil for Renewable Hydrogen Production: Challenges and Future Perspectives. *Catalysts*. 16, 59.

Experimental and theoretical studies of furfural hydrogenation to furfuryl alcohol

Nikol Atanasova[1], Panayiota Adamou[1], Anastasia Spanou[1], Antonis Prokopiou[1], Konstantinos Achillides[1], Ilaria Barlocco[2], Alberto Villa[2], Achilleas Constantinou[1,*]

[1] *Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, 57 Corner of Athinon and Anexartisias, 3036 Limassol, Cyprus*

[2] *Dipartimento di Chimica, Universitá degli Studi di Milano, via Golgi, 20133 Milan, Italy.*

Corresponding author email: a.konstantinou@cut.ac.cy

keywords: *furfural; furfuryl alcohol; CFD modelling; catalytic reactions.*

Introduction

Furfural hydrogenation is an important process for bio-production of high-value added biofuels and chemicals, with application in energy storage systems and chemical engineering industry. Computational fluid dynamics (CFD) simulations are an efficient tool for evaluating the performance of reactors during the time that the reaction occurs. In this work, we focused on the development of CFD models to study the effect of a range of parameters, such as temperature, concentration, and catalyst amount, on furfural conversion. The data regarding the system was observed via both experiments and literature (Viar et al., 2024).

Materials and methods

The model was developed using COMSOL Multiphysics version 6.2, with Chemical Reaction Engineering physics and a time-dependent study, to validate experimental data of catalytic transfer hydrogenation furfural to furfuryl alcohol (Eq.1) in batch system. The reaction occurs in the presence of a commercial Rh/Al_2O_3 catalyst and hydrogen was generated in situ via isopropanol decomposition. The kinetic model was based on Langmuir-Hinshelwood mechanism (Eq.2), while the mass transfer of the species was explained via convection-diffusion equations (Viar et al., 2024). Hypotheses that both gas and liquid phases are ideal and that the volume is constant are assumed in the development of the zero-dimension (0D) model.

$$C_5H_4O_2 + H_2 \rightarrow C_5H_6O_2 \quad (1)$$

$$r = \frac{kK_{FU}C_{FU}K_HC_H}{(1+K_{FU}C_{FU}K_{FAL}C_{FAL})(1+\sqrt{K_HC_H})^2} \quad (3)$$

Where, r represents the rate expression (mol/m^3.s), k is the specific rate constant (mol/m^3.s) for each reaction, K_{FU}, K_H, and K_{FAL} are the Langmuir adsorption equilibrium constant (m^3/mol) for furfural, hydrogen and furfuryl alcohol respectively, and $C_{isopropanol}$, C_{FU}, C_H, and C_{FAL} (mol/m^3) are the concentrations of isopropanol, furfural, hydrogen and furfuryl alcohol respectively.

(Selected) Results and discussion

From the results, Figure 1 was chosen, which represents the comparison between experimental data and COMSOL simulations results on the effect of temperature on furfural conversation as a function of reaction time. A range of temperatures between 120 °C and 150 °C was examined showing that the increase of temperature leads to higher conversion and increased reaction rates. A deviation of 0.7-11.2% between experimental and COMSOL simulation results is observed, showing good model validation and a good description of furfural hydrogenation in a batch reactor.

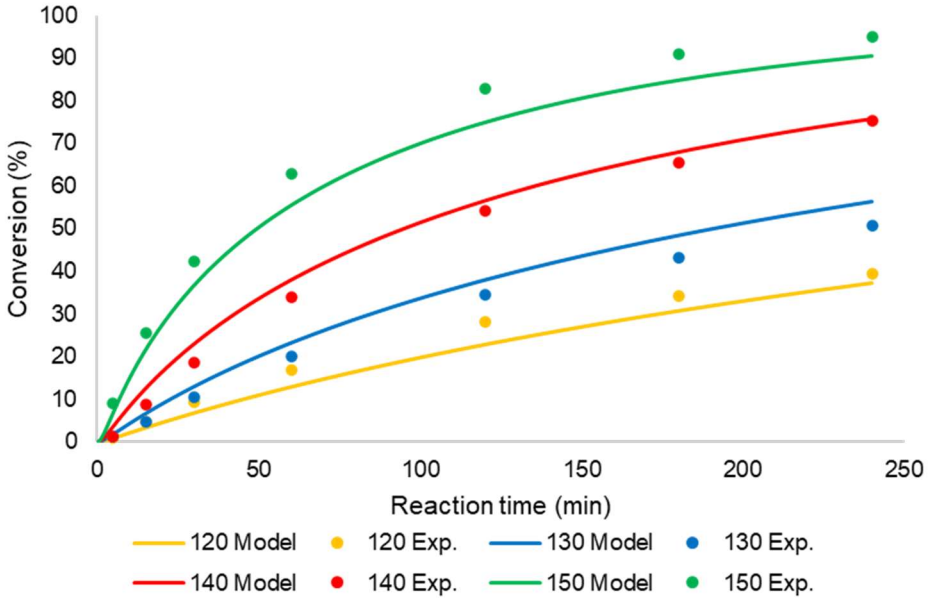


Figure 1. Comparison of furfural conversion (%) between experimental data and model results.

Conclusions

Both experimental and theoretical studies show that increasing catalyst amount, and temperature enhances the catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, leading to higher conversions, whereas furfural concentration exhibits optimal behaviour at medium concentrations. To further understand and optimize the process, additional experimental and theoretical studies will be conducted. Ongoing research includes sensitivity analysis, development of 2D models, evaluation of more parameters' effect, further use of furfuryl alcohol for production of more valuable products, as well as the study of both in situ hydrogen production and addition hydrogen supply to the system.

References

Viar, N., Agirre, I., Gandarias, I., 2024. Process design, kinetics, and techno-economic assessment of an integrated liquid phase furfural hydrogenation process. Chemical Engineering Journal 480.

Specific nanostructures of CeO_2 and GDC supports turn iridium to an efficient Power-to-Gas catalyst for the selective hydrogenation of CO_2 to methane.

E. Nikolaraki [a,b], C. Drosou [a b], C.K. Mytafides [a,b], K.M. Papazisi [c], S. Balomenou [c], D. Tsiplakides [c,d], K.G. Froudas[e], P.N. Trikalitis[e], P. Panagiotopoulou [a,b], E. Stamatakis[a,f], D.P. Gournis[a,b] and I.V. Yentekakis[a,b]

[a] Institute of Geoenergy, Foundation for Research and Technology-Hellas (IG/FORTH), Chania 73100, Greece

[b] Laboratory of Physical Chemistry and Chemical Processes, School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania 73100, Greece

[c]Chemical Process and Energy Resources Institute, Centre for Research and Technology Hellas, Thessaloniki 57001, Greece

[d]Dept of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece

[e]Dept of Chemistry, University of Crete, Voutes, Heraklion 71003, Greece

[f]Institute of Nuclear & Radiological Sciences and Technology, Energy & Safety (INRASTES), National Center for Scientific Research "DEMOKRITOS" (NCSRD), Athens, Greece

Corresponding author email: i.yentekakis@ig.forth.gr

keywords: *Iridium-ceria composite catalysts, shape effects CeO_2, Gadolinia-doped ceria, Nanorod-shaped catalysts, CO_2 hydrogenation*

Introduction

Thermo-catalytic CO_2 hydrogenation to methane (Sabatier reaction) represents a key pathway for mitigating carbon emissions and enabling renewable hydrogen storage within the Power-to-Gas (P2G) energy model. When coupled with green hydrogen produced via renewable-powered water electrolysis, the process provides a promising route for safe hydrogen storage and transport, overcoming limitations associated with pure hydrogen handling. Depending on the catalyst used, the CO_2 hydrogenation can selectively lead to the formation of methane (CH_4), known as Sabatier reaction: $\mathbf{CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O}$ **(1).** The catalytic performance of CO_2 methanation strongly depends on the nature of the active metal and, critically, on metal–support interactions. Although several non-precious (Ni, Fe, Co) and noble metals (Ru, Rh, Pt) are recognized as efficient methanation catalysts, their activity and selectivity are highly influenced by the support properties and structure.

In the present work, the possibility of transforming iridium —generally considered an inefficient methanation catalyst— into a highly active and selective system was investigated through its dispersion on CeO_2 and GDC ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$) supports with controlled nanostructures.

Materials and methods

CeO_2 and 10 mol% gadolinia-doped ceria (GDC) supports were synthesized via (co-)precipitation and hydrothermal methods, yielding irregularly shaped and nanorod morphologies, respectively. Iridium (2 wt.%) was deposited on CeO_2 and GDC supports using wet impregnation, producing four catalysts: Ir/CeO_2-IRR, Ir/GDC-IRR, Ir/CeO_2-NRs, and Ir/GDC-NRs. A reference catalyst (2 wt.% Ir/γ-Al_2O_3) was also prepared.

Catalytic activity and stability were evaluated in CO_2 hydrogenation (200–600 °C) under fixed feed composition (20% H_2 / 5% CO_2 / 75% Ar) and constant flow rate (Ft = 19 cm^3/min). Comprehensive physicochemical characterization (BET/BJH, SEM, TEM, XRD, H_2-chemisorption, H_2-TPR, and in situ DRIFTS) was performed to correlate catalysts' structural properties with their catalytic performance [1].

Results and discussion

From **Fig. 1**, it is obvious that the reference Ir/γ-Al_2O_3 catalyst exhibited very poor methanation performance, igniting at approximately 400 °C and reaching 50% CO_2 conversion only at around 600 °C. Moreover, its CH_4 selectivity was limited, varying between 45% and 75% within the investigated temperature range. Ir catalysts supported on irregularly shaped CeO_2-based materials (Ir/CeO_2-IRR and Ir/GDC-IRR) showed improved activity compared to the reference catalyst, with lower ignition temperatures (~350 °C) and T_{50} values (~550 °C). However, they produced significantly higher amounts of CO, resulting in relatively lower CH_4 selectivity. In contrast, Ir nanoparticles dispersed on nanorod-shaped CeO_2 and GDC supports exhibited markedly superior catalytic performance. These catalysts demonstrated lower ignition temperatures, enhanced CO_2 conversion, and significantly improved CH_4 selectivity, while suppressing CO formation. The nanorod morphology promotes stronger metal–support interactions, enhanced reducibility, and increased oxygen vacancy concentration, which collectively govern the superior catalytic behavior [1].

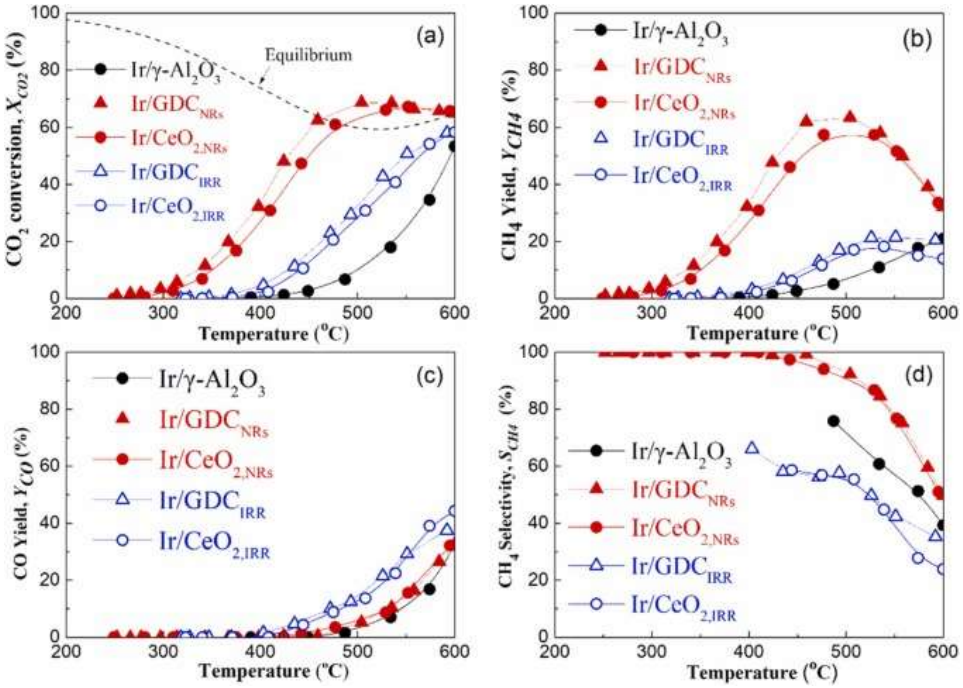


Figure 1. *CO_2 hydrogenation light-off performance of Ir nanoparticles dispersed on ceria-based supports with different nanostructures and on γ-Al_2O_3. (a): CO_2 conversion (X_{CO2}), (b): CH_4 yield (Y_{CH4}), CO yield (Y_{CO}) (c), and corresponding methane selectivity (S_{CH4}) (d) versus temperature. Experimental conditions: 20 % H_2 / 5 % CO_2 / 75 % Ar at 1 bar, catalyst mass m_{cat} = 60 mg, total flow rate F_t = 19.0 cm^3/min, WGHSV = 19,000 $cm^3/g{\cdot}h$.*

Conclusions

This study demonstrates that support-shape engineering can dramatically enhance the catalytic performance of iridium in CO_2 methanation. Nanorod-shaped CeO_2 and GDC supports transform iridium from an inefficient into a highly active and selective methanation catalyst. The improved performance is attributed to smaller Ir particle size, stronger metal–support interactions, increased oxygen vacancies, and enhanced reducibility.

These findings highlight support morphology engineering as a powerful strategy for the rational design of advanced metal–oxide nanocomposite catalysts and open new perspectives for shape-induced catalytic promotion [1].

Acknowledgements: The authors would like to acknowledge the funding received from Hellenic Foundation for Research and Innovation (H.F.R.I.) call "Basic research Financing (Horizontal support of all Sciences)" under the National Recovery and Resilience Plan "Greece 2.0" funded by the European Union – NextGenerationEU (H.F.R.I. Project Number: 16916). E.S. and I.V.Y would like to acknowledge the funding received within the framework of the **TRIERES** research project, funded by the Clean Hydrogen Partnership and its members Hydrogen Europe and Hydrogen Europe Research under Grant Agreement No. 101112056.

References

[1] Nikolaraki, E., Drosou, C. Mytafides, C.K., Papazisi, K.M., Balomenou, S., Tsiplakides, D., Froudas, K.G., Trikalitis, P.N., Panagiotopoulou, P., Gournis, D.P., Ioannis V. Yentekakis, I.V., 2025. Shape-controlled CeO_2 and GDC nanostructured supports turn iridium to an efficient and highly selective CO_2 methanation catalyst. J. Environ. Chem. Eng., 13, Issue 5,117434, https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117434.

Operando DRIFTS-MS-GC μελέτες ρόφησης και καταλυτικής υδρογόνωσης CO_2 σε υλικά βασισμένα σε βιοεξανθρακώματα

Κ. Παπαγεωργίου[1], Δ. Γεωργακόπουλος[1], Α. Χαλάτση, Γ. Παπαβασιλείου[2] και Γ. Αυγουρόπουλος[2]*

[1] Τμήμα Επιστήμης των Υλικών/Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

[2] Τμήμα Χημικών Μηχανικών/Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

Corresponding author email: geoavg@upatras.gr

Λέξεις κλειδιά: *operando DRIFTS, βιοεξανθράκωμα, CCU, καταλύτες χαλκού, υδρογόνωση CO_2*

Περίληψη

Η κλιματική ουδετερότητα της ενεργειακής οικονομίας απαιτεί αποδοτικές διεργασίες δέσμευσης και αξιοποίησης του CO_2 (CarbonCaptureUtilization, CCU). Στο πλαίσιο αυτό αναπτύχθηκε στα εργαστήριά μας μια καινοτόμος διάταξη DRIFTS-MS-GC με κυψελίδα λειτουργίας έως 20 bar για operando φασματοσκοπική και χρωματογραφική ανάλυση μηχανισμών ρόφησης και καταλυτικής υδρογόνωσης του CO_2 σε πορώδη υλικά, και ειδικότερα σε βιοεξανθρακώματα (biochars) προερχόμενα από αγροτικά υπολείμματα (π.χ. καλάμια τύπου *Arundo donax*, κλαδέματα ελιάς και ακτινιδιάς), στα οποία έχουν διασπαρεί νανοσωματίδια (οξειδίων) μετάλλων (π.χ. Cu, Ni, Zn). Η πειραματική διάταξη επιτρέπει την ταυτόχρονη in-situ παρακολούθηση των σχηματιζόμενων επιφανειακών ειδών (καρβονικά, φορμικά, μέθοξυ) και αερίων προϊόντων (μεθανόλη, CO, CH_4, ελαφρές ολεφίνες κλπ) υπό συνθήκες δυναμικής ροής 1-20 bar και σε θερμοκρασίες έως 600°C, προσφέροντας ολοκληρωμένη συσχέτιση φασματοσκοπικών δεδομένων με χημική απόδοση, προσομοιάζοντας ρεαλιστικές βιομηχανικές συνθήκες θερμοκρασίας-πίεσης, αλλά και σύστασης αέριου μίγματος εξόδου από πηγές εκπομπής CO_2 (κυρίως άζωτο 70-75%, CO_2 3-15%, υδρατμούς 5-15% και οξυγόνο 3-5%). Στον Πίνακα 1 δίνονται τα κύρια χαρακτηριστικά της ρόφησης του CO_2 σε πορώδεις άνθρακες προερχόμενους από πυρόλυση και ενεργοποίηση υπολειμμάτων βιομάζας. Τα σχηματιζόμενα επιφανειακά είδη διαφοροποιούνται και χαρακτηρίζουν τη φυσική ρόφηση για το καθαρό βιοξανθράκωμα, ενώ μετά τη διασπορά μεταλλικών νανοσωματιδίων, ο επιφανειακός χάρτης των χημικών ειδών διαφοροποιείται με αύξηση της δυνατότητας αποθήκευσης CO_2 μέσω και της χημειορόφησης.

Πίνακας 1. *Χαρακτηριστικά προσρόφησης CO_2 σε βιοεξανθρακώματα*

Χαρακτηριστικά DRIFTS & απόδοση	
Λειτουργικές ομάδες	O–H, C=O, C–O (1700–1000 cm^{-1})
Καρβονικά είδη	1650–1200 cm^{-1} (χημειο- vs. φυσιορόφηση)
Βασικές θέσεις	Δι-/μονοδεντριτικά → ↑χωρητικότητα
Υφή	Μικροπορώδες → >2 mmol g^{-1}
Απόδοση	Ενεργοποιημένοι >2 mmol g^{-1} (1-20 bar)

Πρώιμα αποτελέσματα δείχνουν φασματοσκοπικές μεταβάσεις εξαρτώμενες από την πίεση με ενίσχυση των bidentate carbonates στα 20 bar και βελτιωμένη σταθερότητα φορμικών ειδών. Σε καταλύτες Cu/biochar παρατηρείται προτίμηση προς μεθανόλη μέσω του μονοπατιού HCOO→CH_3O, ενώ σε καταλύτες Ni/biochar ευνοείται η παραγωγή CH_4 μέσω συσσώρευσης CH_x ειδών.

Πίνακας 2. *Βασικά μονοπάτια υδρογόνωσης CO2*

Προϊόν	Συνθήκες	DRIFTS υπογραφές
MeOH	20-50 bar, 200-270°C, Cu	HCOO*/CH_3O* (1600-1000 cm^{-1})
CO (RWGS)	↑T, ↓H_2/CO_2	CO* (2100-1800 cm^{-1})
CH_4	Ni/Co, ↑H_2	CH_x (2900-1300 cm^{-1})
Ολεφίνες	Fe-Co, μεσαία T	C–C πρόδρομων ενώσεων

Η μεθοδολογία ξεπερνά διάφορες φασματικές δυσκολίες στην ανάλυση των χημικών είδων που σχηματίζονται στα βιοεξανθρακώματα, καθώς και πιθανή μη-θερμική σταθερότητα των νανοσωματιδίων μέσω μιας ολοκληρωμένης operando ανάλυσης, επιτρέποντας μηχανιστική βελτιστοποίηση της εκλεκτικότητας προς τα επιθυμητά προϊόντα, καθώς και benchmarking έναντι κλασσικών συστημάτων Cu/ZnO. Η προσαρμοσμένη γεωμετρία της κυψελίδας του φασματοφωτομέτρου και η δυνατότητα ροής αερίων υπό πίεση έως 20 bar αποτελούν τα κύρια πλεονεκτήματα, ενώ η κλιμάκωση και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων ενεργοποίησης και λειτουργικότητας του βιοεξανθρακώματος σε σχέση και με τα διασπαρμένα ενεργά χημικά είδη για την μεγιστοποίηση της ενεργότητας/εκλεκτικότητας παραμένουν προκλήσεις για μελλοντική έρευνα.

Αναφορές

Al Abdulghani, A. et al., 2025. Uncovering the Pressure-Dependent Mechanism of CO_2 Hydrogenation to Methanol on Ga-Promoted Cu/ZrO_2 Using Operando Modulation-Excitation DRIFTS. *J. Am. Chem. Soc.,* 147, 27438−27448.

Fehr, S. et al., 2021. Realistic Operando-DRIFTS Studies on Cu/ZnO Catalysts for CO_2 Hydrogenation to Methanol – Direct Observation of Mono-ionized Defect Sites and Implications for Reaction Intermediates. *ChemCatChem*, 14, 1-13.

Silva Sousa, L. et al., 2025. Identification of Transient Intermediates and Active Species in Atomic CZA Catalysts for CO_2 Hydrogenation to Methanol. *J. Am. Chem. Soc.,* 147, 43295-43316.

Dissanayake, P.D. et al., 2020. Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review. *Renew. Sust. Energy Rev.*, 119, 109582.

Xu, J. et al., 2025. One-step preparation of coconut shell derived mesoporous biochar supported CuZn catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol. *Biomass Bioenerg*, 195, 107710.

Wang, Y. et al., 2019. Exploring the ternary interactions in Cu–ZnO–ZrO_2 catalysts for efficient CO_2 hydrogenation to methanol. *Nat. Commun.*, 10, 1166.

Mateus, F. et al., 2023. CO_2 Methanation on Ni Catalysts Supported over Activated Carbons Derived from Cork Waste. *Energy Fuels,* 37, 8552−8562.

Σύνθεση νανο-σωματιδίων Fe_xO_y στοχευμένης νανο-δομής για τη χημική ενεργοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα

Μ. Λυκάκη[1], Α. Ορφανουδάκη[1], Ε. Μαντέλα[2,3], Ε. Μαρουσιάδου[4], Γ. Ποιμενίδης[1], Β. Κυριάκου[4], Γ.Ε. Μαρνέλλος[2,5] και Μ. Κονσολάκης[1,*]

[1]Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

[2]Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

[3]Ινστιτούτο Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[4]Engineering & Technology Institute Groningen, University of Groningen, Groningen, The Netherlands

[5]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

**Corresponding author email: mkonsolakis@tuc.gr*

Λέξεις κλειδιά: *υδρογόνωση CO_2, παραγωγή ολεφινών, νανο-δομημένοι καταλύτες σιδήρου, επίδραση μορφολογίας*

Εισαγωγή

Η βιομηχανική επανάσταση σηματοδότησε ένα σημαντικό σημείο καμπής στην ανθρώπινη ιστορία, προωθώντας τις τεχνολογικές εξελίξεις και την οικονομική ανάπτυξη. Ωστόσο, αυτή η πρόοδος συνοδεύτηκε από ένα υψηλό περιβαλλοντικό κόστος, κυρίως με τη μορφή αυξημένων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Μεταξύ αυτών, η αύξηση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) έχει αναγνωριστεί ως η κινητήρια δύναμη της κλιματικής αλλαγής. Ως εκ τούτου, τα κράτη έχουν υιοθετήσει αρκετές συμφωνίες για τον μετριασμό και την αντιμετώπισή της και μια σημαντική ενεργειακή μετάβαση βρίσκεται ήδη σε εξέλιξη (Tauro *et al.*, 2025). Η διεργασία Fischer-Tropsch (FTS) οδηγεί στην παραγωγή συνθετικών υγρών καυσίμων, με στόχο τη μετατροπή του CO και του H_2 σε υδρογονάνθρακες μακριάς αλυσίδας, όπως ολεφίνες ή παραφίνες. Η τροποποιημένη με CO_2 διεργασία FTS το ενισχύει αυτό αξιοποιώντας την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) για τη μετατροπή του CO_2 και του H_2 σε CO. Οι καταλύτες σιδήρου (Fe_xO_y) έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ως προς την υδρογόνωση του CO_2 προς ελαφριές ολεφίνες, καθώς χαρακτηρίζονται από αφθονία, χαμηλό κόστος και την ικανότητά τους να υφίστανται σε διάφορες φάσεις, όπως Fe_2O_3, Fe_3O_4 και Fe_xC_y, οι οποίες θεωρούνται ως ενεργά κέντρα αυτής της αντίδρασης (Tauro *et al.*, 2025). Προς αυτή την κατεύθυνση, στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν νανο-δομημένοι καταλύτες σιδήρου διαφορετικής μορφολογίας (συμπλέγματα, κύβοι, πολύεδρα) μέσω διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης (υδροθερμική, διαλυτοθερμική) προκειμένου να ληφθεί γνώση επί της επίδρασης της μεθόδου παρασκευής στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την καταλυτική συμπεριφορά των υλικών.

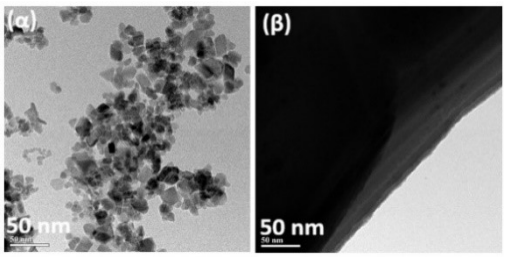
Υλικά και Μέθοδοι

Νανο-σωματίδια οξειδίων του σιδήρου πολυεδρικής μορφολογίας (Fe-NP) παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου ενώ η διαλυτοθερμική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των νανο-συμπλεγμάτων (Fe-NCl) και των νανο-κύβων (Fe-NC) Fe_xO_y. Οι καταλύτες σιδήρου χαρακτηρίστηκαν μέσω πληθώρας τεχνικών, όπως φυσιορόφηση N_2 στους –196 °C, XRD,

TEM, H_2-TPR, CO-TPR, CO_2-TPD και XPS. Τα δείγματα αξιολογήθηκαν καταλυτικά ως προς την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 προς ελαφρές ολεφίνες (WHSV = 6 $L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, H_2:CO_2 = 3, P = 20 bar), ενώ πριν την αντίδραση πραγματοποιήθηκε προ-κατεργασία των δειγμάτων σε ατμόσφαιρα 20%CO/He στους 350 ^oC για 5 ώρες.

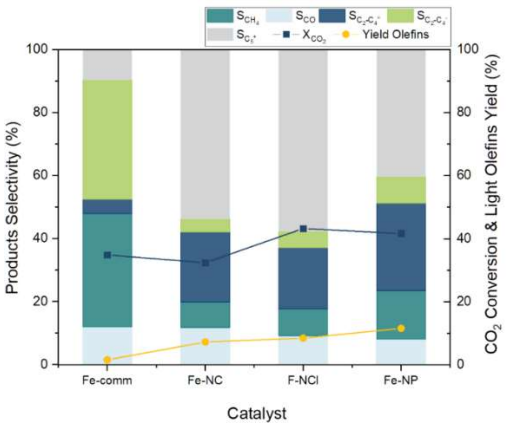
Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα πορώδη χαρακτηριστικά των δειγμάτων μετά την ξήρανση, καθώς και των προ-κατεργασμένων με 20% CO/He δειγμάτων αναλύθηκαν μέσω φυσιορόφησης N_2 στους −196 ^oC. Αναφορικά με την επιφάνεια BET των δειγμάτων μετά την προ-κατεργασία με 20% CO/He δείγματα, ακολουθείται η εξής σειρά: Fe-NCl (5.4 m^2/g) < Fe-NC (26.1 m^2/g) < Fe-NP (31.4 m^2/g). Το Σχήμα 1 παρουσιάζει τις εικόνες TEM για τους νανο-δομημένους καταλύτες Fe_xO_y κυβικής και πολυεδρικής μορφολογίας. Η ανάλυση της αναγωγικής ικανότητας των καταλυτών σιδήρου (H_2-TPR) που υπέστησαν προ-κατεργασία με 20% CO/He έδειξε ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν κορυφές σε θερμοκρασίες 200–650 ^oC, οι οποίες οφείλονται στις αναγωγές των ειδών Fe_2O_3 → Fe_3O_4 και Fe_3O_4 → FeO → Fe^0 (Fang *et al.*, 2022).



Σχήμα 1. Εικόνες TEM των καταλυτών Fe_xO_y (α) νανο-κυβικής και (β) νανο-πολυεδρικής μορφολογίας.

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η καταλυτική ενεργότητα των νανο-σωματιδίων Fe_xO_y διαφορετικής μορφολογίας (πολύεδρα-NP, συμπλέγματα-NCl, κύβοι-NC) σε σύγκριση με το εμπορικό υλικό (Fe-comm). Η μορφολογία των νανο-σωματιδίων Fe_xO_y διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην καταλυτική συμπεριφορά των υλικών και ειδικότερα, τα νανο-πολύεδρα παρουσιάζουν τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, σημειώνοντας μετατροπή CO_2 και εκλεκτικότητα ελαφρών ολεφινών ίσες με 41.6% και 27.7%, αντίστοιχα, στους 340 ^oC. Ωστόσο, όλοι οι καταλύτες διαφορετικής μορφολογίας αύξησαν την παραγωγή ολεφινών από 1.5% για το εμπορικό Fe_2O_3, σε 7.1%, 8.4% και 11.5% για τους καταλύτες Fe-NC, Fe-NCl και Fe-NP, αντίστοιχα.



Σχήμα 2. Αποτίμηση της καταλυτικής ενεργότητας νανο-σωματιδίων Fe_xO_y διαφορετικής μορφολογίας.

Συμπεράσματα

Η υδροθερμική και η διαλυτοθερμική μέθοδος οδήγησαν στην παρασκευή νανο-σωματιδίων Fe_xO_y συγκεκριμένης μορφολογίας (συμπλέγματα, κύβοι, πολύεδρα), τα οποία επέδειξαν βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. Ο καταλύτης πολυεδρικής μορφολογίας (Fe-NP) παρουσίασε τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά ως προς την υδρογόνωση του CO_2 προς ελαφρές ολεφίνες (απόδοση C_2-$C_4^=$ ίση με 11.52%), το οποίο αποδίδεται στα πορώδη και μορφολογικά χαρακτηριστικά του.

Ευχαριστίες: Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (101099717) και το UKRI (10079292) στο πλαίσιο του έργου ECOLEFINS.

Αναφορές

Fang, D., Hou, S., Ye, Y., Jin, Q., He, F. and Xie, J., 2022. Insight into highly efficient FeO_x catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3: Experimental and DFT study. *Appl. Surf. Sci.*, 599, 153998.

Tauro, A., Salomone, F., Celoria, F., Armandi, M., Nodari, L., Romagnoletti, L., Felli, E., Pirone, R. and Bensaid, S., 2025. Effect of pre-treatment conditions on Fe-based catalyst for e-fuel production via modified Fischer-Tropsch synthesis. *Chem. Eng. J.*, 515, 163154.

Oxidative Sintering Behavior of Ni-Based Catalysts exemplified by CO_2 Methanation Reaction

C. Drosou[1,2], V. Nikolaou[1], P. Karga[1], P. Zygouri[3], K. Artopoiadis[3], D. Moschovas[3], A. Avgeropoulos[3], M. Karakassides[3], E. Stamatakis[1,4], D.P. Gournis[1,2] and I.V. Yentekakis[1,2]

[1] Institute of Geoenergy, Foundation for Research and Technology-Hellas (IG/FORTH), Chania 73100, GR.

[2] Laboratory of Physical Chemistry and Chemical Processes, School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania 73100, Greece

[3] Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, University of Ioannina, 45500 Ioannina, GR.

[4] Institute of Nuclear & Radiological Sciences and Technology, Energy & Safety (INRASTES), National Center for Scientific Research "DEMOKRITOS" (NCSRD), Athens, Greece

Corresponding author email: i.yentekakis@ig.forth.gr and igentekais@tuc.gr

Key words: *CO_2 hydrogenation, sintering phenomena, Ni-based catalysts, CeO_2 nanorods*

Introduction

The extensive combustion of fossil fuels has resulted in a substantial increase in CO_2 emissions, intensifying the greenhouse effect and accelerating climate change. In this context, CO_2 hydrogenation has emerged as a highly promising strategy for both mitigating emissions and enabling carbon recycling within a sustainable energy future. When combined with hydrogen produced from renewable energy sources (e.g., wind and solar), the Sabatier reaction ($CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$) provides an attractive pathway for renewable energy storage and transport in the form of methane, under the widely recognized Power-to-Gas (P2G) concept. The reaction is an exothermic process thermodynamically favored at high pressures and relatively low temperatures and can be described as the sequential combination of the Reverse Water–Gas Shift reaction followed by CO methanation. Efficient implementation of this process requires the development of highly active, selective, and thermally stable supported catalysts. Both noble metals (Ru, Rh, Pt, Pd, Ir) and non-precious metals (Ni, Fe, Co) have been investigated as active phases, with Ni-based catalysts attracting particular interest due to their low cost and natural abundance combined with high activity.

In the present work, the thermocatalytic CO_2 hydrogenation is investigated over Ni catalysts supported on ceria nanorods (CeO_2-NRs), with emphasis on optimizing catalytic activity, long-term stability, and resistance to oxidative thermal aging in comparison with conventional Ni/Al_2O_3 systems. The unique physicochemical properties of CeO_2-NRs —such as high oxygen storage capacity (OSC), enhanced lattice oxygen mobility, abundant oxygen vacancies, and strong metal–support interactions— render it a highly promising support for improving catalyst durability and mitigating sintering phenomena under demanding reaction conditions.

Materials and Methods

A hydrothermal synthesis method was applied to prepare nanorod-shaped CeO_2 supports (CeO_2-NRs), according to our previous study [1]. 10 wt.% Ni was deposited onto the CeO_2-NRs support via wet impregnation [1]. A reference 10 wt.% Ni/γ-Al_2O_3 catalyst was also prepared for comparison purposes. Evaluation of these Ni/CeO_2-NRs and Ni/γ-Al_2O_3 catalysts subjected to the same oxidative aging protocol, was exemplified by the CO_2 hydrogenation reaction in the temperature range of 100–600 °C. The reaction was performed under a feed mixture consisting of 20% H_2 and 5% CO_2 balanced with Ar, at a total flow rate of ~20 $cm^3\ min^{-1}$.The detailed experimental procedure for the Sabatier reaction, as well as the thermal sintering protocols applied to the Ni catalysts, are presented schematically in Figure 1.

A variety of characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption (BET), scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis and mapping by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), H_2 temperature-programmed reduction (H_2-TPR), and H_2 chemisorption, were employed. The physicochemical properties and thermal sintering behavior of the nanostructured materials were thoroughly investigated following the application of well-defined aging protocols.

Results and Discussion

It clearly emerges that the nature of the support plays a crucial role in determining the oxidative thermal sintering behavior of the metal nanoparticles and consequently their behavior on Sabatier reaction. Specifically, by employing two supports with distinctly different oxygen storage capacities (OSCs), namely γ-Al_2O_3 and CeO_2-NRs, the following conclusions can be drawn:

(a) The Ni/Al_2O_3 catalyst exhibited a significant growth in the size of the metal nanoparticle after oxidative thermal aging, indicating pronounced sintering phenomena of the active phase unable to be restrained by metal-support interactions.

(b) In contrast, the Ni/CeO_2-NRs catalyst demonstrated remarkable resistance to sintering. Its structural and morphological characteristics remained almost unchanged even after 10 hours of oxidative thermal aging, evidencing strong anti-sintering behavior of the Ni particles via enhanced metal-support interactions.

The fresh Ni/CeO_2-NRs catalyst exhibits superior catalytic performance in Sabatier reaction compared to Ni/γ-Al_2O_3. It shows ignition temperature T_{ign} ≈ 200 °C and reaches a maximum CO_2 conversion of approximately 92% at 350 °C, while maintaining nearly 100% CH_4 selectivity up to 450 °C. Notably, even after 10 h under oxidative sintering conditions Ni/CeO_2-NRs demonstrates only a ΔT_{50}=+10°C shift in the temperature corresponding to 50% CO_2 conversion (T_{50}), confirming its good resistance to sintering. Time-on-stream (TOS) experiments further verified the good stability of the Ni/CeO_2-NRs catalyst, during three consecutive oxidative aging cycles. In contrast, the Sabatier reaction activity of the Ni/γ-Al_2O_3 catalyst degrades significantly after 10 h of oxidative sintering (ΔT_{50}=+60°C).

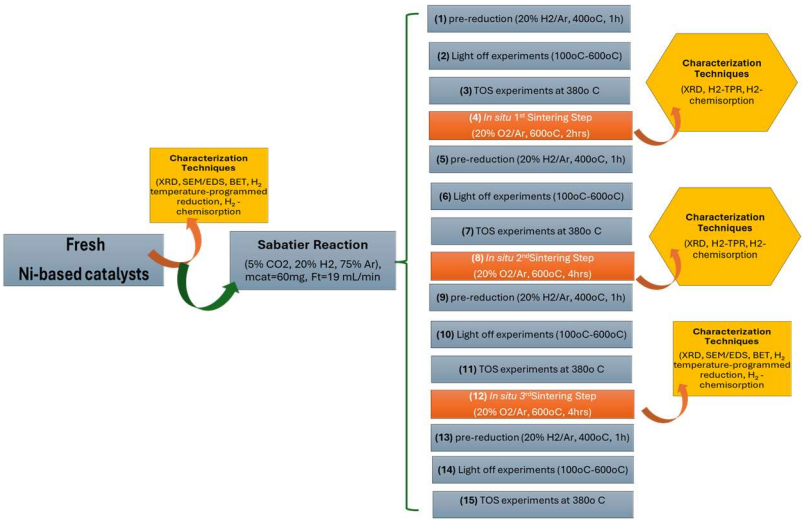


Figure 1. *Experimental procedure of Sabatier reaction on Ni-based catalysts*

Conclusions

Supports play a significant role in governing both catalytic activity and stability of the metal particles against sintering. The enhanced metal–support interactions and structural robustness of the Ni/CeO_2-NRs system effectively suppress sintering phenomena, leading to superior activity and durability in Sabatier reaction even after repeated oxidative aging cycles compared to the Ni/γ-Al_2O_3 catalyst. The results highlight nanostructured ceria supports as a highly promising strategy for the design of sinter-resistant and high-performance CO_2 methanation catalysts.

Acknowledgements: We gratefully acknowledge the support provided by TWINN2SET project, under the grant number 101079246 funded by Horizon Europe. We also gratefully acknowledge the support provided by the Hellenic Foundation for Research and Innovation (H.F.R.I.) call "Basic research Financing (Horizontal support of all Sciences)" under the National Recovery and Resilience Plan "Greece 2.0" funded by the European Union – NextGenerationEU (H.F.R.I. Project Number: 16916).

References

[1] Nikolaraki, E., Drosou, C. Mytafides, C.K., Papazisi, K.M., Balomenou, S., Tsiplakides, D., Froudas, K.G., Trikalitis, P.N., Panagiotopoulou, P., Gournis, D.P., Yentekakis, I.V., 2025. Shape-controlled CeO_2 and GDC nanostructured supports turn iridium to an efficient and highly selective CO_2 methanation catalyst. J. Environ. Chem. Eng., 13, Issue 5,117434, https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117434.

Mechanistic investigation of the Dry Reforming of Methane on Ru/YSZ catalysts

A. Lymperi[1], A. K. Bikogiannakis[1], G. Kyriakou[1] and A. Katsaounis[1]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece

Corresponding author email: akatsaounis@upatras.gr

Keywords: *DRM, H_2 production, Ru/YSZ, DRIFTS*

Introduction

The dry reforming of methane with carbon dioxide (DRM) has attracted significant attention in recent years as a promising carbon utilization strategy, as it simultaneously consumes the two major greenhouse gases, carbon dioxide (CO_2) and methane (CH_4), while producing synthesis gas (syngas) with an H_2/CO ratio close to unity. Despite its environmental and industrial relevance, the practical implementation of DRM remains challenging. The parallel reverse water–gas shift (RWGS) reaction decreases the H_2/CO ratio, thereby affecting compatibility with downstream processes. Moreover, the high temperatures typically required for DRM (>700 °C), dictated by thermodynamic limitations, promote catalyst deactivation through carbon deposition and metal particle agglomeration. Consequently, the development of catalysts capable of operating at lower temperatures while maintaining high activity, stable H_2/CO ratios, and resistance to carbon formation remains a central objective in DRM research.

Ruthenium-based catalysts are promising candidates for this reaction due to their high intrinsic activity and enhanced resistance to carbon formation compared to non-noble metal catalysts. In the present study, yttria-stabilized zirconia (YSZ) is employed as a support material, exploiting its oxygen-ion conductivity, which may facilitate carbon removal through oxygen transfer at the metal–support interface. Two distinct catalytic systems were prepared: (i) a conventional powder-supported Ru/YSZ catalyst and (ii) an electrochemical configuration consisting of a dense YSZ pellet with a thin Ru film deposited on its surface. The latter configuration is designed for subsequent investigation of electrochemical promotion of catalysis (EPOC).

The present work compares the catalytic performance and selectivity of these two systems for the DRM reaction under open-circuit conditions. In situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) is employed to probe surface intermediates and elucidate underlying reaction pathways. Emphasis is placed on identifying mechanistic differences that may account for variations in catalytic activity, H_2/CO ratio, and resistance to carbon formation between the powder-supported and thin-film catalyst configurations.

Materials and methods

The powder catalyst (1.3 wt.% Ru/YSZ) was prepared via wet impregnation of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) using an aqueous $RuCl_3$ precursor solution. The electrochemical configuration consisted of a dense 8YSZ pellet onto which a Ru thin film was deposited by dropwise addition of a $RuCl_3$ solution in isopropanol, corresponding to a total metal loading of 2.5 mg. Both catalytic systems were calcined in air at 500 °C and subsequently reduced under a 15% H_2/He gas mixture prior to catalytic testing. Catalytic measurements were carried out in a fixed-bed reactor for the powder catalyst and in a single-chamber continuous stirred-tank reactor (CSTR-type) configuration for the electrochemical system. Product analysis was performed using an infrared gas analyzer in combination with gas chromatography. Mechanistic investigations were conducted using a FTIR spectrometer.

Results and discussion

Figure 1 presents the H_2/CO product ratio obtained over the Ru/YSZ powder and pellet catalysts as a function of temperature under reducing reaction conditions (P_{CO2}:P_{CH4}=1:4). The H_2/CO ratio increases with increasing temperature, in agreement with thermodynamic predictions for the DRM reaction system. The powder catalyst exhibits a slightly higher H_2/CO ratio, particularly at lower temperatures. This behavior may be attributed to either the higher dispersion of Ru in the powder catalyst, which likely provides a greater number of accessible active sites for the DRM reaction or from variations in reaction pathways between the two samples, resulting from their distinct preparation methods.

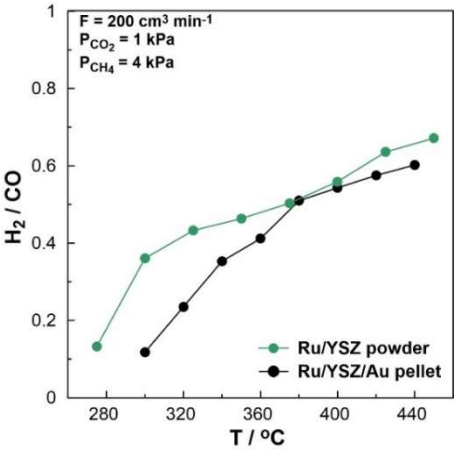


***Figure 4**. Temperature effect on the H_2/CO ratio under reducing reaction conditions.*

To rationalize the above observations, DRIFTS experiments were performed (Figure 2). In all experiments and for samples, intense bands were observed at 3016 and 1304 cm^{-1}, which are attributed to gas-phase CH_4. Additionally, bands at 2355 and 2342 cm^{-1} were detected and assigned to gas-phase CO_2 (spectra not shown).

For the powder catalyst, at temperatures below 250 °C, bands appear in the 1650–1300 cm^{-1} region, which are mainly attributed to carbonate species formed via CO_2 adsorption on the YSZ support, along with contributions from adsorbed water. Above 350 °C, bands corresponding to formate species (1570 and 1370 cm^{-1}) emerge, accompanied by the appearance of CO_x species adsorbed on metal sites in the 2070–1990 cm^{-1} region. The above results suggest a bifunctional reaction mechanism for the DRM reaction. Specifically, CO_2 activation is happening on the YSZ support with the formation of carbonate species. The rate determining step is the dissociative adsorption of CH_4 on the Ru metal and the formation of formate species that eventually transform into adsorbed CO.

On the other hand, below 300 °C, no bands were visible associated with adsorbed species in the Ru/YSZ pellet sample. A weak band at 1340 cm^{-1} appears only in the presence of methane and can be attributed to weak adsorption and partial dissociation of CH_4. The absence of carbonate-related bands elsewhere in the spectrum suggests that the band observed at 1085 cm^{-1} is more appropriately assigned to surface hydroxyl groups of the YSZ support rather than carbonate species. At 350 °C, the emergence of a band at 2005 cm^{-1}, together with a doublet centered at 2145 cm^{-1}, indicates the onset of CO formation. The doublet corresponds to gas-phase CO, while the band at 2005 cm^{-1} can be attributed to CO adsorbed on metallic Ru^0 sites. Notably, the absence of bands in the 1700–1200 cm^{-1} region that could be assigned to carbonate or formate species suggests a different reaction pathway for the Ru/YSZ pellet catalyst. The relatively continuous Ru metal film deposited on the YSZ pellet likely limits the accessibility of CO_2 to the YSZ surface, thereby suppressing carbonate formation on the support. Under these conditions, the DRM reaction is more likely to proceed via a Langmuir–

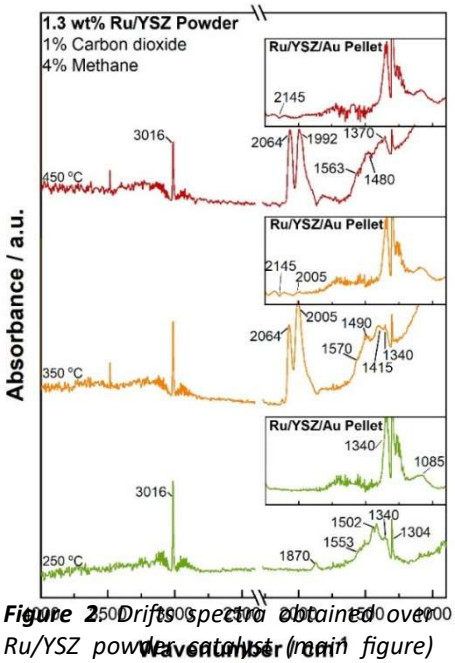


***Figure 2**. Drifts spectra obtained over Ru/YSZ powder catalyst (main figure) and Ru/YSZ pellet catalyst (panels) at 250, 350 and 450 °C following interaction with 1% CO_2 and 4% CH_4.*

Hinshelwood mechanism, in which both CO_2 and CH_4 adsorb and dissociate on Ru active sites.

Conclusions

Variations in the preparation method and structural configuration of catalytic systems composed of the same materials can lead to significant differences in catalytic activity and selectivity, which can often be attributed to changes in the dominant reaction mechanism. In the present work, the DRM reaction over the powder Ru/YSZ catalyst appears to proceed via a bifunctional mechanism, in which CO_2 is primarily activated on the YSZ support while CH_4 undergoes dissociative adsorption on metallic Ru sites. In contrast, for the Ru/YSZ pellet catalyst, both reactants are activated directly on the Ru metal surface. Under these conditions, the reaction is more consistent with a Langmuir–Hinshelwood-type mechanism, where CH_4 and CO_2 adsorb and react on the same metallic active sites.

Acknowledgements: The scholarship of A. L. has been funded by the ‘‘Andreas Mentzelopoulos foundation’’.

References

[1] Androulakis A., et al, 2023. *Int J Hydrogen Energy*, 48, 33886-33902.

[2] Bikogiannakis A.K., Lymperi A., et al, 2025. *Molecules*, 30, 2135.

[3] Lymperi A., et al, 2026. *EES Catalysis*.

Ενεργοποίηση CO_2 με χρήση καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης από την επιτόπου θερμική αποσύνθεση μέταλλο-οργανικών πλαισίων

Κίμων Μακρίδης[1,2], Ειρήνη Αλεξανδρίδου[1,2], Παναγιώτης Λιασκοβίτης[2,3], Ιωάννης Γκαραγκούνης[2], Γεώργιος Μαρνέλλος[2,3], Κωνσταντίνος Χριστοφορίδης[1,2] και Κωνσταντίνος Αθανασίου[1,2]

[1]Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Διεργασιών Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[3]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: k.makridis@certh.gr, kathan@env.duth.gr

Λέξεις κλειδιά: *Υδρογόνωση CO_2, μεταλλο-οργανικά πλαίσια, ελαφρές ολεφίνες, μεθάνιο*

Εισαγωγή

Η χρήση ανανεώσιμου H_2 για τη μετατροπή του CO_2 σε χημικά προϊόντα και καύσιμα υψηλής προστιθέμενης αξίας και αρνητικού ανθρακικού αποτυπώματος, αποτελεί μία προσέγγιση που μπορεί να οδηγήσει στον εξηλεκτρισμό και βιωσιμότητα της χημικής βιομηχανίας, και στην αποσύνδεση της από το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Έτσι, η έρευνα για την ανάπτυξη αποτελεσματικών και εκλεκτικών καταλυτών υδρογόνωσης του CO_2 για τη σύνθεση CH_4, ολεφινών, αλκοολών, υγρών καυσίμων κ.α., έχει εντατικοποιηθεί [Ye et. al. 2019]. Εκτός από τη μεθανοποίηση, που μπορεί να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά σε ατμοσφαιρική πίεση [Li et. al. 2017(2), Aldoghachi et. Al. 2024], ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει αποσπάσει και η υδρογόνωση του CO_2 προς ελαφριές ολεφίνες (αιθυλένιο, προπυλένιο, βουτυλένια) και βαρύτερα προϊόντα, σε υψηλότερες πιέσεις [Li et. al. 2017]. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης από τη θερμική αποσύνθεση πρόδρομων οργανομεταλλικών ενώσεων (Metal Organic Frameworks – MOFs) της οικογένειας ZIF-67 (Zeolitic Imidazolate Frameworks), σε φορέα δημητρίας ενισχυμένης με γαδολίνια (Gadolia doped Ceria – GDC) και ατμοσφαιρική πίεση.

Πειραματικό μέρος

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν 4 καταλύτες (Πίνακας 1), που παρασκευάστηκαν με μηχανική ανάμιξη οργανομεταλλικών πλαισίων ZIF-67, με φορέα GDC. Τα μηχανικά μίγματα MOF/GDC πυρολήθηκαν σε ατμόσφαιρα N_2, στους 700 °C, ώστε η οργανική τους φάση να απομακρυνθεί και το μεταλλικό τους περιεχόμενο να εναποτεθεί με τη μορφή νάνοσωματιδίων στο φορέα GDC. Η καταλυτική αξιολόγηση έλαβε χώρα σε εργαστηριακό αντιδραστήρα από χαλαζία, σε θερμοκρασίες 340-500 °C και ατμοσφαιρική πίεση, με λόγο τροφοδοσίας αντιδρώντων H_2/CO_2= 1-6 και ταχύτητα χώρου ίση 120-200 $lt.gr^{-1}.h^{-1}$. Τα MOF ZIF-67 που εξετάστηκαν περιείχαν απλή (ZIF-67) και διπλή μεταλλική φάση κοβαλτίου (ZIF-67 Co(100)) καθώς και διμεταλλική φάση κοβαλτίου-νικελίου (ZIF-67 Co/Ni σε κατά βάρος αναλογία 75/25), που ενισχύθηκε επιπλέον με 4 %κ.β. κάλλιο. Η σύνθεση των MOFs πραγματοποιήθηκε από το Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Δ.Π.Θ.

Πίνακας 1. *Καταλύτες που εξετάστηκαν.*

	M-Co	M-Co/Ni	M-Co/Ni(K)	M-Co(100)
MOF metal content	ZIF-67	ZIF-67	ZIF-67	ZIF-67
% Co	100	75		100
% Fe			75	
% Ni		25	25	
MOF metal content, wt.%	42	71	71	72
MOF total, mg	71,35	46,48	42,25	41,67
Metal total, mg	29,97	33,00	30	30
GDC, mg	214,05	235,71	235,7	214,3
metal/GDC total, mg	244,02	268,71	235,7	235

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η συγκριτική μελέτη των τεσσάρων καταλυτών ανέδειξε διαφοροποιήσεις στη δραστικότητα και στην εκλεκτικότητά τους. Ο καταλύτης M–Co παρουσίασε περιορισμένη ικανότητα μετατροπής του CO_2, οδηγώντας κυρίως στον σχηματισμό CO, ενώ η εκλεκτικότητα προς μεθάνιο κυμάνθηκε γύρω στο 10 %. Οι εκλεκτικότητες παραφινών και ολεφινών ήταν μικρές, με την εκλεκτικότητα προς παραφίνες να είναι περίπου τετραπλάσια εκείνης των ολεφινών. Επιπλέον, η συμπεριφορά του καταλύτη φάνηκε να εξαρτάται έντονα από το ιστορικό λειτουργίας του και να επηρεάζεται από φαινόμενα απενεργοποίησης ή γήρανσης.

Πίνακας 2. Συγκριτική ανάλυση της ενεργότητας των καταλυτών που εξετάστηκαν.

	M-Co	M-Co/Ni	M-Co/Ni(K)	M-Co(100)
CO_2 conversion, %	15,1 – 22,5	25,2 – 39,4	13,9 – 14,3	30,6 – 53,9
CO selectivity, %	88,0 – 89,6	55,8 – 61,6	87,4 – 90,3	20,4 – 50,2
CH_4 selectivity, %	10,2 – 11,9	38,3 – 44,1	9,4 – 12,1	49,4 – 79,5
Parafins selectivity, %	0,09 – 0,14	0,058 – 0,078	0,20 – 0,43	0,05 – 0,38
Olefins selectivity, %	0,027 – 0,035	0,015 – 0,018	0,04 – 0,07	0,0 – 0,0002

Ο καταλύτης M–Co/Ni οδήγησε σε αυξημένη μετατροπή του CO_2 και ενισχυμένη παραγωγή HCs, ιδιαίτερα του CH_4, του οποίου η εκλεκτικότητα αυξήθηκε αισθητά σε 38,3–44,1 %, καθώς και η αξιοσημείωτη παραγωγή βαρύτερων υδρογονανθράκων. Η προσθήκη καλίου οδήγησε σε σαφή μεταβολή της συμπεριφοράς του, καθώς ο καταλύτης M–Co/Ni(K) παρουσίασε μικρότερη μετατροπή του CO_2, αλλά ουσιαστικά διαφοροποιημένη κατανομή προϊόντων. Η εκλεκτικότητα προς CO αυξήθηκε, ενώ η εκλεκτικότητα προς μεθάνιο (CH_4) μειώθηκε αισθητά. Παράλληλα, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας σε παραφίνες και ακόμη εντονότερη αύξηση της εκλεκτικότητας προς ολεφίνες, οι οποίες σχεδόν τετραπλασιάστηκαν σε σχέση με τον μη ενισχυμένο καταλύτη. Ο καταλύτης M–Co(100) παρουσίασε την υψηλότερη δραστικότητα, όμως η εκλεκτικότητά του στράφηκε προς τη μεθανοποίηση. Η εκλεκτικότητα προς CH_4 ήταν εξαιρετικά υψηλή 49,4–79,5 %, ενώ η εκλεκτικότητα προς CO μειώθηκε σημαντικά και οι εκλεκτικότητες προς παραφίνες και ολεφίνες παρέμειναν αμελητέες.

Συμπεράσματα

Συνολικά, η μελέτη ανέδειξε ότι ο καταλύτης από την πυρόλυση του MOF ZIF-67 Co/Ni-75/25 (M–Co/Ni) εμφανίζει σημαντική βελτίωση της δραστικότητας, αυξάνοντας τη μετατροπή του CO_2 και την παραγωγή υδρογονανθράκων. Η περαιτέρω ενίσχυση με κάλιο μείωσε την εκλεκτικότητα προς CH_4 και αύξησε σημαντικά την παραγωγή ολεφινών. Αντίθετα, ο M–Co(100) εμφάνισε εξαιρετικά υψηλή εκλεκτικότητα προς μεθάνιο.

Ευχαριστίες: Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (101099717) και το UKRI (10079292) στο πλαίσιο του έργου ECOLEFINS.

Αναφορές

Ali Aldoghachi, Taufiq-Yap Yun Hin, Mohd Izham Saiman, Lee Hwei Voon, Alvin Lim Teik Zheng, Sivasangar Seenivasagam (2024) – “Development of highly stable Ni-doped zeolitic imidazole framework (ZIF-67) based catalyst for CO_2 methanation reaction”, Int. J. of Hydrogen Energy 57, 1474-85. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.104

Zelong Li, Jijie Wang, Yuanzhi Qu, Hailong Liu, Chizhou Tang, Shu Miao, Zhaochi Feng, Hongyu An, Can Li (2017) – “Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Lower Olefins”, ACS Catal. 7, 12, 8544-48. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03251

Wenhui Li, Anfeng Zhang, Xiao Jiang, Chen Chen, Zhongmin Liu, Chunshan Song and Xinwen Guo (2017-2) – "Low Temperature CO_2 Methanation: ZIF-67-Derived Co-Based Porous Carbon Catalysts with Controlled Crystal Morphology and Size", ACS Sustainable Chem. Eng. 5, 7824−31. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01306

Run-Ping Ye, Jie Ding, Weibo Gong, Morris Argyle, Qin Zhong, Yujun Wang, Christopher Russell, Zhenghe Xu, Armistead G. Russell, Qiaohong Li, Maohong Fan & Yuan-Gen Yao (2019) – "CO_2 hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis", Nature Communications 10:5698. https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9

Ανάπτυξη Καταλυτών Ni σε Φορείς Οξειδίων για την Ξηρή Αναμόρφωση του Μεθανίου

Π. Λιασκοβίτης[1,2], Μ. Λυκάκη[3], Κ. Μακρίδης[1,2], Γ. Ζώη[1], Γ. Ντάγκα[1], Ε. Μαντέλα[2,4], Γ.Ε. Μαρνέλλος[1,2], Μ. Κονσολάκης[3]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Διεργασιών Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[3]Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

[4]Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

Corresponding authors emails: pliaskov@cheng.auth.gr, gmarnellos@auth.gr

Λέξεις κλειδιά: *Ξηρή αναμόρφωση, Καταλύτες Ni, Φορείς οξειδίων, Νανοράβδοι CeO_2*

Εισαγωγή

Η εκτεταμένη χρήση ορυκτών καυσίμων οδηγεί αναπόφευκτα σε εκπομπές CO_2, επιταχύνοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Μία πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αντιμετώπιση αυτής της πρόκλησης είναι η δέσμευση και αξιοποίηση του CO_2 (CCU), η οποία περιλαμβάνει τη δέσμευσή του από την ατμόσφαιρα ή από σημειακές πηγές την επακόλουθη μετατροπή του σε καύσιμα και χημικά προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως μεθάνιο, μεθανόλη ή αέριο σύνθεσης (Zhou and Mahinpey, 2023).

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM) αποτελεί μία ιδιαίτερα σημαντική διεργασία αξιοποίησης του CO_2, καθώς μετατρέπει ταυτόχρονα δύο ρύπους, CO_2 και CH_4, παράγοντας αέριο σύνθεσης με λόγο H_2/CO ίσο με 1 — ιδανικό για διεργασίες όπως η σύνθεση Fischer–Tropsch. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως αποτελούνται από ευγενή μέταλλα ή μέταλλα μετάπτωσης υποστηριγμένα σε οξειδικούς φορείς (Hussien and Polychronopoulou, 2022). Οι καταλύτες νικελίου παρουσιάζουν δραστικότητα συγκρίσιμη με εκείνη των ευγενών μετάλλων, ωστόσο είναι επιρρεπείς σε απενεργοποίηση λόγω πυροσυσσωμάτωσης και εναπόθεσης άνθρακα. Για τον λόγο αυτό, το Ni υποστηρίζεται σε φορείς που χαρακτηρίζονται από υψηλή βασικότητα και ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου, ιδιότητες που ενισχύουν την ενεργοποίηση των αντιδρώντων και περιορίζουν τον σχηματισμό αποθέσεων άνθρακα (Singh et al., 2020).

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν καταλύτες με χαμηλή φόρτιση σε Ni (5% κ.β.), υποστηριγμένοι σε φορείς CeO_2, ZrO_2, MgO και ZnO με διαφορετικά οξειδο-αναγωγικά χαρακτηριστικά. Η καταλυτική απόδοση των υλικών εξετάστηκε μέσω πειραμάτων ενεργότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες (600, 700 και 800 °C) και σε διάφορες αναλογίες CH_4:CO_2 (50:50, 60:40, 70:30), προσομοιώνοντας συστάσεις τυπικών μιγμάτων βιοαερίου. Ο καταλύτης Ni υποστηριγμένος σε νανοράβδους CeO_2 εμφάνισε τη βέλτιστη απόδοση, γεγονός που αποδόθηκε στη βελτιωμένη οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του. Επιπλέον, ο ίδιος καταλύτης παρουσίασε ικανοποιητική σταθερότητα σε πειράματα συνεχούς λειτουργίας, διάρκειας 30 h.

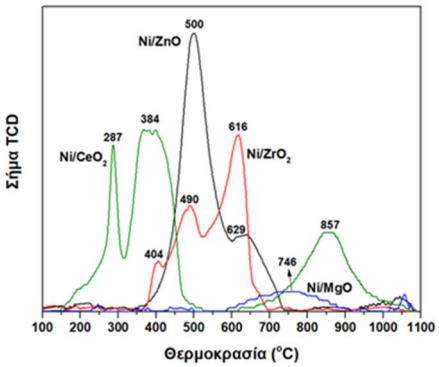
Πειραματική Διαδικασία

Όλοι οι φορείς οξειδίων παρασκευάσθηκαν με την υδροθερμική μέθοδο, χρησιμοποιώντας νιτρικά άλατα των μετάλλων ως πρόδρομες ενώσεις. Οι φορείς πυρώθηκαν σε δύο στάδια, αρχικά στους 500 °C (6h, ρυθμός θέρμανσης 1 °C/min), και έπειτα στους 700 °C (4h, ρυθμός θέρμανσης 5 °C/min). Έπειτα, προστέθηκε ποσότητα νιτρικού νικελίου με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε κάθε φορέα, ώστε να επιτευχθεί φόρτιση σε Ni ίση με 5% κ.β., και τα δείγματα πυρώθηκαν στους 700 °C (4 h, ρυθμός θέρμανσης 5 °C/min). Τα πυρωμένα δείγματα χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά με τις μεθόδους BET και H_2-TPR. Στη συνέχεια, αξιολογήθηκε η απόδοση των καταλυτών στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Τα πειράματα ενεργότητας στις θερμοκρασίες των 800, 700 και 600 °C πραγματοποιήθηκαν σε κατάλληλη πειραματική διάταξη ροής που αποτελούνταν από τα τμήματα της τροφοδοσίας, της

αντίδρασης και της ανάλυσης των αντιδρώντων/προϊόντων που περιλάμβανε έναν αέριο χρωματογράφο (SHIMADZU GC-14B). Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 100 mg και η συνολική ροή των αντιδρώντων 100 mL/min, σε αναλογία CH_4:CO_2:N_2 ίση με 20:20:60 % κ.ό., που αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου WHSV = 60,000 mL g_{cat}^{-1} h^{-1}. Μετά την φόρτωση του καταλύτη στον αντιδραστήρα, ο αντιδραστήρας θερμάνθηκε στους 800 °C (ρυθμός: 5 °C /min) υπό ροή 60 mL/min N_2 και κατόπιν τροφοδοτήθηκε στον αντιδραστήρα το αντιδρών αέριο μείγμα. Έπειτα, ο βέλτιστος καταλύτης (Ni σε νανοράβδους CeO_2) μελετήθηκε σε (α) πειράματα μεταβλητής σύστασης των αντιδρώντων και (β) πειράματα βραχυχρόνιας σταθερότητας (30 h) στους 700 °C. Τέλος, ο ίδιος καταλύτης μετά το πείραμα σταθερότητας εξετάστηκε μέσω TGA/DSC και στοιχειακής ανάλυσης για την ποσοτικοποίηση των ανθρακικών αποθέσεων.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο Σχήμα 1, αποτυπώνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου H_2-TPR. Ο καταλύτης Ni/CeO_2 παρουσιάζει τρεις κορυφές. Οι κορυφές σε χαμηλές θερμοκρασίες, ήτοι στους 287 και 384 °C, αντιστοιχούν στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου της CeO_2 και των ειδών νικελίου που αλληλεπιδρούν με τον φορέα ενώ η κορυφή στους 857 °C αποδίδεται στην αναγωγή του μη επιφανειακού οξυγόνου της CeO_2. Οι καταλύτες Ni/ZrO_2, Ni/ZnO και Ni/MgO παρουσιάζουν κορυφές, οι οποίες σχετίζονται με την αναγωγή των ειδών νικελίου που αλληλεπιδρούν με τους φορείς ZrO_2, ZnO, MgO, αντίστοιχα. Ο καταλύτης Ni/CeO_2 επέδειξε την υψηλότερη αναγωγική ικανότητα, όπως φαίνεται και από την κατανάλωση H_2 στον Πίνακα 1.

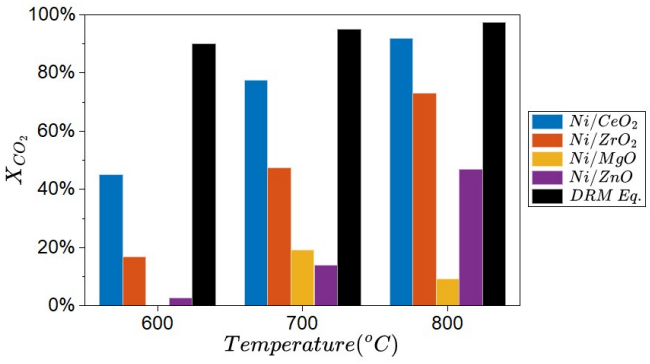


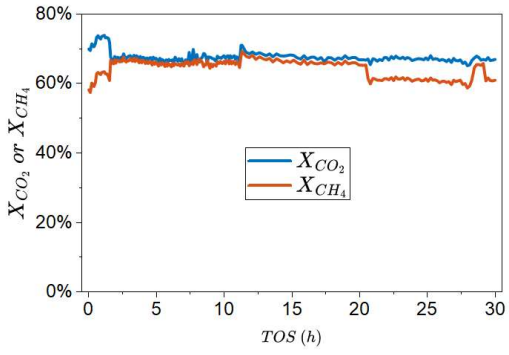
Σχήμα 1. *Προφίλ H_2-TPR των καταλυτών.*

Πίνακας 1. *Αναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών Ni/MO_x [M = Ce, Zn, Zr, Mg].*

Δείγμα	Κατανάλωση H_2 (mmol H_2 g_{cat}^{-1})	Θερμοκρασία κορυφής (°C)		
Ni/CeO_2	1.53	287	384	857
Ni/ZnO	1.29	500	629	
Ni/ZrO_2	0.94	404	490	616
Ni/MgO	0.15			746

Στο Σχήμα 2, παρουσιάζονται τα πειράματα ενεργότητας. Παρατηρείται ότι σε όλες τις θερμοκρασίες, ο καταλύτης Ni/CeO_2 είχε την υψηλότερη απόδοση, επιτυγχάνοντας μετατροπή 91.9% στους 800 °C, με αναλογία H_2/CO πολύ κοντά στην μονάδα. Επίσης, διαπιστώνεται η εξαιρετική σταθερότητα του Ni/CeO_2, καθώς διατηρεί > 95% της δραστικότητάς του καθ' όλη τη διάρκεια των 30 ωρών, στους 700 °C.





Σχήμα 2. *Καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα. WHSV = 60,000 mL* g_{cat}^{-1} h^{-1}*, 20:20:60 % κ.ο.* $CH_4/CO_2/N_2$.

Συμπεράσματα

Τα πειράματα ενεργότητας σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα H_2-TPR και TGA έδειξαν την υπεροχή του καταλύτη Ni/CeO_2, η οποία αποδίδεται στις εξαιρετικές οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες και στην υψηλή κινητικότητα του πλεγματικού οξυγόνου, η οποία συμβάλει στην αποτροπή των εναποθέσων άνθρακα.

Αναφορές

Hussien, A.G.S. and Polychronopoulou, K. A., 2022. Review on the Different Aspects and Challenges of the Dry Reforming of Methane (DRM) Reaction. *Nanomaterials*, 12, 3400.

Singh, R., Dhir, A., Mohapatra, S.K. and Mahla, S.K., 2020. Dry reforming of methane using various catalysts in the process: review. *Biomass Conv. Bioref.,* 10, 567–587.

Zhou, R. and Mahinpey, N., 2023. A review on catalyst development for conventional thermal dry reforming of methane at low temperature. *Can. J. Chem. Eng.*, 101, 3180–3212.

An in situ Raman Study of Sulphur Trioxide Splitting nCuO–V_2O_5 Catalysts for a Sulphur-based Thermochemical Cycle

A. Karydis[1], I. Baltanidis[1], T. Kentri[1], L. Kollias and S. Boghosian[1,2]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece
[2]FORTH/ICE-HT, Patras, Greece

Corresponding author email: bogosian@chemeng.upatras.gr

keywords: *sulphur trioxide splitting; in situ Raman; copper-vanadium catalysts; thermochemical cycles.*

Introduction

In recent years, the study of closed thermochemical sulphur cycles has attracted intense interest in solar energy storage, as sulphur is an abundant, inexpensive element. In our present work, we focus on an innovative thermochemical cycle[1] to produce elemental sulphur, studying the catalytic sulphuric acid decomposition (SAD), which comprises thermal acid dissociation and catalytic sulphur trioxide splitting (STS). The development of efficient and structurally stable catalysts is imperative for these processes. Catalysts based on mixed copper-vanadium nCuO–V_2O_5 are of particular interest due to their high activity and low cost. In the present work, the structural stability and dynamic phase evolution of the β-$Cu_2V_2O_7$ and CuV_2O_6 phases are examined under real reaction conditions (*in situ*), to achieve a molecular-level understanding, including the effects of cooling protocols on the catalyst surface and their structural reversibility.

Materials and methods

Cu-V catalysts (nCuO–V_2O_5) with n=1,2 supported on kaolin (15/85 wt%) were studied. Samples in the form of pellets were placed in a specially designed continuous flow Raman optical reactor. For the in situ Raman measurements, a cyan laser at 491.7 nm (power of ~10 mW on the sample) was used, signal collection was performed at right angles and analysed with a SPEX 1403 double monochromator. To produce the reactive SO_3-containing stream, a pre-reactor with a Pt/SiO_2 catalyst bed operated at 390°C was used, fed with an SO_2/O_2/He mixture, achieving near-to-complete conversion. Measurements were performed at temperatures up to 510 °C under different environments.

Results and discussion

Figure 1 illustrates the step-by-step spectral evolution of the kaolin-supported Cu-V (1:1) catalyst throughout the tested reaction cycle. At ambient temperature (Spectrum a), the freshly calcined catalyst is dominated by the copper polyoxodivanadate ($Cu_2V_2O_7$) phase, with characteristic bands clearly distinguished at 941, 917, 850, 783, and 383 cm^{-1}. Upon heating to 507°C under 20% O_2/N_2 (Spectrum b), the $Cu_2V_2O_7$ phase is witnessed to be thermally stable, exhibiting a reversible temperature-dependent spectral behavior (by shifting of the main peak to 897 cm^{-1})[2]. Cooling the sample back to 25 °C in static synthetic air (Spectrum c) leads to the reinstatement of the initial $Cu_2V_2O_7$ spectrum. Transitioning to the reactive regime, the introduction of a 10% SO_3/O_2/He mixture at 507 °C (Spectrum d) triggers a profound structural transformation, the $Cu_2V_2O_7$ phase dissociates completely into crystalline V_2O_5, as evidenced by the emergence of new bands at 991, 692, 525, 470, and 408 cm^{-1}, alongside traces of $(VO_x)_n$ species peaking at 1050 cm^{-1}, while the presumably formed copper oxide (CuO) remains Raman-silent. Finally, (Spectrum e) demonstrates that following an *ex situ* calcination at 700 °C for 4 hours in static air and subsequent cooling to 25 °C, the initial crystalline structure of the mixed oxides is fully reinstated, with restored peaks at 917, 850, 783, and 383 cm^{-1} attributed to β-$Cu_2V_2O_7$ presence, proving reversibility.

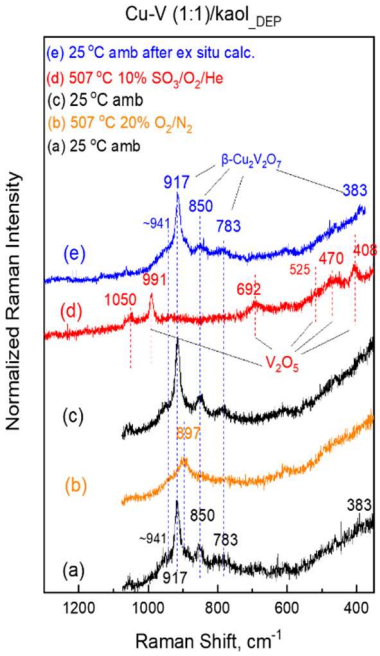


Figure 5. Sequential in situ Raman spectra of the Cu-V (1:1) catalyst.

The *in situ* Raman spectra of the freshly calcined Cu–V (1:1) catalyst evolve as follows: at 25 °C, the spectrum is dominated by the β- $Cu_2V_2O_7$ phase, during reaction in flowing SO_3/O_2/He at 507°C, the prominent features correspond to V_2O_5 and likely dispersed VO_x species. Additionally, two cooling protocols were examined: the previously detailed process and cooling the catalyst to 25 °C under the flow of N_2. The resulting spectrum for the latter scenario displays strong V_2O_5 and β- $Cu_2V_2O_7$ peaks, but virtually no sulphate bands. This indicates that sulphate formation solely occurs if the catalyst is cooled in a rich SO_3 environment, or that any transient sulphate intermediates rapidly decompose.

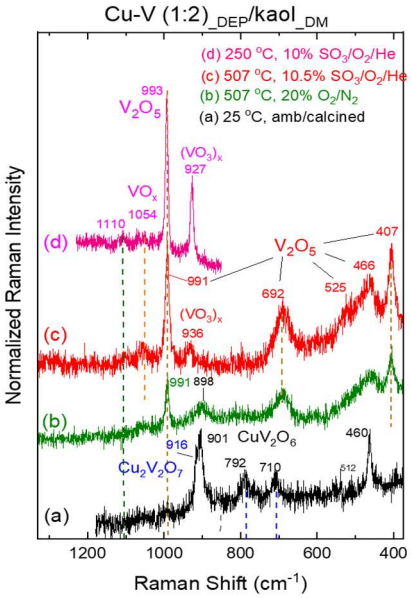


Figure 6. Sequential in situ Raman spectra of the Cu-V (1:2) catalyst.

Figure 2 portrays the *in situ* Raman spectra obtained for the Cu-V (1:2) catalyst under varying conditions. At ambient temperature (Spectrum a), the freshly calcined sample is dominated by the characteristic bands of the CuV_2O_6 phase at 901, 792, and 710 cm^{-1}, along with $Cu_2V_2O_7$. Upon heating to 507 °C under synthetic air (Spectrum b), the CuV_2O_6 framework collapses, undergoing a complete dissociation into crystalline V_2O_5 (evidenced by the emergence of bands at 991, 692, 525, 466 and 407 cm^{-1})[3] and Raman-silent CuO. The subsequent transition to reactive STS conditions at 507 °C (Spectrum c) under 10.5% SO_3/O_2/He, results into $Cu_2V_2O_7$ phase dissociation into V_2O_5 + 2CuO and a distinct new mode emerges at 936 cm^{-1}, assigned to polymeric vanadate species $(VO_3)_x$ (936 cm^{-1})[4] plus some traces of SO_4^{2-} - related species at 1110 cm^{-1}. Cooling the sample to 250 °C under the same reactive

flow (Spectrum d) results in notable band sharpening, highlighting prominent peaks for crystalline V_2O_5 (993 cm^{-1}), polymeric $(VO_3)_x$ (927 cm^{-1}), other VO_x species (1054 cm^{-1}) and traces of SO_4^{2-} - related species at 1110 cm^{-1}.

Conclusions

The *in situ* Raman spectroscopic study of Cu-V catalysts under STS conditions demonstrates that neither of the initial polyoxodivanadate precursors (β-$Cu_2V_2O_7$ and CuV_2O_6) survives at 507°C, as both undergo complete *in situ* dissociation into crystalline V_2O_5 and Raman-silent CuO. Consequently, their primary significance lies not in preserving a specific crystalline phase during operation, but in ensuring the optimal proximity and proportion of copper and vanadium oxide centers at adjacent active sites. Furthermore, the Raman spectra confirms that sulphate formation on the catalyst takes place when cooling under an SO_3 containing feed, or that a possibly formed intermediate sulphate species decomposes promptly when cooling under an inert N_2 atmosphere. Despite these profound reaction-induced structural transformations, the process is fully reversible, as an *ex situ* calcination at 700 °C completely reinstates the initial mixed-oxide crystalline phases.

Acknowledgements: This project has received funding from the European Union's European Innovation Council and SMEs Executive Agency (EISMEA) programme under grant agreement no 101115538.

References

[1] https://sulphurreal.eu/project-overview/
[2] H. Wang, M. Yang, M. Chao, J. Guo, Q. Gao, Y. Jiao, X. Tang and E. Liang, Negative thermal expansion property of β-$Cu_2V_2O_7$, *Solid State Ionics*, 343 (2019) 115086 , (https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115086).
[3] T. Kawada, T. Tajiri, H. Yamashita and M. Machida, Molten copper hexaoxodivanadate: an efficient catalyst for SO_3 decomposition in solar thermochemical water splitting cycles, Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 780-785. (https://doi.org/10.1039/c3cy00880k).
[4] S. Boghosian, Vibrational Modes and Structure of Vanadium(V) Complexes in M_2SO_4-V_2O_5 (M = K, Cs) Molten Salt Mixtures, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, 94, 3463–3469. (https://doi.org/10.1039/A807047D).

Photocatalytic decomposition of hydrous hydrazine: Experimental and CFD studies

Charalampos Christodoulou[1], Panayiota Adamou[1], Eleana Harkou[1], Alberto Villa[2], Nikolaos Dimitratos[3,4], George Manos[5], Achilleas Constantinou[1]*

[1] *Department of Chemical Engineering Cyprus University of Technology, 57 Corner of Athinon and Anexartisias, 3036 Limassol, Cyprus*

[2] *Dipartimento di Chimica, Universitá degli Studi di Milano, via Golgi, 20133 Milan, Italy*

[3] *Department of Industrial Chemistry "Toso Montanari", Alma Mater Studiorum University of Bologna, Viale Risorgimento 4, 40136 Bologna, Italy*

[4] *Center for Chemical Catalysis-C3, Alma Mater Studiorum University of Bologna, Viale Risorgimento 4, 40136 Bologna, Italy*

[5] *Department of Chemical Engineering, University College London, London WCIE 7JE, UK*

**Corresponding author: a.konstantinou@cut.ac.cy*

Keywords: *Hydrous hydrazine; photocatalysis; CFD*

Introduction

Over the past decades, substantial progress has been accomplished on photocatalytic H_2 generation especially through the water splitting reaction (Acar et al. 2014). Computational Fluid Dynamics (CFD) is able to capture irradiation profiles and consider the effect of radiation in the reaction rate to capture the decomposition of reactants/generation of products. Aim of this work is the experimental and theoretical study of the photocatalytic decomposition of hydrous hydrazine (HH). A 2-D-axisymmetric model was developed based on the photoreactor system to save computational resources, evaluating irradiation profiles and how HH is decomposed through time, giving good validation from the experimental data.

Materials and methods

Experimental tests were conducted in a batch photoreactor with the lamp immersed in the medium, using a 0.5 wt% Rh/TiO_2 photocatalyst. The effect of HH concentration and HH to photocatalyst ratio were examined.

For the simulation of the light intensity distribution inside the reactor, the Radiation Transfer Equation (RTE) was solved, based on the conservation principle applied to a ray along a path through a medium, expressed as (Barbosa et al. 2023):

$$\Omega \cdot \nabla I(\Omega) = \kappa I_b(T) - \beta I(\Omega) + \frac{\sigma_s}{4\pi}\int_{4\pi} I(\Omega')\varphi(\Omega', \Omega)d\Omega' \qquad (1)$$

where $I(\Omega)$ is the radiative intensity traveling in a given direction, Ω, κ is the absorption coefficient, $I_b(T)$ denotes the blackbody radiative intensity, β is the extinction coefficient ($\kappa + \sigma_s$), σ_s expresses the scattering coefficient and $\varphi(\Omega', \Omega)$ represents the scattering phase function, which gives the probability that a ray from the Ω' direction is scattered into the Ω direction.

Results and discussion.

The irradiation intensity profile is shown in Figure 1(a,b). A Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetic model was incorporated in the model integrating also the irradiation intensity factor on the reaction model, where a relatively good validation is observed (Figure 1c). The highest conversion (73.33%) was obtained from the conditions of 90.6 mM and substrate to photocatalyst ratio 25:1. However, it was observed that conversion began after 1h, which can be ascribed to a thermo-photocatalytic effect, where initially the thermal energy seems to override the photo-energy, observing near-zero photocatalytic activity.

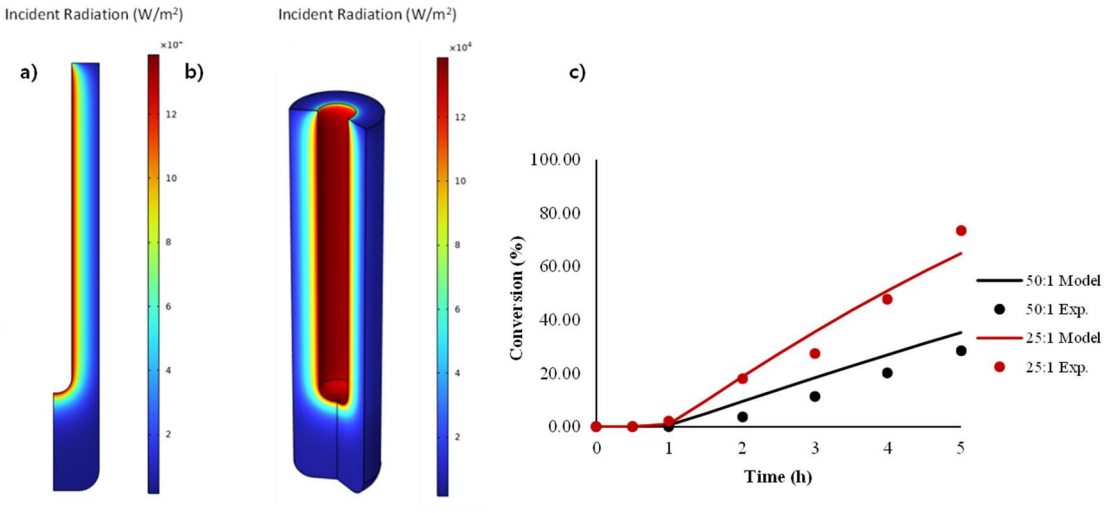


Figure 1. *Incident radiation profile: a) 2-D axisymmetric view, b) 3-D recovered side view and c) conversion of HH versus time at HH to photocatalyst ratios of 25:1 and 50:1.*

References

C. Acar, I. Dincer, and C. Zamfirescu, “A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production”, Int. J. Energy Res., vol. 38, no. 15, pp. 1903–1920, 2014, doi: 10.1002/er.3211.

I. S. O. Barbosa, R. J. Santos, M. M. Dias, J. L. Faria, and C. G. Silva, “Radiation Models for Computational Fluid Dynamics Simulations of Photocatalytic Reactors”, Chem. Eng. Technol., vol. 46, no. 6, pp. 1059–1077, 2023, doi: 10.1002/ceat.202200551.

Επίδραση της νανο-μορφολογίας του φορέα στις αναγωγικές και καταλυτικές ιδιότητες μικτών οξειδίων CoO_x/CeO_2

Α. Ορφανουδάκη*[1], Μ. Λυκάκη[1], A.K. Μπόνης [2], S. Saini[2], G. Dury[3], G.A. Mutch[3], E.I. Παπαιωάννου[3], Κ. Κούση[2] και Μ. Κονσολάκης[1]

[1]Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα.

[2]School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Surrey, Guildford, United Kingdom.

[3]Materials, Concepts & Reaction Engineering (MatCoRE) Group, School of Engineering, Newcastle University, United Kingdom.

Corresponding author email: aorfanoudaki@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *μικτά οξείδια; επίδραση μορφολογίας, οξείδωση CO; αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα*

Εισαγωγή

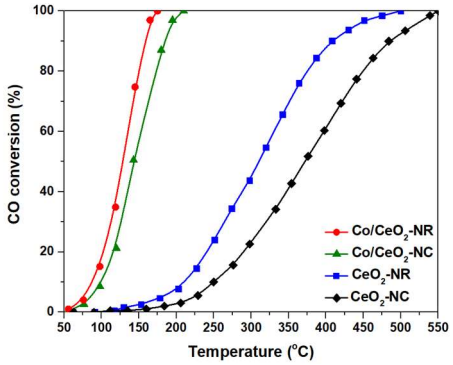
Η παγκόσμια βιομηχανική και αστική ανάπτυξη, σε συνδυασμό με τη συνεχιζόμενη χρήση ορυκτών καυσίμων, έχει οδηγήσει σε σημαντική περιβαλλοντική υποβάθμιση, με το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), ένα τοξικό προϊόν ατελούς καύσης, να αποτελεί σημαντικό ρύπο των αστικών κέντρων (He *et al.*, 2024). Στο πλαίσιο αυτό, η καταλυτική οξείδωση του CO μπορεί να αξιοποιηθεί τόσο ως αποτελεσματική στρατηγική μείωσης των εκπομπών όσο και ως αντίδραση μοντέλο για μελέτες δομής-δραστικότητας (Konsolakis, 2016). Μεταξύ των διαφόρων καταλυτών, το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών οξειδοαναγωγικών του ιδιοτήτων, οι οποίες πηγάζουν απ' την ιδιαίτερη ευκολία με την οποία το δημήτριο εναλλάσσεται μεταξύ των δύο οξειδωτικών του καταστάσεων (Ce^{3+}/Ce^{4+}) και της υψηλής του ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου. Ειδικότερα, η μορφολογία των νανοδομών CeO_2 επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την αναγωγική ικανότητα, την κινητικότητα οξυγόνου και τον σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου και δομικών ατελειών. Επιπλέον, η καταλυτική ενεργότητα μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά με την προσθήκη ενός μετάλλου, λόγω των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα. Ειδικότερα, η προσθήκη οξειδίου του κοβαλτίου (Co_3O_4) μπορεί να αυξήσει τη διαθεσιμότητα ενεργών ειδών οξυγόνου και να βελτιώσει τις οξειδοαναγωγικές διεργασίες στην επιφάνεια. Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν υποστρώματα δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας (νανοράβδοι-NR και νανοκύβοι-NC) μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, στα οποία πραγματοποιήθηκε προσθήκη Co_3O_4 μέσω της μεθόδου του υγρού εμποτισμού. Τόσο οι καθαροί φορείς όσο και τα μικτά οξείδια μελετήθηκαν ως προς την αντίδραση οξείδωσης του CO προκειμένου να ληφθεί γνώση επί της επίδρασης της μορφολογίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες και την καταλυτική συμπεριφορά των υλικών, με στόχο την εδραίωση αξιόπιστων σχέσεων δομής-δραστικότητας.

Υλικά και Μέθοδοι

Τα καθαρά υποστρώματα δημητρίας νανο-ραβδοειδούς (CeO_2-NR) και νανο-κυβικής (CeO_2-NC) μορφολογίας παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, ενώ οι καταλύτες μικτών οξειδίων Co/CeO_2-NX (X: R-ράβδοι, C-κύβοι) παρασκευάστηκαν μέσω της μεθόδου του υγρού εμποτισμού με φόρτιση σε Co ίση με 7.8 wt%. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών αποτιμήθηκαν μέσω συμπληρωματικών τεχνικών, όπως φυσιορόφηση N_2 στους -196 °C, XRD, SEM-EDS/TEM, H_2-TPR, XPS, Raman και TGA. Όλα τα δείγματα αξιολογήθηκαν καταλυτικά ως προς την αντίδραση οξείδωσης του CO (2000 ppm CO, 1 vol.% O_2, GHSV = 60,000 h^{-1}).

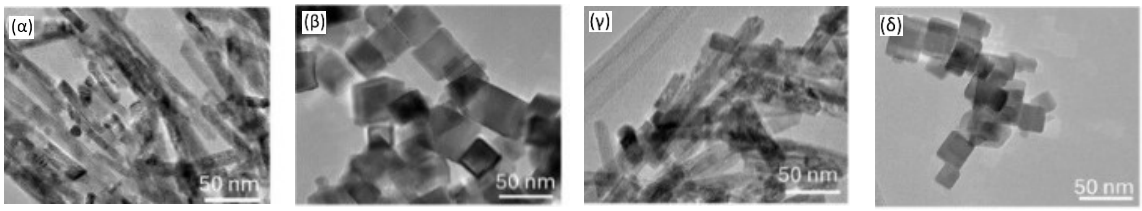
Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα CeO_2 και Co/CeO_2 διαφορετικής μορφολογίας. Λαμβάνοντας υπόψη τη θερμοκρασία ημίσειας μετατροπής (T_{50}), προκύπτει η εξής σειρά δραστικότητας: Co/CeO_2-NR (127 °C) < Co/CeO_2-NC (143 °C) < CeO_2-NR (310 °C) < CeO_2-NC (371 °C), επιβεβαιώνοντας ότι η προσθήκη του Co ενισχύει σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα. Ο καταλύτης Co/CeO_2-NR εμφανίζει τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, επιτυγχάνοντας πλήρη μετατροπή του CO στους 164 °C κι επιδεικνύοντας υψηλή ειδική ενεργότητα υπό διαφορικές συνθήκες (X_{CO} < 20%, T = 100 °C, GHSV = 60.000 h^{-1}), ήτοι 581 nmol g^{-1} s^{-1} έναντι 326 nmol g^{-1} s^{-1} του καταλύτη Co/CeO_2-NC.



Σχήμα 1. *Μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες CeO_2 και Co/CeO_2 διαφορετικής μορφολογίας (NR-ράβδοι, NC-κύβοι).*

Το Σχήμα 2 παρουσιάζει τις εικόνες HRTEM για τα δείγματα CeO_2 και Co/CeO_2 νανο-ραβδοειδούς και νανο-κυβικής μορφολογίας., επιβεβαιώνοντας ότι η προσθήκη του κοβαλτίου δεν επηρεάζει τη μορφολογία του εκάστοτε υποστρώματος.



Σχήμα 2. *Εικόνες HRTEM των δειγμάτων (α) CeO_2-NR, (β) CeO_2-NC, (γ) Co/CeO_2-NR και (δ) Co/CeO_2-NC.*

Η αναγωγική συμπεριφορά των καταλυτών μελετήθηκε μέσω θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής (H_2-TPR), γεγονός που επιβεβαίωσε την υψηλή αναγωγική ικανότητα και κινητικότητα οξυγόνου των νανο-ράβδων δημητρίας σε σχέση με τους νανο-κύβους. Επιπλέον, η προσθήκη του κοβαλτίου στο εκάστοτε υπόστρωμα βελτιώνει περαιτέρω την αναγωγική συμπεριφορά των υποστρωμάτων, λόγω των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα.

Συμπεράσματα

Νανο-ράβδοι και νανο-κύβοι δημητρίας παρασκευάστηκαν υδροθερμικά και χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς για την προσθήκη της φάσης του οξειδίου του κοβαλτίου μέσω υγρού εμποτισμού. Μεταξύ των καταλυτών, το δείγμα νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας (Co/CeO_2-NR) επέδειξε τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά ως προς την οξείδωση του CO, επιτυγχάνοντας πλήρη μετατροπή του CO στους 164 ^oC, γεγονός που οφείλεται στην υψηλή αναγωγική ικανότητα και κινητικότητα οξυγόνου των νανο-ράβδων δημητρίας σε συνδυασμό με την υψηλή διασπορά του κοβαλτίου και την αφθονία σε ενεργά κέντρα Co^{2+}.

Ευχαριστίες: Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (101099717) και το UKRI (10079292) στο πλαίσιο του έργου ECOLEFINS.

Αναφορές

J. He, X. Yang, Z. Zhu, X. Luo, C. e. Wu, Y. Cui, Q. Ge, J. Qiu, L. Xu and M. Chen, 2024. Enhanced low-temperature CO oxidation activity through crystal facet engineering of Pd/CeO_2 catalysts. Ceramics International, 50(19), 36363-36374.

M. Konsolakis, 2016. The role of Copper-Ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances. Applied Catalysis B: Environmental, 198, 49.

Methanol Production from Industrial Bio-CO_2 Off-Gases: Role of S- and N- Impurities Origin on $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Catalyst Performance

E. Paraschoudi [1,2], V. Koidi [1], A.A. Lappas[1] and E. Heracleous [1,2]

[1]Chemical Process & Energy Resources Institute (CPERI/CERTH), 57001 Thessaloniki, Greece

[2]School of Science & Technology, International Hellenic University, 57001 Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: eparaschoudi@certh.gr

keywords: *CO_2 Hydrogenation; Methanol Synthesis; Catalyst Deactivation; Off-Gases Impurities; Sulfur-Nitrogen- Poisoning.*

Introduction

The rising atmospheric CO_2 levels and the urgent need for their mitigation have led to growing interest in the development of Carbon Capture, Utilization, and Storage (CCUS) technologies. Among the various utilization pathways, the catalytic hydrogenation of CO_2 captured from industrial off-gases to methanol has received attention due to its environmental and energy conservation benefits. CO_2-derived methanol is currently produced using $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (CZA) catalysts due to their high activity and excellent thermal stability. However, untreated industrial flue gases inherently contain trace contaminants that may cause severe catalyst deactivation. In previous own work [1], the effect of common impurities found in steel-works off-gases on the performance of a commercial CZA catalyst was investigated. Herein, we focus on the poisoning effects of nitrogen (N) and sulfur (S) compounds in flue gases of bio-CO_2 origin. A key aspect of this study is the evaluation of impurities originating from chemically distinct sources, specifically NO_x, NH_3, C_6H_7N and H_2S, SO_2, $C_8H_{18}S$. To enable the systematic assessment of catalyst deactivation, an *ex-situ* accelerated poisoning approach was employed. By comparing the deactivation impact of N- and S-impurities from different sources (organic, inorganic, reductive – oxidic), this study provides a deeper understanding of how the chemical nature of the poison dictates Cu-based catalyst behavior under realistic industrial conditions.

Experimental

A commercial $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst was employed for all experimental evaluations. To simulate long-term industrial exposure within a practical laboratory timeframe, an accelerated *ex-situ* poisoning methodology was developed and tailored to the physical state of the contaminant source. The poisoning of the catalyst with gaseous compounds (NH_3, NO, SO_2, H_2S) was conducted in a Temperature-Programmed (TP) quartz fixed bed reactor unit. This sequence involved *in-situ* catalyst reduction at 250 °C in a continuous H_2 flow, followed by direct poisoning at 240 °C, and a passivation step at room temperature (RT) using an O_2/N_2 mixture. Conversely, the poisoning of the catalyst with liquid compounds, namely $C_6H_5NH_2$, $C_8H_{18}S$ was performed in a microactivity (MAT) unit in which the feedstock is injected with a special motor pump. For these tests, the catalyst was first *ex-situ* reduced and passivated at the TP unit, prior to undergoing the poisoning step at 240 °C. To assess dose-dependent deactivation, the S-based contaminants were evaluated at two distinct concentration levels. Following the reaction, preliminary structural and textural characterizations of the samples pre and post reaction were conducted using XRD and N_2 physisorption. The concentration of impurities on the samples was determined via ICP-MS and CHN elemental analysis. The catalytic performance of the poisoned catalyst samples in CO_2 hydrogenation was evaluated in a continuous high-pressure dual fixed-bed reactor unit under constant reaction conditions (240 °C, 80 bar, GHSV=8200 h^{-1}, molar feed ratio H_2/CO_2=3). The performance of the un-treated catalyst was also evaluated under the same conditions as benchmark. Liquid and gaseous products were analyzed by gas chromatography (Agilent GC7890) equipped with dual FID/TCD detectors.

Results and discussion

The catalytic performance in the methanol synthesis reaction was evaluated as a function of time-on-stream. In all experiments, the reaction C-based products consisted exclusively of CH_3OH and CO. As shown in Figure 1, inorganic N-impurities induced a moderate decrease in CO_2 conversion, while the organic N-source (C_6H_7N) caused a more pronounced 28% initial drop. However, the conversion over the N-poisoned catalysts gradually recovered during time-on-stream operation, indicating the desorption of the N-species. This reversible deactivation mechanism was definitively verified by post-reaction elemental analysis, which showed that residual N-concentrations on the catalyst surface had decreased to near zero (Table 1). Additional temperature-programmed studies also confirmed the removal of the N-contaminants (especially the inorganic ones) from the surface during the catalyst pre-reduction step.

In contrast, sulfur contaminants exhibited a strong, irreversible chemical affinity for the active sites. The resulting catalytic deactivation was both source- and dose-dependent: initial CO_2 conversion decreased by 45% for SO_2, 34% for $C_8H_{18}S$, and 12% for H_2S. Furthermore, exposure to higher sulfur concentrations led to complete catalytic deactivation. The irreversible nature of this poisoning was confirmed by post-reaction analysis, as the used catalysts retained sulfur concentrations nearly identical to their initial pre-reaction values. These findings show that N- acts as a weak, reversible site-blocker, whereas S- causes severe, permanent degradation of the CZA catalyst [2]. Further characterization of the poisoned samples before and after reaction are on-going to determine the exact mechanisms of catalyst deactivation.

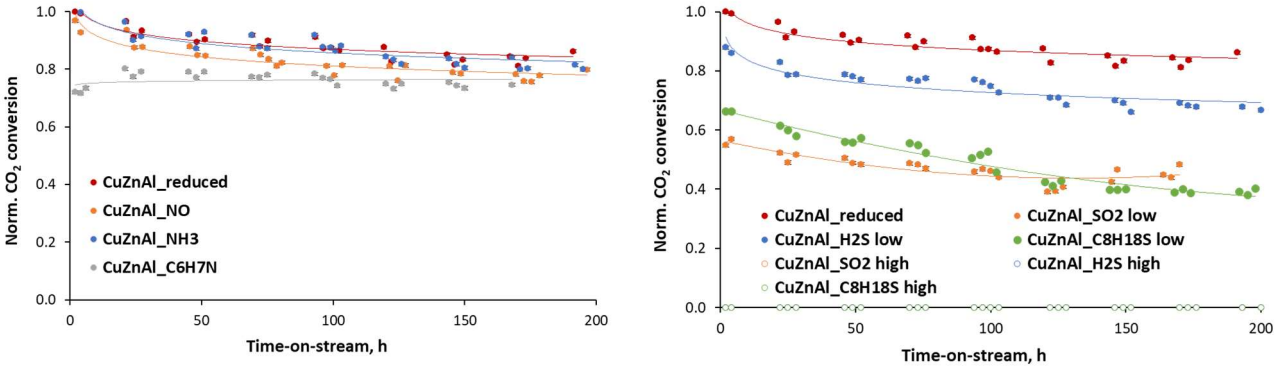


Figure 1. *Normalized CO_2 conversion of the catalyst poisoned by different N-sources (left) and by different S-sources at two distinct concentrations per source (right)*

Table 1. *Comparison of Impurity Content on the Catalyst Before and After Reaction*

CZA-NH_3		**CZA-NO**		**CZA-C_6H_7N**		**CZA-H_2S-low** **CZA-H_2S-high**		**CZA-SO_2-low** **CZA-SO_2-high**		**CZA-$C_8H_{18}S$-low** **CZA-$C_8H_{18}S$-high**	
Before	*After*	*Before*	*After*	*Before*	*After*	*Before*	*After*	*Before*	*After*	*Before*	*After*
1.03	0.01	0.31	0.00	0.51	0.03	0.56 21.2	0.69 N/M	0.80 1.10	0.85 N/M	1.24 1.96	1.02 N/M

Conclusions

This study shows that the source of industrial contaminants strongly influences the deactivation mechanism during hydrogenation of CO_2 from off-gases to methanol. The findings indicate that N-containing species interact weakly and largely reversibly with the CZA catalyst, causing only moderate losses in performance. In contrast, S-containing species exhibit a strong and irreversible affinity for the active Cu sites, leading to severe deactivation, especially at elevated concentrations.

Acknowledgements: This research has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under grant agreement n.101136080.

References

[1] Heracleous, E. *et al.*, 2022. Valorization of steel-work off-gases: Influence of impurities on the performance of Cu-based methanol synthesis catalyst, *Chem. Eng. J*, 444,136571.

[2] Tian, Y. *et al.*, 2025. Utilization of steelwork off-gases through methanol synthesis: Sulfur-induced dynamic migration of ZnO_x over industrial $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst and the poisoning mechanism, *J. Environ. Sci*, 158, pp. 659–673.

Effect of alkali metal doping on Mn_2O_3 catalyst for methanol oxidation

P. Dimitropoulos[1,2] and T. Ioannides[1]

[1]Foundation for Research and Technology-Hellas, Institute of Chemical Engineering Sciences (FORTH/ICE-HT), Patras, Greece

[2]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece

Corresponding author email: theo@iecht.forth.gr

keywords: *Methanol; oxidation; Mn_2O_3; methyl formate; alkali doping.*

Introduction

Mn_2O_3 is a transition metal oxide that is regarded as a total oxidation catalyst with potential applications in CO and VOC total oxidation [1–3]. However, , methyl formate (MF), a partial oxidation product, was observed as the main product throughout a narrow temperature window and p=1 bar during methanol oxidation over Mn_2O_3. MF is currently industrially produced mainly via the carbonylation of methanol. This process has numerous disadvantages, requiring high pressure (45 bar at 80°C) to achieve 30% single pass methanol conversion to MF [4]. In this study, a novel approach to methyl formate production is presented, using Mn_2O_3 as a catalyst. Furthermore, Mn_2O_3 was doped with a series of alkali metals that improved its total oxidation ability. Among them, Cs had the largest effect, improving drastically the rate to CO_2 production and showing no partial oxidation products at all.

Materials and methods

Pure Mn_2O_3 and Mn_2O_3 doped with 2 at.% K, Na and Cs were prepared via the citrate complexation method using manganese nitrate tetrahydrate as the precursor and the corresponding nitrate salt of the alkali metals. All catalysts were characterized via N_2-physisorption, XRD, MeOH-TPD/TPSR and XPS methods. Their catalytic activity was evaluated in a lab scale quartz glass fixed-bed reactor.

Results and discussion

As shown in Table 1, all prepared catalysts are mesoporous materials with specific surface areas (SSA) in the range 13-29 $m^2\ g^{-1}$. The addition of the alkali metals decreased the SSA of the pure Mn_2O_3 oxide, with Cs-doped Mn_2O_3 exhibiting the lowest SSA and pore volume.

Table 1. *Structural properties of Mn_2O_3 catalysts.*

Sample	Crystallite size from XRD (nm)	SSA ($m^2\ g^{-1}$)	Total pore volume ($cm^3\ g^{-1}$)
Mn_2O_3-Na	43	21.7	0.190
Mn_2O_3-K	40	25.0	0.168
Mn_2O_3-Cs	61	13.0	0.041
Mn_2O_3	35	28.5	0.145

The catalytic activity tests under a 60 cm^3/min stream of 13% O_2 and 0.25%MeOH are shown in Figure 1. The pure Mn_2O_3 catalyst achieved up to 43% methanol conversion to methyl formate (MF) at a selectivity of 80% at 170°C. As the temperature rises methyl formate production decreases and CO_2 becomes the dominant oxidation product with complete oxidation to CO_2 being achieved at 220°C. In contrast, the alkali doped catalysts do not achieve more than 11% conversion to MF and CO_2 formation starts at lower temperatures. The temperature required for 100% conversion to CO_2 is drastically decreased, with Mn_2O_3-Cs achieving complete oxidation of methanol at 160°C.

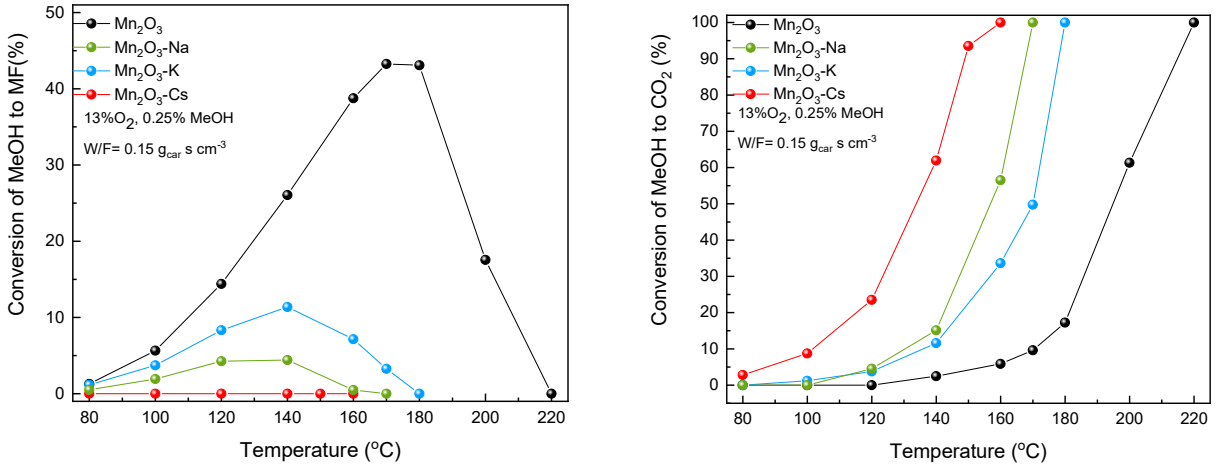


Figure 1. *Conversion of MeOH to MF (a) and CO_2 (b) vs Temperature*

The pure Mn_2O_3 catalyst achieved better single pass methyl formate yield (43%), at least on a lab scale, compared to the established industrial process for methyl formate production (≈30%). Adding alkali metals improved the oxidation activity and favored CO_2 production over MF though.

Conclusions

Methyl formate (MF) production from methanol with Mn_2O_3 as a catalyst is a promising alternative to the established industrial process which is realized at very high pressure (45 bar). This novel approach produced higher MF yield, at higher temperature but more importantly at atmospheric pressure.

Adding alkali metals to the catalyst increased its oxidation activity, favoring, however, CO_2 formation over MF. Mn_2O_3-Cs showed some promising results as a total oxidation catalyst, achieving complete methanol oxidation at 160°C, 60°C lower than the pure oxide. Among alkali metals, Cs seems to be the most effective dopant to increase the activity of the catalyst for total oxidation.

Acknowledgements: This study was supported by the Hellenic Foundation for Research and Innovation (H.F.R.I) during the "5th Call for H.F.R.I. Scholarships to PhD Candidates". Project number: 20672.

References

[1] P. Wu, X. Jin, Y. Qiu, D. Ye, Recent Progress of Thermocatalytic and Photo/Thermocatalytic Oxidation for VOCs Purification over Manganese-based Oxide Catalysts, Environ. Sci. Technol. 55 (2021) 4268–4286. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08179.

[2] X. Zhang, H. Li, F. Hou, Y. Yang, H. Dong, N. Liu, Y. Wang, L. Cui, Synthesis of highly efficient Mn 2 O 3 catalysts for CO oxidation derived from Mn-MIL-100, Appl. Surf. Sci. 411 (2017) 27–33. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.179.

[3] K. Ramesh, L. Chen, F. Chen, Y. Liu, Z. Wang, Y.-F. Han, Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn2O3 and MnO2 catalysts, Catal. Today 131 (2008) 477–482. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.061.

[4] D. Kaiser, L. Beckmann, J. Walter, M. Bertau, Conversion of Green Methanol to Methyl Formate, Catalysts 11 (2021) 869. https://doi.org/10.3390/catal11070869.

Ανάπτυξη περοβσκιτών K/$LaFeO_3$ για την απευθείας υδρογόνωση του CO_2 προς C_2-$C_4^=$

Ε. Μαντέλα[1,2], Λ. Ζουρίδη[3], Β. Μπίνας[3,4], Μ. Κονσολάκης[5] και Γ.Ε. Μαρνέλλος[2,6]

[1]Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[3]Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Ελλάδα

[4]Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[5]Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

[6]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: mailto:gmarnellos@cheng.auth.gr

Λέξεις κλειδιά: *υδρογόνωση του CO_2, ελαφρές ολεφίνες, περοβσκίτες $LaFeO_3$, προώθηση με K*

Εισαγωγή

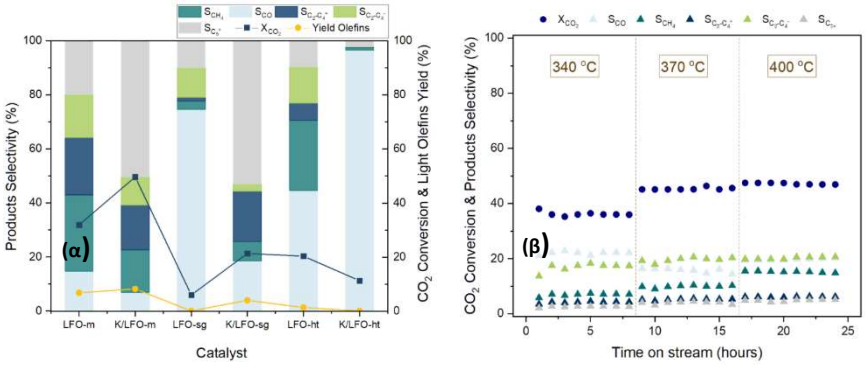
Η ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανικής δραστηριότητας και η εκτεταμένη χρήση ορυκτών καυσίμων τις τελευταίες δεκαετίες έχουν οδηγήσει σε σημαντική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με αέρια του θερμοκηπίου. Συνεπώς, η ανάγκη για μείωση των εκπομπών και ταυτόχρονα για βιώσιμη παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων έχει στρέψει το επιστημονικό ενδιαφέρον σε τεχνολογίες αξιοποίησης του CO_2 ως πρώτης ύλης. Γι' αυτό το σκοπό, η θερμοκαταλυτική υδρογόνωση του CO_2 αποτελεί μία από τις πλέον ελπιδοφόρες στρατηγικές, καθώς επιτρέπει τη μετατροπή του σε χρήσιμους υδρογονάνθρακες μέσω κατάλληλα σχεδιασμένων καταλυτικών συστημάτων. Στο πλαίσιο αυτό, η τροποποιημένη διεργασία Fischer-Tropsch συνδυάζει την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) με επακόλουθη σύνθεση υδρογονανθράκων, καθιστώντας δυνατή την παραγωγή ελαφρών ολεφινών (C_2-$C_4^=$), οι οποίες αποτελούν βασικές δομικές πρώτες ύλες της πετροχημικής βιομηχανίας. Οι καταλύτες με βάση τον σίδηρο παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την αντίδραση αυτή, λόγω του χαμηλού κόστους και της ικανότητάς τους να μετασχηματίζονται σε πολλαπλές ενεργές φάσεις, όπως οξείδια και καρβίδια του σιδήρου, υπό συνθήκες αντίδρασης. Παράλληλα, οι περοβσκίτες τύπου $LaFeO_3$ προσφέρουν επιπλέον δυνατότητες ρύθμισης της καταλυτικής συμπεριφοράς μέσω ελεγχόμενης δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου και τροποποίησης της ηλεκτρονικής δομής του Fe (Ma et. al, 2023). Στην παρούσα εργασία, αναπτύχθηκαν περοβσκίτες $LaFeO_3$ μέσω διαφορετικών μεθόδων παρασκευής και στη συνέχεια ενισχύθηκαν με προσθήκη K, με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης της μεθόδου σύνθεσης και της αλκαλικής προώθησης στη δομή και στην απόδοση υδρογόνωσης του CO_2 προς ελαφρές ολεφίνες.

Υλικά και Μέθοδοι

Οι περοβσκίτες $LaFeO_3$ (LFO) συντέθηκαν μέσω τριών διαφορετικών μεθόδων παρασκευής, συγκεκριμένα υδροθερμικής (ht), sol-gel (sg) και μηχανοχημικής (m), με στόχο τη διαμόρφωση της μορφολογίας και των ατελειών στην δομή του υλικού. Τα αντίστοιχα ενισχυμένα δείγματα (K/LFO) παρασκευάστηκαν με ονομαστικό λόγο K:Fe = 1.7, είτε μέσω εμποτισμού είτε με επιτόπου προσθήκη κατά το στάδιο της σύνθεσης. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν εκτενώς ως προς τη δομή και τη σύστασή τους, χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως XRD, Raman, FTIR, SEM, XPS, προκειμένου να διερευνηθούν η κρυσταλλική φάση, η επιφανειακή χημεία και η κατανομή των οξειδωτικών βαθμίδων του σιδήρου. Τέλος, τα δείγματα, κατόπιν προεπεξεργασίας υπό ροή 20%CO/He για 6 h, αξιολογήθηκαν καταλυτικά ως προς την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 προς ελαφριές ολεφίνες (WHSV = 6 $L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, H_2:CO_2 = 3, P = 20 bar).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) επιβεβαίωσε τον σχηματισμό της ορθορομβικής δομής περοβσκίτη $LaFeO_3$ σε όλα τα μη προωθημένα δείγματα, με διαφοροποιήσεις στη καθαρότητα των φάσεων ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης. Ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μηχανοχημική μέθοδο παρουσίασε εντονότερα χαρακτηριστικά δευτερογενών φάσεων και ενδείξεις δομικών ατελειών, υποδηλώνοντας ευρύτερες πλεγματικές ατέλειες. Επιπλέον, η φασματοσκοπική ανάλυση (Raman, XPS) κατέδειξε αυξημένη παρουσία κενών θέσεων οξυγόνου και μεγαλύτερη ευελιξία στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Fe^{2+}/Fe^{3+} για το δείγμα LFO-m, συγκριτικά με τα αντίστοιχα δείγματα που παρασκευάσθηκαν μέσω της υδροθερμικής και sol-gel μεθόδων. Η προσθήκη καλίου οδήγησε σε σημαντική αναδιάρθρωση της επιφανειακής σύστασης, με εμφάνιση φάσεων Fe_3O_4 και καρβιδίων σιδήρου (FeC_x) μετά από την προεπεξεργασία και την έκθεση



τους σε περιβάλλον αντίδρασης, γεγονός που σχετίζεται με τη δημιουργία ενεργών θέσεων για την αντίδραση μέσω της τροποποιημένης Fischer-Tropsch σύνθεσης. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1(α), τα πειράματα καταλυτικής αξιολόγησης κατέδειξαν την σαφή εξάρτηση της απόδοσης από τη μέθοδο παρασκευής και την αλκαλική προώθηση. Μεταξύ των μη προωθημένων καταλυτών, ο LFO-m παρουσίασε τη μεγαλύτερη μετατροπή CO_2, γεγονός που αποδίδεται στην αυξημένη αναγωγισιμότητα και στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ενεργών επιφανειακών ειδών. Η προώθηση με K ενίσχυσε σημαντικά τη δραστικότητα και μετέβαλε την κατανομή των προϊόντων.

Σχήμα 1. (α) Καταλυτική ενεργότητα των δειγμάτων LFO και K/LFO κατά την υδρογόνωση του CO_2 και (β) Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας για τον καταλύτη K/LFO-m

Αντίστοιχα, ο καταλύτης K/LFO-m εμφάνισε την υψηλότερη μετατροπή CO_2 (~50%) και εκλεκτικότητα προς ελαφρές ολεφίνες (~17%) στους 340°C και 20 bar, υπερέχοντας έναντι των άλλων συστημάτων. Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά αποδίδεται στη συνδυαστική δράση των κενών οξυγόνου, της σταθεροποίησης των αναγώγιμων ειδών Fe, της αυξημένης επιφανειακής συγκέντρωσης καλίου και του σχηματισμού καρβιδίων σιδήρου, τα οποία διευκολύνουν την ενεργοποίηση του CO_2 και τον σχηματισμό δεσμών C-C (Prasad et al.). Στο Σχήμα 1(β**)** φαίνεται ότι η μετατροπή του CO_2 αυξάνεται με αύξησή της θερμοκρασίας, ενώ η εκλεκτικότητα προς C_2-$C_4^=$σταθεροποιείται άνω των 370 °C, με παράλληλη μείωση του σχηματισμού των παραφινών.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης και της αλκαλικής προώθησης με κάλιο στη δομή και στην καταλυτική απόδοση περοβσκίτων $LaFeO_3$ κατά την υδρογόνωση του CO_2 προς ελαφρές ολεφίνες. Η μηχανοχημική μέθοδος οδήγησε σε υλικά με αυξημένες δομικές ατέλειες και επιθυμητές οξειδωτικές καταστάσεις σιδήρου, γεγονός που ευνόησε τη δημιουργία ενεργών φάσεων υπό συνθήκες αντίδρασης. Στη συνέχεια, η προώθηση με κάλιο προκάλεσε σημαντική αναδιάρθρωση της επιφάνειας του καταλύτη και διευκόλυνε τον σχηματισμό αγώγιμων ειδών Fe και καρβιδίων σιδήρου, τα

οποία έχουν προταθεί ως ενεργές φάσεις της αντίδρασης. Ο καταλύτης K/LFO-m παρουσίασε την καλύτερη ισορροπία δραστικότητας και εκλεκτικότητας, επιτυγχάνοντας υψηλή μετατροπή CO_2 και απόδοση σε ελαφρές ολεφίνες ίση με 8.5%. Συνολικά, τα αποτελέσματα αναδεικνύουν τον κρίσιμο ρόλο της μεθόδου σύνθεσης και της αλκαλικής προώθησης στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 προς ελαφρές ολεφίνες.

Ευχαριστίες: Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (101099717) και το UKRI (10079292) στο πλαίσιο του έργου ECOLEFINS.

Αναφορές

Ma, L., Song, W., Xing, Y., Wang, K., Gao, X., Ma, Q., Zhang, J., Ma, J. and Guo, Q., 2023. Gd doped $LaFeCuO_3$ perovskites for enhanced olefin selectivity in CO_2 hydrogenation. New J. Chem., 48, 1596-1606.

Sai Prasad, P.S., Bae, J.W., Jun, K.W. and Lee, K.W., 2008. Fischer-Tropsch synthesis by carbon dioxide hydrogenation on Fe-based catalysts. Catal. Surv. Asia, 12, 170-183.

First-principles study of the effect of doping on hydrogen intercalation in WO_3

Nikolaos – Effraim Papamatthaiakis and Giannis Mpourmpakis

School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece

Corresponding author email: npapamatthaiakis@chemeng.ntua.gr

Keywords: *computational catalysis, density functional theory, hydrogen interaction, electrocatalysis, metal oxides.*

Introduction

Transition metal oxides are widely used as catalysts for various reactions.[1] Specifically, tungsten trioxide (WO_3) is extensively studied for its catalytic activity in the production of molecular hydrogen from water, as it is a relatively inexpensive material with highly tunable structural and electronic properties.[2] Under the application of external potential (electrochemical reaction), Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) is observed, where a proton binds a bridging oxygen and the electron of the hydrogen atom is transferred to a neighboring tungsten atom.[2] This reaction, which takes place inside the WO_3 bulk, affects the structure and electronic configuration of the material, drastically modifying its properties as well as its catalytic activity.[3] In this project,[4] the effect of heterometal doping (i.e., replacing W atoms with vanadium, molybdenum, or niobium atoms) is studied using computational chemistry techniques.

Materials and methods

Our analysis was performed using first-principles calculations, specifically Density Functional Theory (DFT). The open-source CP2K software[5] was used for geometry optimization and determining their ground state energy. The Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation functional[6] was used to describe electron exchange and correlation effects. Long-range dispersion interactions were accounted for with Grimme's D3 correction.[7] Triple-z valence polarized (TZVP) basis functions were applied to oxygen and hydrogen atoms, while double-z valence polarized (DZVP) basis functions were used for tungsten, niobium, vanadium, and molybdenum.[8] Core electrons were treated with Goedecker–Teter–Hütter (GTH) pseudopotentials.[9] The structures were initially constructed using the atomic simulation environment (ase) library.[10] The initial structure generated and optimized was a supercell of a pristine monoclinic WO_3 consisting of 64 W and 192 O atoms respectively. Using this structure as reference, all other structures were produced, replacing two specific W atoms with V, Mo, or Nb to reflect the experimental doping stoichiometry. The two dopant atoms could be either adjacent (separated by a single oxygen atom) or far apart.

Additionally, beginning from the doped structures, new ones were produced featuring a) the addition of a single hydrogen H bound to an O atom next to the dopant atoms, b) the removal of an O atom next to the dopant atoms creating an oxygen vacancy, c) an oxygen vacancy alongside the addition of an H atom to an O atom adjacent to the vacancy and d) an oxygen vacancy alongside the addition of H between the metal atoms (at the oxygen vacancy site). From these structures, the hydrogen/proton binding energies (HBE) were extracted using the equation

$HBE = E_{S,H} - E_S - \frac{1}{2}E_{H_2}$, where:

$E_{S,H}$ is the energy of the oxide structure with H, E_S is the energy of the oxide structure without H and E_{H_2} is the energy of the molecular H_2. Also, the oxygen vacancy formation energies (OVFE) were calculated using the equation

$OVFE = E_{S,VAC} - E_S + E_{H_2O} - E_{H_2}$, where:

$E_{S,VAC}$ is the energy of the oxide structure with an oxygen vacancy, E_{H_2O} is the energy of molecular water.

Results and discussion

Our DFT calculations showed that the lattice of the supercells is negligibly altered through heteroatom doping, oxygen vacancy formation and/or hydrogen uptake. Importantly, linear energy trends were revealed which are summarized in Figure 1.

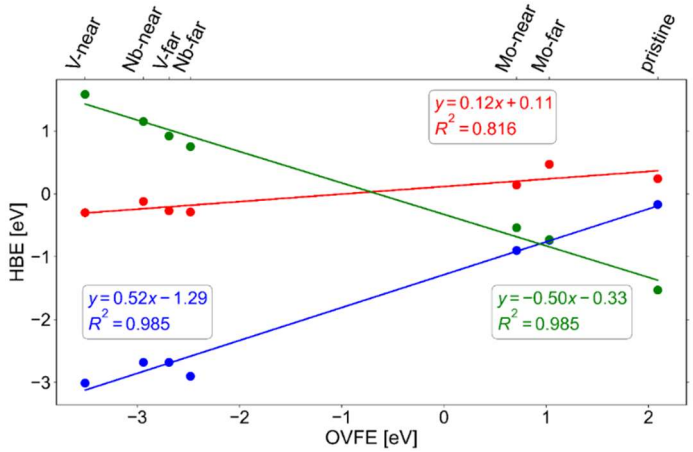


Figure 1. *H binding energy (HBE) as a function of O vacancy formation energy (OVFE) for different local environments: H addition without an O vacancy (blue), addition of H bound to an O atom with a neighboring O vacancy (red), and H addition at the O vacancy site, i.e., between the two metal atoms (green).*

In Figure 1 we notice that HBE is linearly proportional to the OVFE for the structures without an oxygen vacancy (blue points), but inversely proportional for the structures containing an oxygen vacancy and the hydrogen located between the two metal atoms (green points). Regarding the binding of H to an O atom adjacent to the oxygen vacancy (red points), this is almost thermoneutral for all systems. Furthermore, the distinction between structures with isovalent dopant (Mo) and the pristine versus structures with aliovalent dopants (V and Nb) is evident. Isovalent-doped and pristine structures have positive OVFE in contrast to aliovalent-doped structures. This is expected, as the oxidation state of V and Nb within the structure is forced to be higher than desired (+6 instead of +5); therefore, an oxygen vacancy reduces the desired oxidation state (+5). However, Mo and W have the most favorable oxidation state (+5), hence they are reduced to an unfavorable state with O vacancy. Experiments performed by our collaborators' labs showed a shift to more negative potentials (lower HBE) for aliovalent-doped structures and a shift to more positive potentials (higher HBE) in Mo-doped compared to the pristine structure in agreement with DFT calculations.[4]

Conclusions

From our study,[4] it becomes clear that doping WO_3 drastically affects the HBEs within the structure, and in general the thermodynamics of PCET. This indicates that both the material's properties, and consequently its catalytic activity towards molecular hydrogen generation, are drastically modified. Another significant

finding of this research is the demonstration of a linear correlation between HBE and OVFE for each structural case.

Acknowledgements: This material is based upon work supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences under award number DE-SC0023465. This work was supported by computational time granted from the National Infrastructures for Research and Technology S.A. (GRNET S.A.) in the National HPC facility – ARIS – under project ID pr017025. We acknowledge, also, the EuroHPC Joint Undertaking for awarding this project access to the EuroHPC supercomputer LUMI, hosted by CSC (Finland) and the LUMI consortium under project 465001836.

References

[1] S. Dey, G. C. Dhal, D. Mohan, R. Prasad, *Advanced Composites and Hybrid Materials* **2019**, *2*, 626–656.

[2] E. V. Miu, G. Mpourmpakis, J. R. McKone, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 44658–44670.

[3] M. A. Spencer, N. P. Holzapfel, K. E. You, G. Mpourmpakis, V. Augustyn, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 5385–5402.

[4] N. P. Holzapfel, N. E. Papamatthaiakis, J. R. Paudel, G. Mpourmpakis, E. J. Crumlin, V. Augustyn, *Chem Sci* **2026**, *17*, 4548–4561.

[5] T. D. Kühne, et. al., *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*.

[6] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865–3868.

[7] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.

[8] J. VandeVondele, J. Hutter, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*.

[9] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Physical Review B* **1996**, *54*, 1703–1710.

[10] A. Hjorth Larsen, et. al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **2017**, *29*.

Maximizing atomic efficiency for low loading Ru/TiO_2 Catalysts for CO_2 Hydrogenation

A. K. Bikogiannakis[1], C. Drivas[2,3], A. Lymperi[1], M.A. Isaacs[4,5], A. Katsaounis[1], M.J. Taylor[6] and G. Kyriakou[1]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece

[2]School of Chemistry, Cardiff University, Cardiff, United Kingdom

[3]Science and Technology Facilities Council, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, United Kingdom

[4]Department of Chemistry, University College London, London, United Kingdom

[5]Science and Technology Facilities Council, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, United Kingdom

[6]School of Engineering and Technology, University of Hull, Hull, United Kingdom

Corresponding author email: kyriakg@upatras.gr

keywords: *CO_2 hydrogenation; Ru/TiO_2 catalysts; defect engineering; single-atom catalysis; structure-activity relationship.*

Introduction

With atmospheric CO_2 concentrations continuously rising since the industrial revolution, even though measures have been taken to avoid further increase, it is evident alternate strategies are needed to combat this rise. In this context, CO_2 capture, storage and further conversion to value added fuels and chemicals offers a promising route of mitigating carbon dioxide emissions. CO_2 hydrogenation at atmospheric pressure promotes the transformation of one of the main greenhouse gases (CO_2) to a promising next generation fuel, in methane (CH_4), or to a platform chemical in carbon monoxide, CO, which can be used as feedstock for further catalytic conversions such as Fischer-Tropsch synthesis[1].

Catalyst design and engineering play a vital role in the activity and selectivity of a given catalyst. For instance, accurate active metal and support selection can strongly enhance performance. Moreover, tuning the deposition of the active metal on the support phase down to the atomic scale can impact catalytic performance, maximizing atom efficiency, though the thermal stability of these sites remains poor and their exclusive formation often requires complex and costly methods[2].

In heterogeneous catalysts prepared by conventional wet-chemical routes, the formation of a single, uniform type of active site is highly unlikely. Instead, a distribution of metal species, ranging from atomically dispersed sites to subnanometric clusters and nanoparticles, typically coexists and dynamically evolves under reaction conditions. While single-atom catalysts have attracted considerable attention due to their maximized atom efficiency and unique electronic structure[3], extremely low metal loadings result in limited overall conversion. Therefore, understanding how the coexistence and relative proportion of isolated atoms and nanoparticles influence activity and selectivity is of greater practical relevance than targeting strict structural uniformity[4]. In this context, Ru/TiO_2 provides an ideal model system to investigate how defect engineering can modulate this distribution of active species and its catalytic consequences in CO_2 hydrogenation.

Therefore, in this work we prepared Ru/TiO_2 catalysts with various Ru loadings and supported on pristine and defect engineered TiO_2 (TiO_2-T), applying defect engineering as a strategy for anchoring single atoms. The results show that enhanced catalytic activity arises from the coexistence of these species rather than structural uniformity, guiding catalyst design for CO_2 hydrogenation pathways.

Materials and methods

Catalysts were prepared by a simple wet impregnation method using Ruthenium nitrosyl nitrate as a precursor for Ru deposition on the catalyst. Catalysts were characterized through XRD, BET, SEM-EDX, XPS, STEM-EDS and XANES-EXAFS. Catalytic screening was performed in a quartz fixed bed reactor with 80 mg of catalyst under a 1% CO_2 and 1% H_2, balance He flow, with the effluent flow analyzed with IR and GC analyzers.

Results and discussion

Catalytic screening was performed to the catalysts to compare their behavior for the CO_2 hydrogenation reaction. Decreasing Ru loading led to a decrease in CH_4 selectivity over the studied temperature range due to decreasing Ru particle size, evidenced by TEM-STEM, until no CH_4 production was noted for the 0.2 wt.% Ru/TiO_2 catalyst. Interestingly, while low metal loading typically means more effective utilization of active metal sites, this was not evidenced in the results of this work for the pristine TiO_2 support, as the specific reaction rate for the low loading catalyst was the smallest. Specifically, even in literature work on the CO_2 hydrogenation system, the specific rate of the reaction passes through a maximum with increasing loading, contrary to other reactions where the specific rate is maximized at atomic dispersion of the active metal.

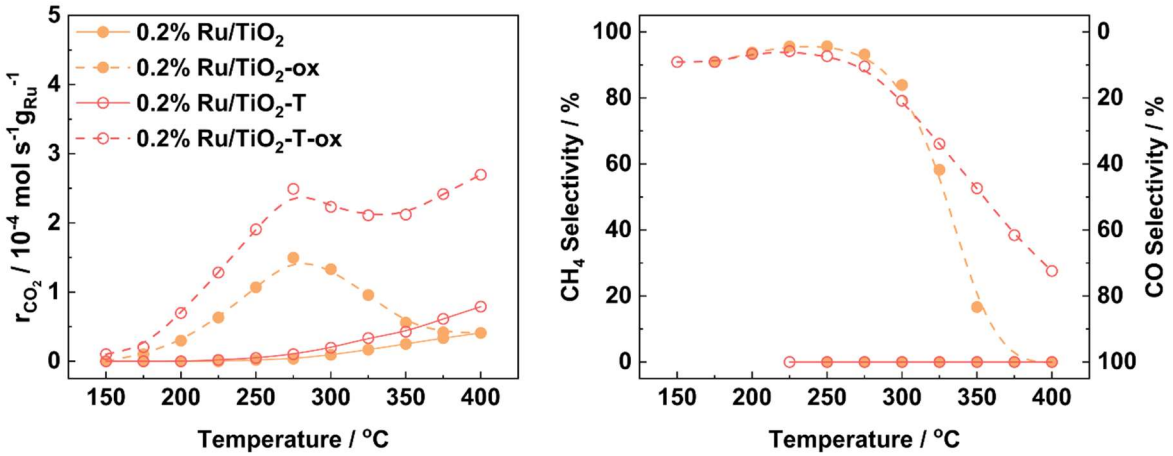


Figure 1. *Light-off catalytic tests for the low Ru loading catalysts studied showing the effect of defect engineering and catalyst pretreatment. Left: CO_2 conversion and right: CH_4 and CO selectivity.*

Oxidative pretreatment of the catalyst before the catalytic experiment led to an increase in activity (Figure 1 (left)) and an activation of the methanation pathway, hence the increase in CH_4 selectivity for the -ox catalysts in Figure 1 (right). However, on-stream, the catalyst supported on pristine TiO_2 returns to the pre-oxidized behavior, due to reduction of the catalyst. For the catalyst supported on the defect-engineered TiO_2 support, this behavior is not noted, meaning the defect inducing treatment led to a change in the relative environment of Ru deposited on the TiO_2 facets.

A combination of EXAFS and STEM methods were applied to investigate the catalysts, indicating the existence of atomically dispersed Ru species in the 0.2 and 1.0 wt.% Ru catalysts, with the 1.0 wt.% Ru catalysts offering a reasonable balance between these atomically dispersed species and the nanoparticles that are also found on the TiO_2 support. However, the catalytic experiments indicate that precise control of defect engineering treatment on the support and catalyst pretreatment prior to the reaction can maximize the atomic efficiency of the low loading catalysts, increasing the specific activity above the higher loading counterparts.

Conclusions

Increasing Ru loading on the TiO_2 supports led to gradual transition from atomically dispersed species to metallic nanoparticles, increasing the selectivity towards CH_4 production. Catalysts with a higher proportion of isolated Ru species display partial deactivation at elevated temperatures, an effect that is not noted significantly for the defect engineered support, supporting the claim that defect engineering can stabilize single atom sites. A controlled balance between highly dispersed species, metallic nanoparticles and catalyst pretreatment is necessary to maximize catalytic efficiency.

Acknowledgements: A.K.B and A.L. were financially supported by the "Andreas Mentzelopoulos foundation".

References

1. Wang, Y., Winter, L.R., Chen, J.G., Yan, B., 2021. *CO_2 hydrogenation over heterogeneous catalysts at atmospheric pressure: from electronic properties to product selectivity. Green Chem.* 23, 249–267.
2. Loy, A.C.M., Teng, S.Y., How, B.S., Zhang, X., Cheah, K.W., Butera, V., Leong, W.D., Chin, B.L.F., Yiin, C.L., Taylor, M.J., Kyriakou, G., 2023. *Elucidation of single atom catalysts for energy and sustainable chemical production: Synthesis, characterization and frontier science. Prog. Energy and Combust. Sci.* 96.
3. Kyriakou, G., Boucher, M.B., Jewell, A.D., Lewis, E.A., Lawton, T.J., Baber, A.E., Tierney, H.L., Flytzani-Stephanopoulos, M., Sykes, E.C.H., 2012. *Isolated Metal Atom Geometries as a Strategy for Selective Heterogeneous Hydrogenations. Science* 335, 1209–1212.
4. Liu, L., Corma, A., 2018. *Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. Chem. Rev. 118*, 4981–5079.

Electronic metal-support interactions drive selectivity in Fischer-Tropsch synthesis

T. Phung[1], A. Spiridonov[1], K. A. Goulas[1]*

[1] School of Chemical, Biological and Environmental Engineering, Oregon State University, 105 SW 26th Street, Corvallis, OR 97331, USA

Corresponding author email: kostas.goulas@oregonstate.edu

keywords: *Fischer-Tropsch; Hydrotalcite; Ruthenium; Metal-support interactions; Electronic effects*

Introduction

One hundred years since the US patent [1] describing the eponymous process was filed by Franz Fischer and Hans Tropsch, the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) remains the most efficient process to convert synthesis gas to liquid fuels. The process is catalyzed by Co, Ru and Fe catalysts and typically operates at 10-30 bar of pressure [2]. This high pressure results in a requirement for expensive process equipment, resulting in CAPEX that is prohibitive for the implementation of such processes at the small scale required to upgrade stranded methane deposits. To overcome this challenge, we propose the design of new catalysts that take advantage of electronic metal-support interactions instead of external pressure to bind CO more strongly onto the surface of the catalyst, and in this manner steering selectivity towards C5+ products over methane, significantly improving the CAPEX and profitability of small-scale FTS plants. To investigate this hypothesis, we use hydrotalcite-derived mixed metal oxides as supports for Ru nanoclusters, and systematically modify the support basicity by changing the Mg:Al ratio of the catalysts.

Materials and methods

Mg:Al supports are prepared via treatment of $Mg(NO_3)_2$ and $Al(NO_3)_3$ solutions with NH_4OH and $(NH_4)_2CO_3$. Precipitates are aged overnight at 343 K, filtered, washed, dried at ambient conditions and calcined at 798 K. The resulting mixed metal oxides are mixed with Ru precursor salts and ethylene glycol and heated to produce homogeneous dispersions of ~2.5 nm Ru nanoparticles on the supports. The catalyst powders are reduced at 673 K in H_2 prior to the Fischer Tropsch reaction at 493 K. Spent catalysts are analyzed by electron microscopy and X-ray diffraction, while the electronic properties of reduced catalysts are analyzed by XPS and XAS. The binding of CO on the surface is investigated by FT-IR.

Results and discussion

The selectivity of the FT reaction increases as the Mg:Al ratio in the support increases. Conversely, the methane selectivity decreases from ~24% in a less basic catalyst with a 2:1 Mg:Al ratio to ~15% in a more basic catalyst with a 5:1 Mg:Al ratio. This is consistent with our central hypothesis that a more basic support will inject electron density into the Ru clusters, resulting in the stronger binding of CO*, a π-acidic intermediate.

Furthermore, the concomitant decrease in the CO turnover frequency is also consistent with the stronger binding of CO to the surface of the Ru; the literature unequivocally demonstrates that CO* is the MASI during FT reaction over Ru catalysts [3,4]. The stronger binding of linearly-bound CO to the surface is supported by the FT-IR results that show a decrease in the wavenumber of the peak associated with the Ru-CO species. This leads us to conclude that increasing the Mg:Al ratio of hydrotalcite supports results in increased electron density of the supported Ru phase, resulting in stronger CO binding to the surface and higher selectivity to C5+ species.

We further demonstrate that the effect of the support persists even at longer ranges, as catalysts with larger nanoparticles still demonstrate higher C5+ selectivity and lower methane selectivity as the Mg:Al

ratio increases. Control experiments comparing SiO_2-supported catalysts and MgO-supported catalysts demonstrate that the results hold across support families. Ru L_{III} edge results demonstrate the increased electron density of the MgO catalyst compared to the SiO_2 catalyst.

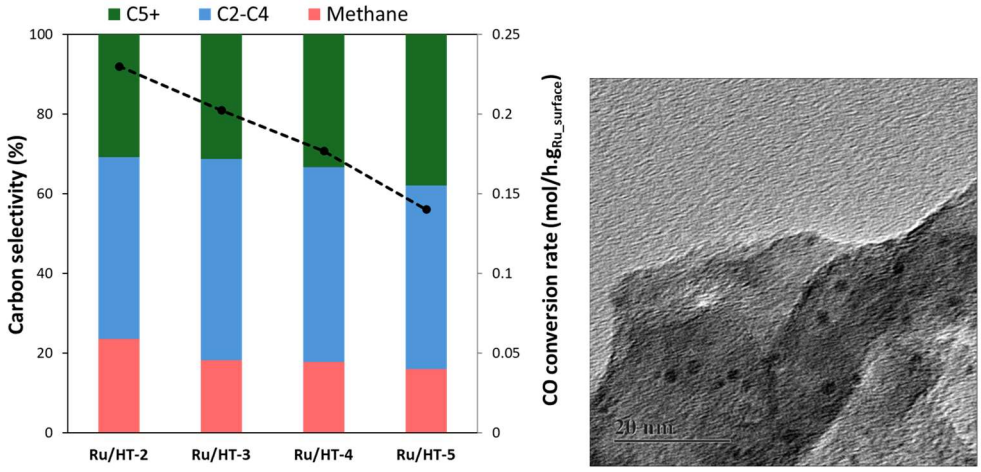


Figure 1. *Left: Effects of support basicity on the carbon selectivity and reaction rate of 1.5% Ru catalysts. Numbers in x-axis represent the nominal ratio of Mg:Al in the catalyst. H_2:CO = 2:1, 493 K, 1 atm, turnover frequency data interpolated to 1.2% CO conversion. Right: representative TEM micrograph of Ru/HT-5. Average particle size 2.0 nm, standard deviation 0.07 nm.*

Conclusions

The increased selectivity of the base-supported catalysts suggests a new pathway towards controlling the selectivity of FT catalysts at atmospheric pressure, opening up the possibility of upgrading small scale methane, biomass or electricity-generated syngas streams.

Acknowledgements: This study is supported by NSF grant 2310361.

References

[1] F. Fischer, H. Tropsch U.S. Patent US1746464A, 1926.

[2] K.T. Rommens and M. Saeys *Chem. Rev.* 2023, 123, 9, 5798–5858

[3] C.S. Kellner, A.T. Bell *J. Catal*. 1981, 70, 2, 418-432

[4] B.T. Loveless, C. Buda, M.T. Neurock, E. Iglesia *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16, 6107–6121

Kinetic Evaluation of Copper Vanadate ($nCuO–V_2O_5$) Catalysts for Sulphur Trioxide Splitting (STS) in a Sulphur-Based Thermochemical Cycle

I. Baltanidis[1], A. Karydis[1], L. Kollias[1], G. Skyfta[2], N. I. Tsongidis[2] and S. Boghosian[1,3]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece

[2]Centre for Research and Technology Hellas (CERTH), Thessaloniki, Greece
[3]FORTH/ICE-HT, Patras, Greece

Corresponding author email: bogosian@chemeng.upatras.gr

keywords: *Sulphur Trioxide Splitting (STS); Copper Vanadate Catalysts; Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) Kinetics; Elemental Sulphur Thermochemical Cycle.*

Introduction

The development of a sustainable green economy depends on advanced technologies for efficient and renewable energy conversion and storage. In this context, a sulphur-based thermochemical cycle (*Fig. 1*) is explored as a promising approach for renewable solar thermal energy utilization. The cycle comprises sulphuric acid dissociation (SAD, $H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_2O$), subsequent sulphur trioxide splitting (STS, $SO_3 \rightarrow SO_2 + ½O_2$), and sulphur dioxide disproportionation ($3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + S$) to produce elemental sulphur and recycle sulphuric acid, thereby enabling chemical energy storage. Due to the high energy requirements and harsh acidic conditions associated with SO_3 splitting, current research focuses on developing cost-effective and highly active alternatives to platinum-based catalysts for the sulphur trioxide splitting (STS) reaction at medium temperatures (650–700°C). Among the catalysts investigated, $nCuO–V_2O_5$ mixed oxides with varying Cu:V ratios were evaluated through kinetic studies and compared with V_2O_5 and $CeO_2–V_2O_5$ mixed oxide formulations. Following catalytic screening, a detailed kinetic investigation of the $CuO–V_2O_5$ catalyst was performed to develop an appropriate kinetic model and determine the corresponding kinetic parameters.

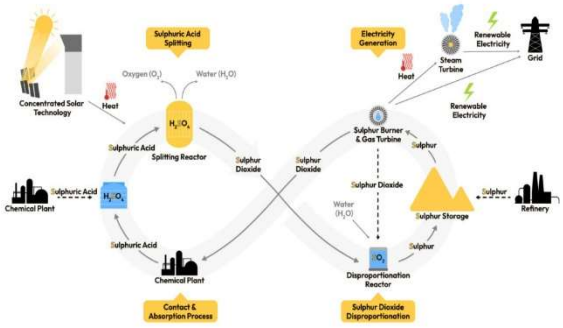


Figure 7. Sulphurreal's thermochemical cycle.

Materials and methods

For the kinetic experiments, an $SO_2/O_2/N_2$ gas mixture is driven over Pt/TiO_2 catalyst bed (SO_3 generating integral reactor), thereby resulting in a 10.5% SO_3/3.5% O_2/N_2 gas mixture, which constitutes the feed stream of the STS fixed bed catalytic reactor. The ratios of catalyst mass to volumetric flow are adjusted accordingly to justify a differential operation for the reactor. Activation energies were determined through Arrhenius plots of apparent reaction rates measured at least at five distinct temperature points in the range 650–700°C. Following the STS reactor, $SO_{3(s)}$ is retained in a -32°C operated cold trap and SO_2 is detected by online UV analysis utilising a 10 mm quartz flow cell. Conversion and rate calculation is done using mass balances and measurements of SO_2 gaseous molar fraction. Catalytic samples were characterized by BET and XRD techniques.

Results and discussion

Activity of nCuO:V_2O_5 samples was found superior compared to single V_2O_5 and CeO_2-V_2O_5 catalysts at the investigated temperature range as tested in a differential reactor. *Figure 2* presents the Arrhenius plot of the logarithm of the SO_3 consumption rate as a function of the inverse temperature (1/T) for the best performing nCuO:V_2O_5 catalyst group within the 650–690°C temperature range. A linear relationship is observed for all samples across the investigated temperatures, thereby indicating the absence of mechanistic changes or phase transformations under these conditions.

The measured SO_3 consumption rates within the kinetic regime (i.e. conversions below 15%) ranged from 27 to 900 mL $SO_3 \cdot g_{cat}^{-1} \cdot min^{-1}$ for the 15%wt supported catalysts, demonstrating a significant level of catalytic activity at intermediate temperatures among the tested formulations. At 650°C, the apparent SO_3 consumption rates were between 27 and 430 mL $SO_3 \cdot g_{cat}^{-1} \cdot min^{-1}$. No evidence of catalyst deactivation was identified for any sample during 10 h of continuous operation. Activation energies derived from the Arrhenius plots in *Figure 2* show a clear dependence on catalyst phase composition. In particular, the Cu-V(1:2)$_{_DEP}$/kaol$_{_DM}$ and Cu-V(1:2)/kaol$_{_DM}$ catalysts exhibit the lowest activation energies ($E_a \approx 100$–116 kJ·mol^{-1}), in agreement with previously reported values in the literature[1],[2].

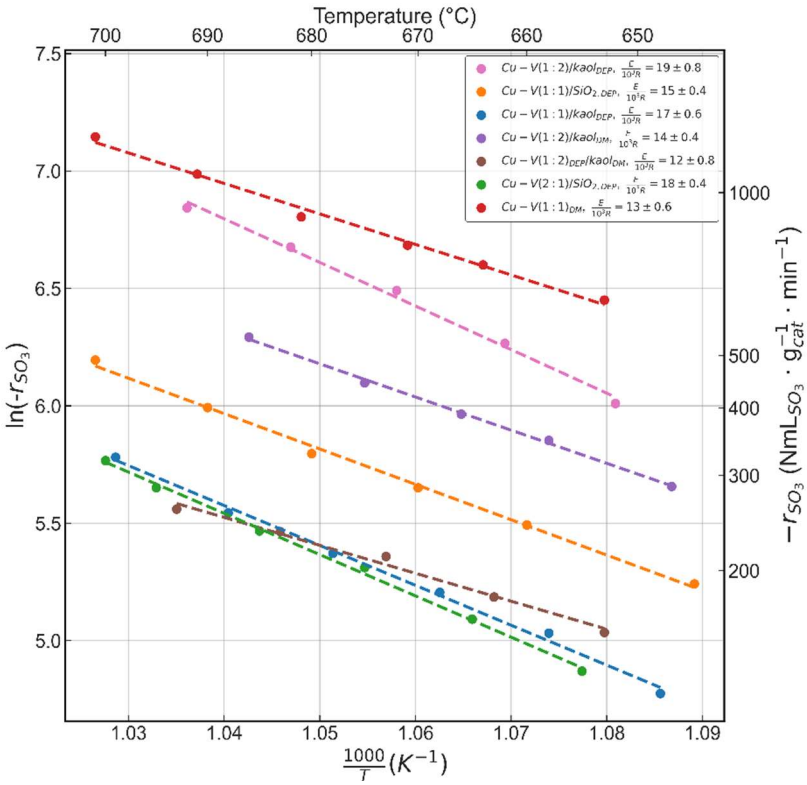


Figure 2. Arrhenius plots of nCuO-V_2O_5 catalysts for SO_3 splitting

Following catalyst screening, an analytical kinetic investigation was performed over Cu-V(1:1)/kaol$_{_DEP}$ catalyst to identify an effective kinetic model. Based on the proposed mechanism in literature, Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) rate expressions for the different elementary steps were fitted to the experimental data, indicating that the surface reaction is the most probable rate-determining step (RDS). Subsequently, a Bayesian approach was implemented, enabling a more robust probabilistic estimation of the kinetic constants.

Conclusions

From a kinetic perspective, catalysts with a Cu:V ratio of 1:2 exhibited the highest SO_3 splitting rates (320–430 mL $SO_3 \cdot g_{cat}^{-1} \cdot min^{-1}$.), apart from sample Cu-V(1:2)$_{_DEP}$/kaol$_{_DM}$ where also V_2O_5 was identified. Lower apparent activation energies were observed for catalysts containing the CuV_2O_6 phase, particularly when it coexisted with the $Cu_2V_2O_7$ phase. These findings suggest that optimizing phase composition is a key factor for enhancing SO_3 splitting efficiency at medium temperatures. Furthermore, the kinetic analysis demonstrates that the LHHW model adequately describes the reaction system, identifying the surface

reaction as the most probable rate-determining step, while the Bayesian framework provides a more statistically reliable estimation of the kinetic parameters.

Acknowledgements: This project has received funding from the European Union's European Innovation Council and SMEs Executive Agency (EISMEA) program under grant agreement no 101115538 (Sulphurreal Project).

References

[1] T. Kawada, S. Hinokuma and M. Machida, Structure and SO_3 decomposition activity of $nCuO–V_2O_5/SiO_2$ (n = 0, 1, 2, 3 and 5) catalysts for solar thermochemical water splitting cycles, *Catal. Today*, 242 (2015) 268-273, (https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.023).

[2] T. Kawada, T. Tajiri, H. Yamashita and M. Machida, Molten copper hexaoxodivanadate: an efficient catalyst for SO_3 decomposition in solar thermochemical water splitting cycles, Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 780-785. (https://doi.org/10.1039/c3cy00880k).

Mineral-based catalysts for thermochemical recycling of nylon-6 via catalytic pyrolysis

Moschos Moschos[1], Stylianos Stefanidis[1], Evangelia Vouvoudi[2], Dimitris Achilias[2] and Angelos Lappas[1]

[1]Chemical Process and Energy Resources Institute, Centre for Research and Technology Hellas, Thessaloniki, Greece

[2]Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: angel@cperi.certh.gr

ABSTRACT

The recycling of PA-6 wastes is motivated by both environmental and economic considerations. Pyrolysis is a promising approach as it offers greater flexibility in handling heterogeneous feedstocks compared to chemolysis. In this study, alkaline mineral catalysts are investigated as potential catalysts for converting PA-6 back to its monomer, ε-caprolactam, via catalytic pyrolysis. MgO and calcined dolomite were characterized in terms of crystalline phases, specific surface area, and basicity. Their catalytic performance in model PA-6 pyrolysis was evaluated in a bench-scale fixed-bed reactor and compared with that of a benchmark synthetic catalyst (5 wt.% KOH/α-Al_2O_3). Catalyst reusability was assessed after regeneration of the used catalysts via calcination in air, demonstrating complete activity recovery for MgO and partial for calcined dolomite. In contrast, regeneration of the benchmark catalyst was not possible. Waste fishing nets were also pyrolyzed to assess catalyst performance under realistic feedstock conditions.

Keywords: *Mineral-based catalysts; catalytic pyrolysis; thermochemical recycling of plastics; monomer recovery; nylon-6*.

1.INTRODUCTION

Nylon-6 (polyamide-6, PA-6) is widely used across major industrial sectors, including automotive, electronics, textiles and packaging (McNeeley and Liu, 2024). Its global production is steadily increasing and is projected to reach 10.4 million $t \cdot y^{-1}$ by 2027 (Minor et al., 2023). It is extensively used in applications such as fishing nets and carpets. PA-6 wastes are non-biodegradable contributing significantly to land and marine pollution, while the conventional production process of its monomer, ε-caprolactam, relies on fossil-derived feedstocks (Huang et al., 2024). Additionally, PA-6 is considered a relatively high-value polymer, with a value approximately double that of polyethylene. Therefore, the development of efficient recycling strategies for PA-6 is motivated by both an economic and environmental sustainability perspective (McNeeley and Liu, 2024).

To date, research on the back-to-monomer PA-6 recycling has primarily focused on solvolytic or chemolytic pathways, where the polymer chain is depolymerized into monomers using suitable reactive solvents and/or catalysts (Minor et al., 2023). Several chemical companies, such as BASF, DuPont, Hoechst-Celanese, and Allied Signal, have patented processes for PA-6 depolymerization, based on high-temperature, high-pressure, and liquid-phase cleavage of amide bonds (e.g., hydrolysis, ammonolysis) (Czernik et al., 1998). Thermochemical recycling via pyrolysis represents another possible pathway that offers several key advantages such as faster reaction rates, ambient-pressure operation, and the elimination of costly solvents and unrecoverable catalysts. The most important advantage of pyrolysis is greater feedstock flexibility compared to chemolysis, enabling the treatment of heterogeneous and contaminated PA-6 waste streams, such as fishing nets and carpets.

Mechanistic and kinetic studies on PA-6 pyrolysis have largely been confined to analytical-scale investigations, identifying ε-caprolactam as the dominant product of thermal degradation (Bockhorn et al., 1999; Lehrle et al., 2000). The recovery of ε-caprolactam has also been investigated using real PA-6-based plastic wastes, including fishing nets (Chaihad et al., 2020; Eimontas et al., 2024; Kim et al., 2005), teabag wastes (Kim et al., 2020), and carpets (Bockhorn et al., 2001). A notable gap in the existing literature is the

scarcity of data beyond the analytical-scale and of robust quantitative analysis of the pyrolysis products. In contrast, most of them rely primarily on qualitative characterization of the pyrolysis products.

Targeting the selective depolymerization to ε-caprolactam, catalytic pyrolysis of PA-6 with acidic and basic catalysts has also been investigated. Basic catalysts are reportedly more selective towards caprolactam recovery (Bockhorn et al., 2001, 1999), facilitating PA-6 depolymerization via the deprotonation of amide groups, followed by intramolecular cyclization generating lactam units (Czernik et al., 1998). The highest reported ε-caprolactam yield of 85.6 wt.% was achieved via catalytic pyrolysis of virgin PA-6 beads at 330 °C using a 5 wt.% KOH/α-Al_2O_3 catalyst (Czernik et al., 1998). Therefore, this catalyst was selected as a benchmark in the present study.

In line with green chemistry principles, the low cost and relative abundance of mineral-based catalysts render them attractive candidates for a wide variety of catalytic chemical processes. Within this context, alkaline earth metal oxides emerge as particularly promising catalysts for alkaline-catalyzed PA-6 pyrolysis, offering high basicity and thermal stability. Magnesium oxide (MgO) can be produced via thermal decomposition of magnesium carbonate minerals ($MgCO_3$ or magnesite) (Stefanidis et al., 2016). Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), a naturally abundant mineral, is characterized by high basicity and non-toxicity. Calcination of dolomite at temperatures around 900 °C leads to decomposition of carbonate phases and formation of MgO and CaO, with potential activity in alkaline-catalyzed chemical reactions (Zamri et al., 2023).

In this work, the potential back-to-monomer recycling of PA-6 via catalytic pyrolysis over mineral-based catalysts, namely calcined magnesite and dolomite, was investigated. The recovery of ε-caprolactam and the regeneration potential of these catalysts were compared to those of the 5 wt.% KOH/α-Al_2O_3 catalyst, which was selected as benchmark. To address the relevant literature gap, the present study performed a systematic quantification of ε-caprolactam recovery across all pyrolysis experiment, via an internal and external calibrated GC-FID method. Differences in porosity, basicity, and crystalline phases among the catalysts were thoroughly discussed and correlated with the depolymerization selectivity towards ε-caprolactam. The feedstocks used were virgin PA-6 granules and PA-6-based waste fishing nets.

2.EXPERIMENTAL

2.1. Feedstock and catalysts

Granules of standard PA-6 (Goodfellow GmbH) were used as virgin feedstock, while waste PA-6-based fishing nets were employed as representative real plastic wastes. The fishing nets were thoroughly washed prior to pyrolysis and shredded to particle sizes below 1 cm. Both feedstocks were characterized in terms of their elemental composition using a LECO 628-CHN elemental analyzer (ASTM D5291-21 method), and ash content (EN-14775 method).

The benchmark 5 wt.% KOH/α-Al_2O_3 catalyst was synthesized via wet impregnation and calcined at 400 °C for 3 h in air, in order to ensure thermal stability at the reaction temperature. The mineral MgO catalyst was derived from magnesite (Grecian Magnesite S.A., Yerakini, Northern Greece) after calcination at 800 - 1200 °C (Stefanidis et al. 2016). The calcined dolomite catalyst was derived from calcination of natural dolomite (Ionian Kalk S.A., Northern Greece) at 900 °C for 3 h in air to promote carbonate decomposition and formation of mixed oxides (MgO·CaO). Catalysts were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) for crystalline phase identification. Specific surface area was estimated via N_2 adsorption-desorption at -196 °C using an automatic volumetric sorption analyzer (Autosorb-1, Quantachrome). Basicity was evaluated via CO_2 temperature-programmed desorption (TPD-CO_2).

2.2. Catalytic pyrolysis tests

The catalytic pyrolysis tests were conducted in a bench-scale fixed-bed tubular reactor heated by a 3-zone electrical furnace (Figure 1). In all experiments, 1 g of feedstock and 2 g of either inert silica sand (thermal pyrolysis) or catalyst (catalytic pyrolysis) were used. The feedstock and catalyst were thoroughly mixed to ensure effective contact, and loaded in the reactor. The mixture was then gradually heated at 30 °C·min^{-1} from ambient temperature to the target temperature (400 °C or 450 °C) under continuous nitrogen purging (50 cm^{3}·min^{-1}). The final temperature was held for 15 min. The produced pyrolysis vapors were carried downwards by the purging gas into a pre-weighted glass trap submerged in a cooling bath (-10 °C). The condensable products accumulated in the trap, while the non-condensable gases entered a gas collection system where their total volume was measured via liquid displacement. The solid products in the reactor consisted of PA-6 residue (char) and coke formed on the catalyst surface in the case of the catalytic experiments, and were quantified gravimetrically.

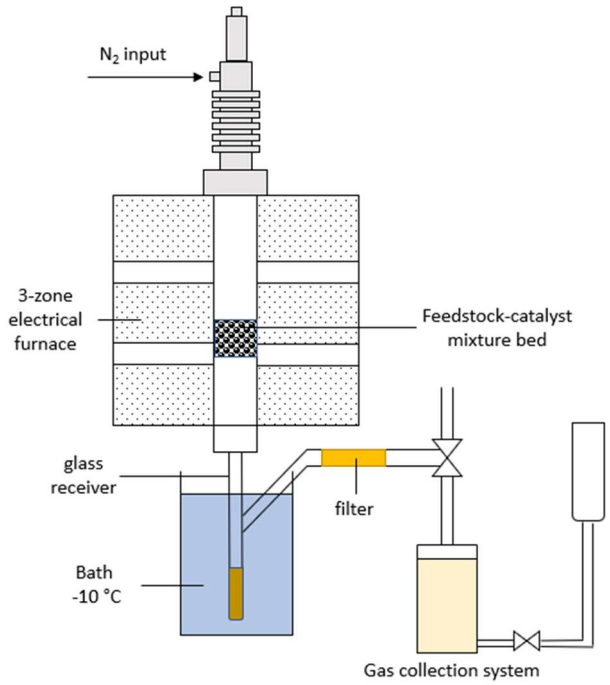


Figure 8. *Schematic representation of the bench-scale fixed-bed pyrolysis setup.*

Catalyst deactivation and reusability were evaluated by re-using the recovered catalysts in a second pyrolysis reaction. Catalyst regeneration was subsequently attempted via calcination of the used catalysts at 550 °C for 3 h in air. A further pyrolysis test was then conducted using the regenerated catalysts to examine the recovery of their activity and selectivity.

2.3 Pyrolysis products characterization

ε-caprolactam in the pyrolysis oil was quantified via GC-FID, calibrated with internal and external standards. Samples were dissolved in dichloromethane at a 1:100 (w/w) ratio, and n-decane was employed as internal standard. Separation was performed on an HP-5MS column (5% phenyl methyl siloxane, 30 m x 250 μm x 0.25 μm), with the following temperature program: initial temperature of 40 °C held for 2 min, followed by heating at 5 °C·min^{-1} to 315 °C, with a final hold of 10 min. The injector and detector temperatures were set at 320 °C, and the analysis time was 77.5 min.

3.RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of feedstock and catalysts

Table 1 summarizes the elemental composition and the ash content for the two feedstocks.

Table 1. *Elemental composition (wt.%) and ash content(wt.%) of each feedstock.*

Feedstock	C (wt. %)	H (wt. %)	N (wt.%)	O (wt. %)	Ash (wt. %)
PA-6 granules	61.8	9.2	12.0	17.0	0.0
Fishing nets	59.2	9.3	11.6	16.8	3.1

The XRD patterns of the mineral catalysts are presented in Figure 2. Calcination at 900 °C for 3 h resulted in transformation of the dolomite structure to a mixed oxide system consisting of CaO and MgO. A $Ca(OH)_2$ phase was also detected. The dominant crystalline phase in the MgO catalyst was periclase MgO.

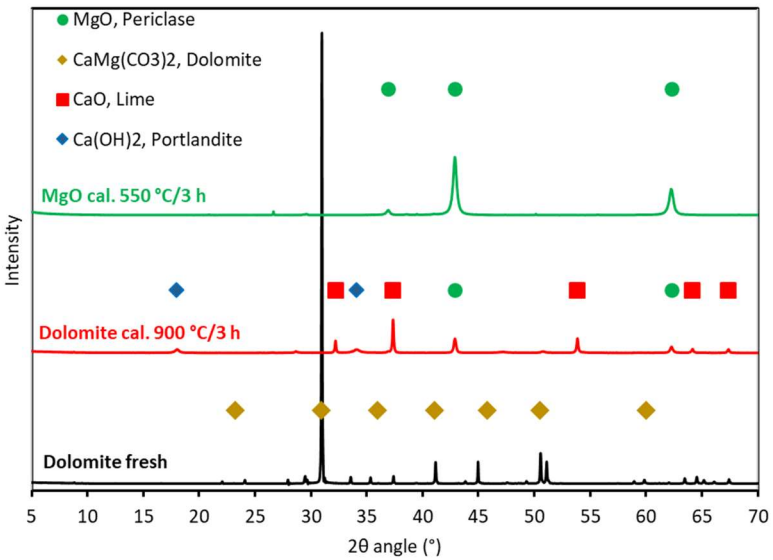


Figure 9. *XRD patterns of mineral catalysts.*

Table 2 summarizes the physicochemical properties of the investigated catalysts. The benchmark catalyst exhibited lower surface area and basicity compared to the mineral catalysts. MgO demonstrated the highest basicity and specific surface area, while dolomite exhibited the largest average pore size.

Table 2. *Catalysts' physicochemical properties*

Catalysts	BET surface area ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Total pore volume ($ml \cdot g^{-1}$)	Average pore diameter (nm)	TPD-CO_2 ($\mu mol \cdot g^{-1}$)
5 wt.% KOH/α-Al_2O_3	7.1	0.040	12.3	100
MgO	65	0.351	20.0	254
Cal. Dolomite	14	0.197	31.8	175

3.2. Pyrolysis results

Catalyst evaluation was carried out at 400 °C using virgin PA-6 granules as feedstock This temperature was selected because thermal depolymerization of PA-6 is limited under these conditions, allowing the effect of

the basic catalysts to be more clearly distinguished. For reference, pyrolysis without a catalyst (thermal) was also carried out at 400 °C. The product distribution from these tests is presented in Figure 3.

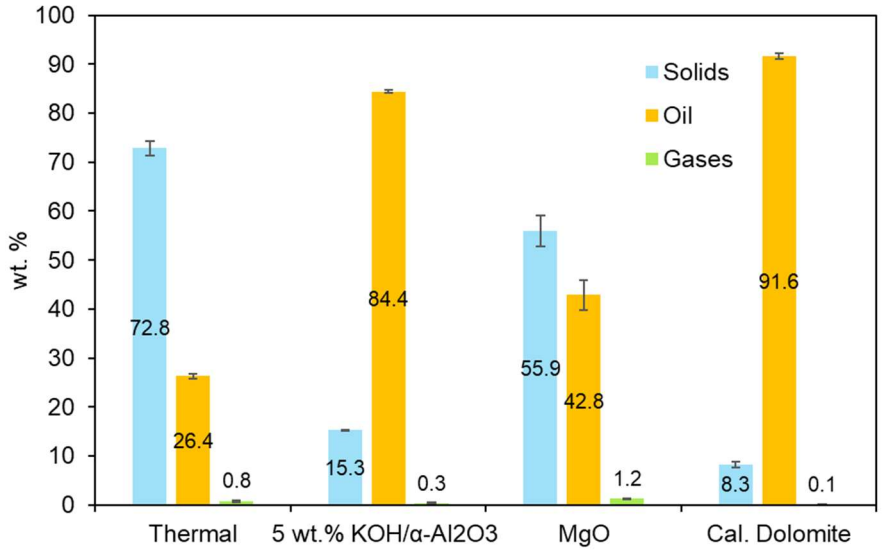


Figure 10. *Pyrolysis product distribution (wt.% on feed) for catalyst evaluation.*

Catalytic pyrolysis increased the oil yield from 26.4 wt.% to 42.8-91.6 wt.%, and reduced the solid yield from 72.8 wt.% to 8.3-55.9 wt.%. These results indicated that the depolymerization pathways of PA-6 were strongly influenced by the basic catalysts in direct contact with the polymer. The comparatively highest pyrolysis oil yield obtained with the dolomite catalyst, exceeding that of the benchmark catalyst, can be attributed to the combination of its moderate basicity and accessible pore structure due to its large pores. ε-caprolactam concentration in the oil and ε-caprolactam recovery are presented in Figure 4. Due to the limited amount of pyrolysis oil produced from thermal pyrolysis, ε-caprolactam selectivity and recovery from these tests were not determined, but can be expected to be low due to the high solid residue yield.

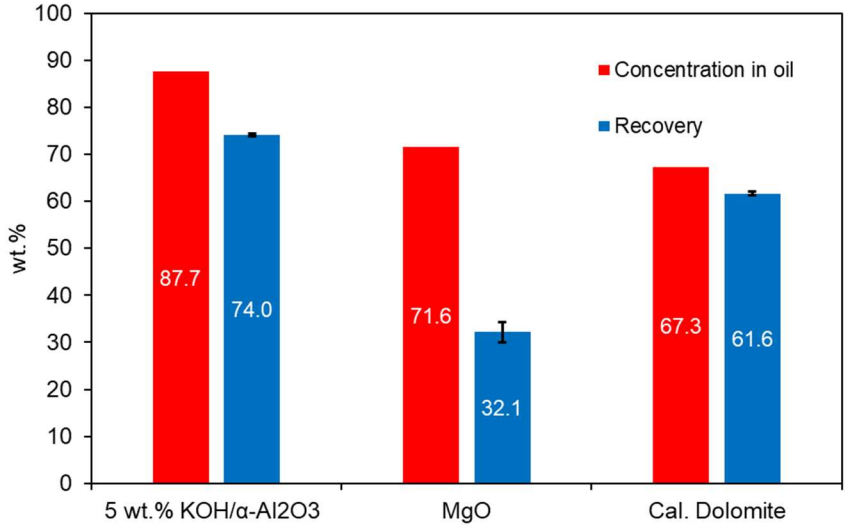


Figure 11. *ε-caprolactam concentration (wt.% in oil) and recovery (wt.% on feed) for catalyst evaluation.*

The benchmark catalyst exhibited the highest selectivity towards ε-caprolactam in the produced oil and also the highest ε-caprolactam recovery. MgO exhibited similar selectivity to the benchmark catalyst, but lower recovery, attributed to the relatively lower PA-6 depolymerization, established by the higher solid residue yield. This was likely due to diffusion limitations, resulting in relatively limited contact of PA-6 with the

catalyst's basic sites. In contrast, dolomite resulted in higher monomer recovery, but its concentration in the oil was lower, probably due to more extensive secondary reactions that consumed ε-caprolactam produced from primary PA-6 decomposition. In an effort to enhance monomer recovery with MgO, it was further evaluated at 450 °C, yielding 94.2 wt.% oil with 65.5 wt.% ε-caprolactam concentration, corresponding to 61.7 wt.% monomer recovery, comparable to that obtained with the calcined dolomite.

3.3 Reusability of catalysts

The selectivity and recovery of ε-caprolactam for the 1st and 2nd pyrolysis cycles, as well as after catalyst regeneration are presented in Table 3.

Table 3. *Selectivity and recovery of ε-caprolactam for the 1st, 2nd cycle and after catalyst regeneration.*

Catalysts	Concentration (wt.% in oil)			Recovery (wt. % on feed)		
	1st cycle	2nd cycle	Regenerated	1st cycle	2nd cycle	Regenerated
5 wt.% KOH/α-Al_2O_3	87.7	70.2	38.6	74.0	54.5	28.3
MgO	71.6	65.9	71.4	32.1	26.3	32.1
Cal. Dolomite	67.3	51.4	55.2	61.6	49.1	51.6

In all cases, monomer recovery decreased upon catalyst reuse in the 2nd pyrolysis cycle. The benchmark catalyst was further deactivated after the calcination at 550 °C for 3h, leading to an additional decline in monomer recovery. In contrast, MgO was fully reactivated after calcination and monomer recovery returned to the levels obtained with the fresh MgO. For dolomite, calcination resulted in partial reactivation, yielding monomer recovery between the values obtained with the fresh and reused catalyst.

3.4 Pyrolysis of waste fishing nets

The most promising catalyst in terms of reusability, MgO, was evaluated in the catalytic pyrolysis of waste fishing nets at the optimized temperature of 450 °C. Catalytic pyrolysis yielded 79.5 wt.% oil with 68.0 wt.% ε-caprolactam concentration, corresponding to 59.2 wt.% monomer recovery. The partially regenerable dolomite was also tested at 400 °C, yielding 85.7 wt.% oil with 51.5 wt.% ε-caprolactam, corresponding to 44.1 wt.% monomer recovery. MgO exhibited comparable ε-caprolactam recovery for virgin PA-6 and waste fishing nets (61.7 vs 59.2 wt.%), indicating similar performance with real feedstocks, whereas calcined dolomite exhibited a stronger recovery decline (61.6 vs 44.1 wt.%), highlighting higher sensitivity to feedstock quality.

4 CONCLUSIONS

MgO demonstrated high ε-caprolactam recovery and complete regeneration ability in PA-6 catalytic pyrolysis at 450 °C, maintaining comparable performance for virgin and waste fishing nets. Calcined dolomite achieved comparable ε-caprolactam recovery at the lower temperature of 400 °C, but exhibited only partial regeneration ability and higher sensitivity to feedstock quality. Overall, mineral-based basic catalysts offer a promising alternative for PA-6 catalytic pyrolysis compared to non-regenerable synthetic catalysts.

REFERENCES

Bockhorn, H., Donner, S., Gernsbeck, M., Hornung, A. and Hornung, U., 2001. Pyrolysis of polyamide 6 under catalytic conditions and its application to reutilization of carpets. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 58–59, 79–94.
Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U. and Weichmann, J., 1999. Kinetic study on the non-catalysed and catalysed degradation of polyamide 6 with isothermal and dynamic methods. Thermochim. Acta, 337, 97–110.
Chaihad, N., Kurnia, I., Yoshida, A., Watanabe, C., Tei, K., Reubroycharoen, P., Kasai, Y., Abudula, A. and Guan, G., 2020. Catalytic pyrolysis of wasted fishing net over calcined scallop shells: Analytical Py-GC/MS study. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 146, 104750.
Czernik, S., Elam, C.C., Evans, R.J., Meglen, R.R., Moens, L. and Tatsumoto, K., 1998. Catalytic pyrolysis of nylon-6 to recover caprolactam. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 46, 51–64.
Eimontas, J., Striūgas, N., Zakarauskas, K., Kiminaitė, I. and Pitak, I., 2024. Metallised seaweed-derived bio-char catalyst preparation and its application in the pyrolysis process for the waste fishing nets and marine biomass utilisation. Fuel, 357, 129922.
Huang, J., Liu, Q., Wu, W., Ma, Y. and Huang, J., 2024. Industrial process and modern technical adaptations for nylon 6 monomer caprolactam: A mini review. Mater. Sci., 30, 47–52.
Kim, S., Lee, N. and Lee, J., 2020. Pyrolysis for nylon 6 monomer recovery from teabag waste. Polymers, 12, 2695.
Kim, S.-S., Jeon, J.-K., Park, Y.-K. and Kim, S., 2005. Thermal pyrolysis of fresh and waste fishing nets. Waste Manag., 25, 811–817.
Lehrle, R.S., Parsons, I.W. and Rollinson, M., 2000. Thermal degradation mechanisms of nylon 6 deduced from kinetic studies by pyrolysis-GC. Polym. Degrad. Stab., 67, 21–33.
McNeeley, A. and Liu, Y.A., 2024. Assessment of nylon-6 depolymerization for circular economy: Kinetic modeling, purification, sustainable process design, and industrial practice. Ind. Eng. Chem. Res., 63, 16953–16989.
Minor, A.-J., Goldhahn, R., Rihko-Struckmann, L. and Sundmacher, K., 2023. Chemical recycling processes of nylon 6 to caprolactam: Review and techno-economic assessment. Chem. Eng. J., 474, 145333.
Stefanidis, S.D., Karakoulia, S.A., Kalogiannis, K.G., Iliopoulou, E.F., Delimitis, A., Yiannoulakis, H., Zampetakis, T., Lappas, A.A. and Triantafyllidis, K.S., 2016. Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil. Appl. Catal. B Environ., 196, 155–173.
Zamri, M.F.M.A., Shamsuddin, A.H., Ali, S., Bahru, R., Milano, J., Tiong, S.K., Fattah, I.M.R. and Raja Shahruzzaman, R.M.H., 2023. Recent advances of triglyceride catalytic pyrolysis via heterogeneous dolomite catalyst for upgrading biofuel quality: A review. Nanomaterials, 13, 1947.

Χημικές διεργασίες & μηχανική αντιδραστήρων

Ag nanoparticles synthesis: Population balance investigation

K. Patsalidou[1], E. Harkou[1], P. Adamou[1], A. Polyviou[1], I. Barlocco[2], G. Manos[3], A. Villa[2], N. Dimitratos[4,5], A. Constantinou[1*]

[1]Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, Limassol, Cyprus

[2] Dipartimento di Chimica, Universitá degli Studi di Milano, Milan, Italy

[3] Department of Chemical Engineering, University College London (UCL), London, United Kingdom

[4] Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Alma Mater Studiorum Università di Bologna, Bologna, Italy

[5] Center for Chemical Catalysis – C3, Alma Mater Studiorum Università di Bologna, Bologna, Italy

Corresponding author email: a.konstantinou@cut.ac.cy

keywords: *silver nanoparticles; nanoparticle synthesis; population balance equation; CFD modelling; particle size distribution.*

Introduction

In recent years, nanoparticles (NPs) have attracted significant research interest and have found widespread applications in various fields such as in catalytic reactions, medicine, food industry and material science due to their important advantages over the same materials in their bulk form, making nanoparticle synthesis a process of vital importance. For the modeling of the nanoparticle synthesis process, the coupling of computational fluid dynamics (CFD) with the population balance equation (PBE) enables the prediction of the evolution of the particle size distribution (PSD) in time and space, contributing to the optimization of the process. In the present study, we aimed to develop a CFD model to determine the PSD of synthesized Ag NPs in a perfectly mixed batch reactor and continuous flow reactor. The model was validated using experimental data on Ag NPs synthesis obtained from literature (Cumberland & Lead 2009).

Materials and methods

The model was developed using COMSOL Multiphysics software version 6.2, where the PBE, synthesis kinetics and boundary conditions were incorporated into the model. The PBE applied in this work is expressed as:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (\boldsymbol{u} n) + \frac{\partial (G(S,L) n(L)}{\partial L} = \frac{\nu}{S_c} \nabla^2 n + B_{nuc} \delta (L - L_0) \quad (1)$$

The system was solved using both an analytical method combined with the method of moments and the numerical method of discretization, the latter allowing time-dependent solution and the inclusion of size-dependent kinetics. In the proposed model, the formation of Ag NPs was assumed to result from the reduction of $AgNO_3$ precursor by $NaBH_4$ reducing agent, while only nucleation and growth process were considered. The same concentration of 0.25 mM was utilized for both solutions of $AgNO_3$ and $NaBH_4$ in order to produce a final Ag concentration of about 26 mg/L. The synthesis of Ag NPs was performed at the boiling point for approximately 100 min.

(Selected) Results and discussion

Figure 1 presents the comparison of experimental and simulated PSD results with the analytical method in the perfectly mixed batch reactor. The experimental data showed that the particles formed have a size of

13.7±6.2 nm, while the simulations predicted an average particle size around 12 nm, which confirms the very good agreement between the experimental and theoretical results. In addition, further results will include the comparison between the two solving models, as well as the effect of process parameters, such as temperature, residence time and initial concentration of $AgNO_3$ precursor on the PSD. Finally, results on the synthesis of Ag NPs in a continuous flow reactor will be included.

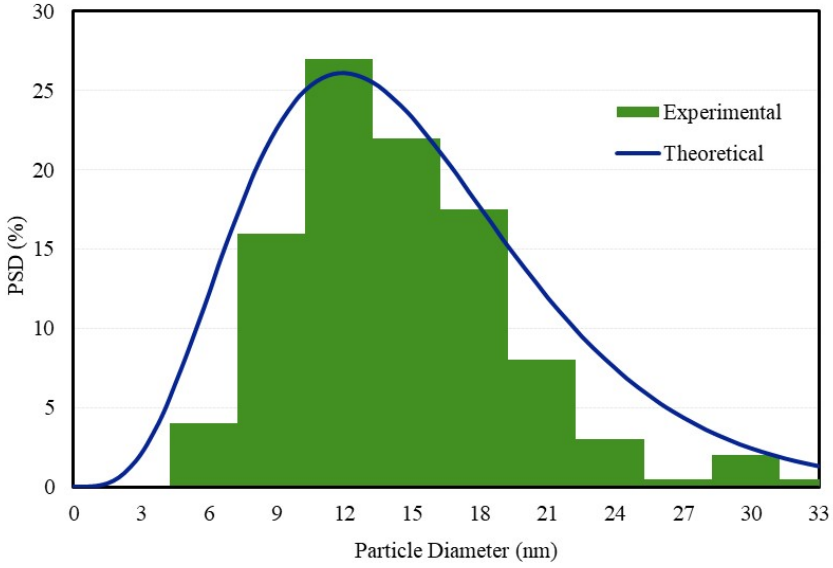


Figure 1. *Comparison of Ag NPs PSD between the experimental and CFD modelling results.*

Conclusions

We have developed dynamic and steady state models and validated against experimental results for the synthesis of Ag NPs. The agreement of the model and experimental findings was satisfactory.

References

Cumberland, S.A. & Lead, J.R., 2009, 'Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions', *Journal of Chromatography A*, 1216(52), 9099–9105.

Σχεδιασμός και προσομοίωση καταλυτικού αντιδραστήρα διάσπασης αμμωνίας

Δ.Δ. Σουλάκης[1,*], Μ. Πολίτης[1], Γ.Ε. Μαρνέλλος[1,2,*]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Διεργασιών Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονικη, Ελλάδα

**Corresponding authors emails:* dsoulakis@cheng.auth.gr; gmarnellos@auth.gr

Λέξεις κλειδιά: *διάσπαση αμμωνίας, παραγωγή υδρογόνου, σχεδιασμός αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, φαινόμενα μεταφοράς, απενεργοποίηση*

Εισαγωγή

Η αντίδραση διάσπασης NH_3 αποκτά καθοριστική σημασία στην παγκόσμια ενεργειακή μετάβαση, καθώς η NH_3 αναδεικνύεται σε ένα από τους πλέον υποσχόμενους φορείς μεταφοράς και αποθήκευσης του H_2 [Maccarrone *et al.*, 2025]. Σε περιοχές με υψηλό δυναμικό μεταβλητών ΑΠΕ, όπως η Μέση Ανατολή, η Βόρεια Αφρική ή τμήματα της Ωκεανίας, η παραγωγή πράσινου υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μεγάλη κλίμακα και με χαμηλό κόστος. Ωστόσο, η απευθείας μεταφορά H_2 σε μακρινές αποστάσεις για την κάλυψη της ζήτησης παραμένει τεχνικά και οικονομικά απαιτητική. Η NH_3, με υψηλή κατά βάρος περιεκτικότητα σε H_2 και ανεπτυγμένη παγκόσμια υποδομή παραγωγής και μεταφοράς της, προσφέρει μια ρεαλιστική λύση καθώς μπορεί να παραχθεί στις περιοχές αυτές, να μεταφερθεί με ασφάλεια και να διασπαστεί εκ νέου σε υδρογόνο στις χώρες με χαμηλό δυναμικό ΑΠΕ αλλά υψηλή ζήτηση σε H_2.

Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, η αποδοτική διάσπαση της NH_3 αποτελεί κρίσιμο κρίκο στην αλυσίδα εφοδιασμού του πράσινου H_2. Η θερμοδυναμική της διάσπασης της αμμωνίας καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη βιωσιμότητά της. Η αντίδραση είναι ενδόθερμη, με σημαντική απαίτηση σε θερμότητα για να επιτευχθούν υψηλές μετατροπές, γεγονός που οδηγεί σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και αυξημένο ενεργειακό κόστος. Χωρίς καταλύτη, η διεργασία απαιτεί θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 800–900°C, κάτι που θα επιβάρυνε σημαντικά το ενεργειακό αποτύπωμα της συνολικής αλυσίδας εφοδιασμού H_2 μέσω αμμωνίας. Η χρήση κατάλληλων καταλυτών μειώνει δραστικά την απαιτούμενη θερμοκρασία, επιτρέποντας τη λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με μικρότερες θερμικές απώλειες και υψηλότερη ενεργειακή απόδοση. Παραδοσιακά, μεταλλικοί καταλύτες όπως το Ni, το Ru και το Co έχουν δείξει υψηλή δραστικότητα για την αντίδραση [Maccarrone *et al.*, 2025]. Τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει στραφεί σε καταλυτικά υλικά βασισμένα σε περοβσκίτες, χάρη στη δομική τους ευελιξία, τη θερμική σταθερότητα και τη δυνατότητα τροποποίησης της ηλεκτρονικής τους δομής μέσω κατάλληλων υποκαταστάσεων [Ali *et al.*, 2025].

Εξίσου σημαντικός είναι και ο σχεδιασμός του καταλυτικού αντιδραστήρα που δεν αφορά μόνο την επιλογή του κατάλληλου καταλύτη, αλλά και τη γεωμετρία, τις συνθήκες λειτουργίας, τη διαχείριση θερμότητας, την αποφυγή περιορισμών στην μεταφορά μάζας και θερμότητας και την ενδεχόμενη απενεργοποίηση του καταλύτη.

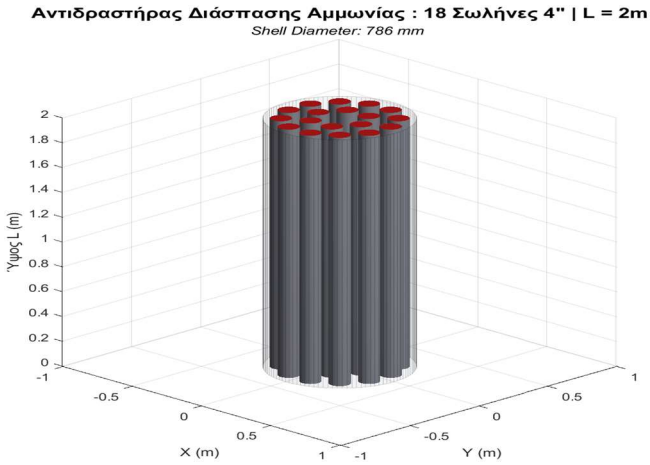
Βάσει των ανωτέρω, η παρούσα εργασία στοχεύει στην ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου μοντέλου για τον σχεδιασμό και την προσομοίωση ενός καταλυτικού αντιδραστήρα διάσπασης της αμμωνίας που θα επιτρέψει την κατανόηση, τη βελτιστοποίηση και την ασφαλή εφαρμογή της διεργασίας, συμβάλλοντας ουσιαστικά στη διαμόρφωση ενός βιώσιμου και αξιόπιστου ενεργειακού μέλλοντος.

Μεθοδολογία

Για την ανάπτυξη του υπολογιστικού μοντέλου χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό MATLAB, με το οποίο προσδιορίσθηκαν οι συνθήκες λειτουργίας, η διαστασιολόγηση και η γεωμετρική διαμόρφωση του αντιδραστήρα για παραγωγή 100 kgH_2/day. Αρχικά υπολογίστηκε η θερμοδυναμική μετατροπή της αντίδρασης για θερμοκρασίες αντίδρασης έως 1000 ^oC και εύρος πιέσεων 1-10 bar. Για την κινητική χρησιμοποιήθηκε το απλοποιημένο μοντέλο power law των Temkin-Pyzhev με ενέργεια ενεργοποίησης, E_a = 95700 J/mol και μερικές τάξεις αντίδρασης ως προς την NH_3 και το H_2, ίσες με 0.57 και -0.55, αντίστοιχα, που προέκυψαν από αντίστοιχες εργαστηριακές μετρήσεις κινητικής σε καταλύτη $La_{0.1}Mg_{0.9}NiO_3$. Για την ανάλυση των φαινομένων μεταφοράς και της πτώσης πίεσης εντός της καταλυτικής κλίνης, εφαρμόστηκε μια σύνθετη παραμετρική ανάλυση συνδυάζοντας την εξίσωση Ergun και τα κριτήρια Mears και Weisz-Prater, έτσι ώστε να προσδιοριστούν το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων καθώς και ο αριθμός και οι διαστάσεις των αυλών. Η αξιολόγηση των φαινομένων μεταφοράς μάζας και της πτώσης πίεσης πραγματοποιήθηκε βάσει καθιερωμένων κριτηρίων και μεθοδολογιών [Fogler].

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, όπως αποτυπώνονται συνοπτικά στον Πίνακα 1, έδειξαν ότι για μετατροπή 98.8% στους 600 ^oC απαιτούνται 253.9 kg καταλύτη (με διόρθωση ως προς τον ολικό παράγοντα αποτελεσματικότητας). Η θερμική ισχύς που απαιτείται για τη διατήρηση της αντίδρασης υπολογίστηκε στα 18.6 kW. Ως τελική διάταξη επιλέχθηκε η χρήση 18 αυλών (4" Sch. 40), κατασκευασμένων από Inconel, η οποία εξασφαλίζει συνολικό συντελεστή θερμοπερατότητας U = 70.2 W/m^2K και πρακτικά μηδενική πτώση πίεσης. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη ενδεχόμενη απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω θερμικής γήρανσης διαπιστώθηκε πως η μετατροπή της αμμωνίας θα μειωθεί κατά περίπου 13% μετά από πέντε έτη λειτουργίας.



Σχήμα 1. *Σχεδιαστική απεικόνιση αντιδραστήρα διάσπασης αμμωνίας, μέσω MATLAB*

Πίνακας 1. *Αποτελέσματα προσομοίωσης αντιδραστήρα για παραγωγή 100 kgH_2/day*

Παράμετρος	Τιμή
Πίεση	2 bar
Θερμοκρασία	600 ^oC
Αρχική Μετατροπή	98.8 %
Αριθμός Αυλών	18
Μήκος Αυλών	2 m
Διάμετρος Αυλών	0.1 m
Καταλύτης	$La_{0.1}Mg_{0.9}NiO_3$
Μέγεθος Σωματιδίων	3 mm
Μάζα Καταλύτη	253.9 kg
GSHV	106 h^{-1}
η	0,97
Q	18,6 kW
U	70,2 W/m^2K

Συμπεράσματα

Η διάσπαση της αμμωνίας αναδεικνύεται σε κρίσιμη τεχνολογία για την παγκόσμια αλυσίδα πράσινου υδρογόνου, καθώς επιτρέπει τη βιώσιμη μεταφορά και αξιοποίησή του. Η ενδόθερμη φύση της αντίδρασης καθιστά απαραίτητη τη χρήση αποδοτικών καταλυτών, με τους περοβσκίτες να προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα. Το υπολογιστικό μοντέλο έδειξε ότι υψηλές μετατροπές μπορούν να επιτευχθούν στους 600 °C με ρεαλιστικές απαιτήσεις θερμικής ισχύος και μάζας καταλύτη. Η βέλτιστη

γεωμετρία αντιδραστήρα με 18 αυλούς εξασφαλίζει αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας και αμελητέα πτώση πίεσης.

Αναφορές

Ali, A., Ajeebi, A., Usman, M., Aktary, M., Hossain, M.M., Alghamdi, H., Zahir, Md.H., Shaikh, M.N., 2025. $LaMnO_3$ perovskite supported Co–Ni catalysts for efficient ammonia decomposition. *New J. Chem.*, 49, 14442.

Fogler, H.S. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering* (4th ed.). Prentice Hall.

Maccarrone, D., Italiano, C., Giorgianni, G., Centi, G., Perathoner, S., Vita, A. and Abate, S., 2025. A Comprehensive Review on Hydrogen Production via Catalytic Ammonia Decomposition. *Catalysts*, 15, 811.

AI-enabled Model Predictive Control for Industrial Bioreactors

Konstantinos Mexis[1] and Antonis Kokossis[1]

[1]School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

Corresponding author email: konstantinosmexis@mail.ntua.gr

keywords: *Bioprocess; Model Predictive Control; Physics-Informed Neural Networks;*

Introduction

Bioreactors constitute a fundamental technological platform in modern biochemical and biotechnological industries, enabling the controlled cultivation of microorganisms or cells for the production of high-value products such as pharmaceuticals, biofuels, and enzymes. However, their operation presents significant challenges due to the inherently nonlinear, time-varying, and uncertain nature of biological systems. Key process variables—such as biomass, substrate concentration, and product formation are governed by complex biochemical kinetics that are difficult to model accurately and often subject to disturbances, measurement noise, and operational constraints. Traditional control strategies, particularly PID controllers, have been widely applied in industrial settings due to their simplicity and low computational requirements. Nevertheless, these approaches are limited in their ability to handle nonlinear dynamics, enforce constraints, and adapt to changing process conditions. As a result, their performance degrades in complex bioprocess environments, especially in fed-batch systems where operating conditions evolve continuously over time. Model Predictive Control (MPC) has emerged as a powerful alternative, offering a systematic framework for handling multivariable systems, optimizing control actions over a prediction horizon, and explicitly incorporating process constraints. Despite its advantages, MPC performance is heavily dependent on the accuracy of the underlying process model, which remains a major bottleneck in bioprocess applications. To address this limitation, recent advances in machine learning, specifically Physics-Informed Neural Networks (PINNs), provide a promising pathway by combining data-driven modeling with first-principles knowledge. PINNs embed physical laws into neural network training, enabling improved generalization, reduced data requirements, and enhanced interpretability. Building on this concept, this study proposes an AI-assisted MPC framework (PINC), where PINNs are integrated into the predictive control structure, enabling improved modeling and control of nonlinear bioreactor dynamics.

Materials and methods

The study is based on a simulated fed-batch bioreactor system, whose behavior is described by a set of nonlinear ordinary differential equations representing biomass growth, substrate consumption, and associated kinetic processes. These equations form the basis for the development of both mechanistic and hybrid models, reflecting the complex nature of bioprocess dynamics. The modeling framework incorporates elements of white-box and grey-box approaches, allowing the integration of physical knowledge with data-driven techniques. Three control strategies are implemented and evaluated. Initially, a traditional PID controller is developed as a baseline, with its parameters tuned through simulation-based optimization to achieve acceptable performance. Subsequently, a Model Predictive Control strategy is designed based on a discretized version of the process model. The MPC framework predicts future system behavior over a specified horizon and determines optimal control actions by minimizing a cost function that accounts for tracking performance and control effort while enforcing operational constraints. The proposed PINC-MPC approach extends this framework by incorporating Physics-Informed Neural Networks as the predictive model within the MPC structure. The PINN is trained using both process data and the governing physical equations, enabling it to capture nonlinear dynamics more accurately than purely mechanistic or

purely data-driven models. Additionally, PINNs are utilized for kinetic parameter estimation, enhancing the fidelity of the system representation. The performance of each controller is assessed using both quantitative metrics and qualitative analysis of system trajectories, with particular emphasis on robustness and constraint handling.

Results and discussion

The results demonstrate clear differences in performance among the examined control strategies, highlighting the limitations of classical approaches and the advantages of advanced and AI-assisted methods. The PID controller, while simple and computationally efficient, exhibits limited robustness and struggles to maintain satisfactory performance under nonlinear dynamics, measurement noise, and strict operational constraints. Its inability to explicitly account for constraints leads to increased overshoot and instability, particularly when actuator limits are relaxed. The Model Predictive Control approach significantly improves system performance by leveraging predictive capabilities and constraint handling. MPC demonstrates enhanced robustness to disturbances and noise, reduced overshoot, and improved tracking of the desired biomass trajectory. Its ability to incorporate constraints directly into the optimization problem ensures safe and efficient operation, preventing undesirable conditions such as excessive substrate accumulation and the activation of unfavorable metabolic pathways. Furthermore, MPC effectively exploits increased actuator flexibility, achieving faster response and better overall efficiency compared to PID control. The proposed PINC-MPC framework consistently outperforms both PID and traditional MPC across most tested scenarios. By utilizing PINNs as the predictive model, the controller achieves a more accurate representation of the system's nonlinear dynamics, leading to improved tracking performance, reduced error, and smoother control actions, improving performance by order of magnitude.

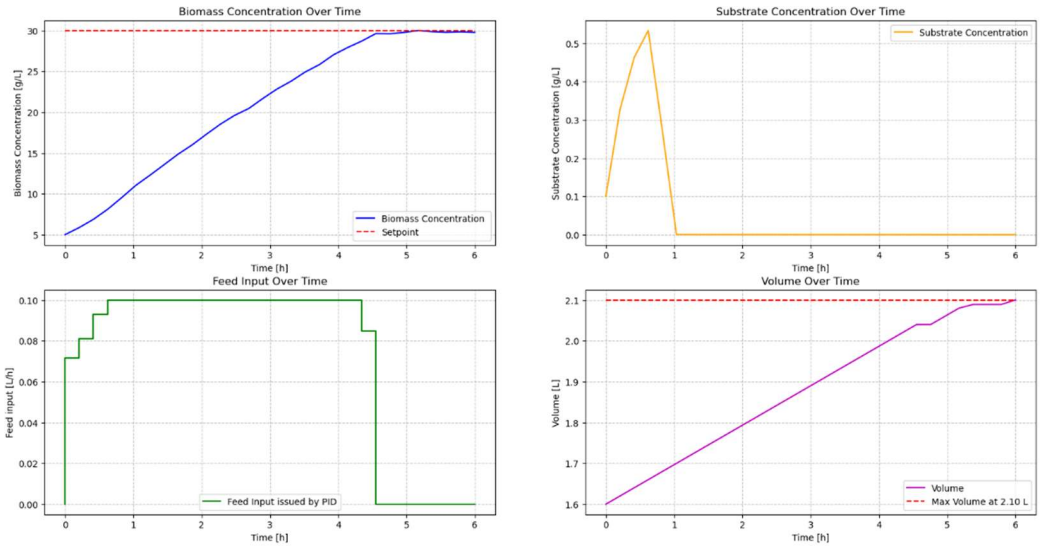


Figure 12: PINC-MPC process control performance

Conclusions

Overall, the findings of this study highlight the potential of integrating physics-informed machine learning with advanced control techniques for complex bioprocess systems. The PINC-MPC framework provides a promising pathway toward intelligent, constraint-aware, and data-efficient control of industrial bioreactors, offering significant improvements over conventional methodologies while paving the way for future developments in AI-assisted process control.

Acknowledgements: This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme BIOINDUSTRY 4.0 (grant agreement 101094287)

Development of Digital Twins for Industrial Bioreactors using Physics-Informed Neural Networks

Konstantinos Mexis[1] and Antonis Kokossis[1]

[1]School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

Corresponding author email: konstantinosmexis@mail.ntua.gr

keywords: *Bioprocess; Hybrid modeling; Digital Twin; Physics-Informed Neural Networks.*

Introduction

Bioprocess systems are characterized by complex, nonlinear, and dynamic behavior driven by biological interactions and operational variability. Traditional modeling approaches rely either on mechanistic formulations or data-driven techniques. Mechanistic models require simplifying assumptions and may fail to capture system intricacies, while data-driven models often require large datasets and lack interpretability. With the emergence of Industry 4.0, there is a growing demand for intelligent, adaptive, and data-efficient modeling frameworks. Artificial intelligence techniques have shown promise in this domain, but their effectiveness is limited by data scarcity and black-box behavior. To address these limitations, Scientific Machine Learning (SciML) combines physical knowledge with machine learning to improve both accuracy and interpretability. This study proposes the use of Physics-Informed Neural Networks (PINNs) to model bioreactor dynamics. By embedding governing equations directly into the learning process, PINNs enable accurate modeling and parameter estimation even with sparse experimental data.

Materials and methods

The pilot study investigates cultivations of *Escherichia coli* engineered for recombinant nanobody production, using data from both batch and fed-batch fermentation processes [1]. The primary aim is to evaluate the ability of Physics-Informed Neural Networks (PINNs) to accurately represent bioreactor dynamics and to infer functional relationships governing kinetic parameters. Model performance is validated against experimental data obtained from pilot-scale *E. coli* cultivations. The work focuses on assessing the data efficiency of the PINN framework in estimating kinetic parameters and reconstructing latent state trajectories from sparse measurements, while also identifying unknown, time-varying kinetic functions $\theta(t)$ without assuming predefined parametric forms. In parallel, the approach supports real-time data quality assessment through the detection of anomalous or inconsistent measurements. The methodology is initialized with a minimal set of governing equations and limited experimental data, and the digital twin is progressively refined as new observations become available. Its generalizability is further examined under dynamically changing process conditions, such as variations in inlet flow rates, in order to reflect realistic operational scenarios.

Results and discussion

The application of the Physics-Informed Neural Network (PINN) framework established a data-efficient basis for bioreactor digital twin development. The model maintained reliable performance under limited data availability by incorporating the governing physical equations directly into the training process. Successful twinning was achieved for both batch and fed-batch bioreactor systems, demonstrating the framework's flexibility across different operational modes. The resulting digital twins produced dynamic representations of kinetic parameters, expressed as time-varying, experiment-specific functions rather than fixed coefficients. These representations enabled the generation of digital threads that captured process-dependent behavior, improving the interpretability of the system and allowing the model to adapt to varying operating conditions in real time. Across all evaluated scenarios, the PINN framework outperformed conventional data-driven models in both short- and long-term state prediction tasks, with improvements in

prediction accuracy reaching up to 80%. Validation using a rolling window strategy under varying levels of data availability confirmed the robustness and generalization capability of the approach, particularly in sparse-data regimes. The incorporation of physical constraints further ensured stable predictive performance in nonlinear operating regions where purely data-driven models exhibited significant deviations. In addition to predictive accuracy, the generated digital threads enabled the identification of anomalous or inconsistent measurements, providing a mechanism for real-time data quality assessment. This capability supported continuous model refinement and improved overall process reliability. Collectively, these results demonstrate the potential of PINNs as a core modeling framework for digital twins, with strong applicability in model-based control and online optimization of bioprocesses.

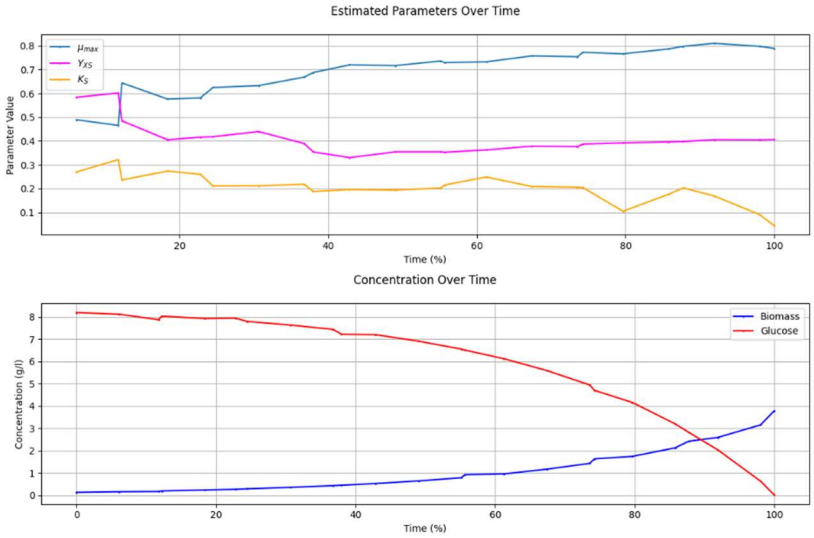


Figure 13: Evolution of estimated kinetic parameters and state variables for batch bioreactor

Acknowledgements: This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme BIOINDUSTRY 4.0 (grant agreement 101094287)

References

[1] Alonso Villela, S. M., Ghezal-Kraïem, H., Bouhaouala-Zahar, B., Bideaux, C., Aceves Lara, C. A., & Fillaudeau, L. Effect of temperature on the production of a recombinant antivenom in fed-batch mode. Applied Microbiology and Biotechnology, 105(3), 1017–1030 (2021). https://doi.org/10.1007/s00253-021-11093-5

CFD-based design of Chemical Vapor Deposition reactors for the deposition of silicon on filaments

G.P. Gakis[1*], I.G. Aviziotis[1,2], E.D. Koronaki[1,3], D. Davazoglou[2], A.G. Boudouvis[1]

[1] School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA), Heroon Polytechniou 9, 15780 Zografou, Greece

[2] NCSR "Demokritos", Institute of Nanoscience and Nanotechnology, POB 60228, 153 10 Agia Paraskevi Attiki, Greece.

[3] Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST), Esch-sur-Alzette, L4364, Luxembourg

[*]*Corresponding author email: gakisg@chemeng.ntua.gr*

keywords: *CVD; CFD; Silicon; filament; Reactor modelling.*

Introduction

Silicon (Si) thin films are foundational to technologies ranging from microelectronics and energy storage to photovoltaics and sensor platforms [1, 2], with Chemical Vapor Deposition (CVD) being the standard process for Si film growth[3]. The demand for CVD on non-planar structures has shifted attention toward filament-based CVD[4]. Although in most cases the filament acts as the thermal source of the process[4], it can also act as both the substrate and the thermal driver, allowing localized heating, reduced thermal budget, and potentially higher growth rates. However, these processes are characterized by complex phenomena, such as steep thermal gradients, buoyancy-driven flow recirculation, and spatially varying precursor concentrations. Most existing studies fail to capture this complexity, as the analysis of the underlying mechanisms is an experimentally challenging task. To bridge this gap, we develop a three-dimensional Computational Fluid Dynamics (CFD) model of Si deposition on heated tungsten (W) filaments. The model integrates gas-phase flow, heat transfer, species transport, gas-phase reaction kinetics, and surface deposition within a unified framework, and it is validated against three independent experimental datasets [3, 5, 6]. Beyond predictive accuracy, the model serves as a diagnostic platform to reveal the mechanistic interplay between reaction kinetics and transport phenomena. Furthermore, it assists the optimization of the CVD process through the study of the influence of both process conditions and reactor design parameters.

Materials and methods

The developed model is a three-dimensional CFD model, which simulates the transport phenomena within the reactor, coupled with a kinetic model for the simulation of the reaction mechanisms in both the gas phase and on the filament surface. The model was validated against three independent experimental datasets [3, 5, 6].

Results and discussion

The model showed excellent predictive ability towards the experimental studies in the literature. The transport phenomena within the reactor chamber were analyzed, and their interplay with chemical reactions was investigated. The dependence of the Si film deposition on several process parameters was investigated in detail. Representative results are shown in Figure 1.

Besides the effect of process conditions, the CVD process using different reactor designs was investigated. The effect of the filament diameter on the transport phenomena, localized reaction rates, and the resulting Si deposition was thoroughly studied. Furthermore, the potential incorporation of multi-filament reactor

setups was studied. The different results for single and multi-filament setups were explained on the basis of the underlying process mechanisms. Representative results are shown in Figure 2.

Conclusions

This work reframes filament CVD not as a minor extension of planar systems, but as a distinct reactor architecture that demands a geometry-aware, physically coupled design methodology. Our model establishes a foundation for rigorous, mechanistically grounded optimization and paves the way for knowledge-driven scale-up of filament-based Si deposition to industrially relevant throughputs.

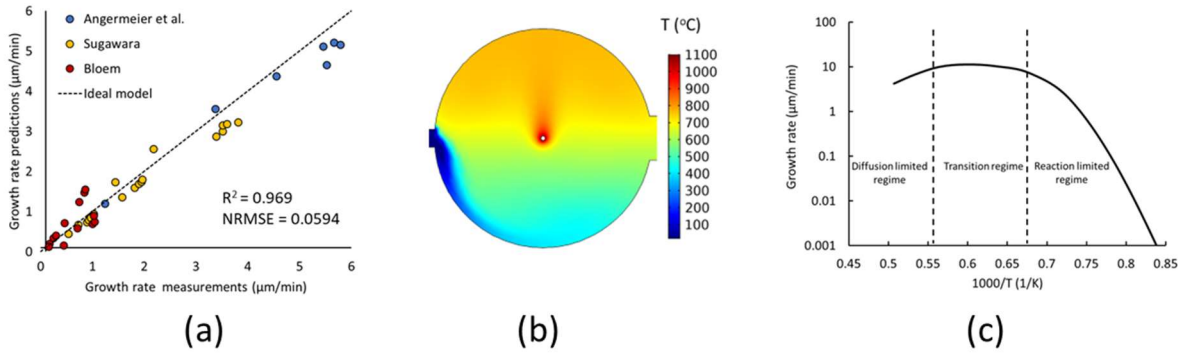


Figure 1. *Computational model results: a) Model validation, b) Temperature distribution within the chamber, c) Arrhenius plot for the deposition of Si filaments.*

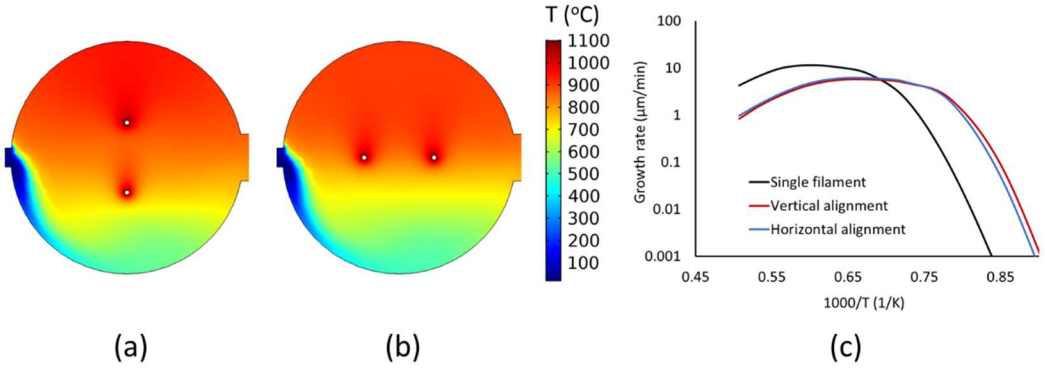


Figure 2. *Effect of multi-filament design: Temperature distribution for a) Vertical alignment, b) horizontal alignment. c) Arrhenius plot for the deposition of Si filaments on the different filament setups*

Acknowledgements: The current work has received funding from the Hellenic Foundation for Research and Innovation (HFRI) program Data4Solar, project ID No 16568. This research was funded in part by the Luxembourg National Research Fund (FNR), grant reference [16758846].

References

[1] R. Basu, A review on single crystal and thin film Si–Ge alloy: growth and applications, Materials Advances 3(11) (2022) 4489-4513. https://doi.org/10.1039/D2MA00104G.

[2] K. ElKhamisy, H. Abdelhamid, E.-S.M. El-Rabaie, N. Abdel-Salam, A Comprehensive Survey of Silicon Thin-film Solar Cell: Challenges and Novel Trends, Plasmonics 19(1) (2024) 1-20. https://doi.org/10.1007/s11468-023-01905-x.
[3] D. Angermeier, R. Monna, A. Slaoui, J.C. Muller, Modeling and Analysis of the Silicon Epitaxial Growth with SiHCl3 in a Horizontal Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition Reactor, Journal of The Electrochemical Society 144(9) (1997) 3256. https://doi.org/10.1149/1.1837993.
[4] N.J. Sutemire, M.V. Rix, R.P. Durman, M.A. Baker, M.J. Whiting, Growth anomalies in CVD silicon carbide monofilaments for metal matrix composites, Materialia 16 (2021) 101087. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101087.
[5] J. Bloem, Silicon Epitaxy from Mixtures of SiH4 and HCl, Journal of The Electrochemical Society 117(11) (1970) 1397. https://doi.org/10.1149/1.2407330.
[6] K. Sugawara, Silicon Epitaxial Growth by Rotating Disk Method, Journal of The Electrochemical Society 119(12) (1972) 1749. https://doi.org/10.1149/1.2404093.

Modeling of methanol synthesis in a fluidized-bed membrane reactor

P. Boutikos[1,2]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece

[2]Foundation of Research and Technology Hellas, Institute of Chemical Engineering Sciences (FORTH/ICEHT), Stadiou Str, Platani Rion, 26504, Patras, Greece

Corresponding author email: panagiotisb@chemeng.upatras.gr

keywords: *methanol synthesis, fluidized-bed membrane reactor, mathematical model, simulation.*

Introduction

In the light of environmental challenges (e.g. climate change, air and water pollution) and the impending demand for energy, the 28th Conference of Parties (COP28) emphasized the urgent need to phase out fossil fuels from future energy systems and the reduction of greenhouse gas emissions by approximately 43% by 2030 (Abashar et al., 2025). Carbon dioxide (CO_2) is a significant contributor to global warming. The increasing levels of CO_2 concentration in the atmosphere prompted academia and industry to search for ways to reduce CO_2 emissions. CO_2 storage and sequestration and CO_2 utilization as chemical feedstock are promising approaches for CO_2 mitigation. Conversion of CO_2 with H_2 to methanol is of particular interest, since methanol is a key stone in the industrial sector, producing several chemicals such as dimethyl ether (DME) and acetic acid (Goeppert et al., 2018). As a chemical carrier, MeOH can be used directly as fuel, for example in direct methanol fuel cells (Samimi et al., 2018). Methanol synthesis from CO_2 ($CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O, \Delta H_R^0 = -50\ \mathrm{kJ/mol}$) is accompanied by the reverse water gas shift reaction ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O, \Delta H_R^0 = 39\ \mathrm{kJ/mol}$). It is an exothermic reaction, and it is thermodynamically favored at low temperatures and high pressures. In addition, the formation of large amounts of water inhibits the reaction due to the blockage of site and leads to the deactivation of the catalyst. To overcome the thermodynamic limitations, removing selectively one of the products (e.g. H_2O) in fluidized-bed membrane reactor can shift the reaction equilibrium towards enhanced product yield. Fluidized bed reactors provide low pressure drop, low axial dispersion of gases and high mass and heat transfer rates. Herein, in this work, a one-dimensional mathematical model will be developed for methanol synthesis in a fluidized-bed membrane reactor. Main objective of this study is to understand the effect of membrane permselectivity, reaction and permeation rate on the performance of the membrane reactor. Moreover, the influence of different feed streams (syngas, flue gas+H_2) will be also examined.

Materials and methods

The mathematical model developed is based on the two-phase bubbling bed reactor model of Grace (1984). This model considers that the bed is divided into two phases: bubble and emulsion phase. For the bubbling flow regime, the bubble (or dilute) phase consists of voids and is responsible for most of the gas flow through the bed. The emulsion (or dense) phase consists of solid particles and interstitial gas, where most of the reactions occur. It is considered that the gas flows through a dense emulsion phase at a relative velocity equal to the minimum fluidization velocity (u_{mf}), while the remaining gas rises with the bubbles at a velocity u_b. The mass conservation equations for the bubble, emulsion and membrane (permeation) side are presented below. The kinetic model of Graaf et al. (1988), a Langmuir-Hinshelwood type of reaction law, over a $CuO/ZnO/Al_2O_3$ catalyst is considered.

Bubble: $$\frac{\partial F_{i,b}}{\partial z} = \mathrm{K_{be}} a_b C_t \left(\mathrm{C_{i,e}} - \mathrm{C_{i,b}}\right) + \gamma \delta \rho_p \sum_j \nu_{ij} \mathrm{r_{i,b}} - \delta Q_{i.b}$$

Emulsion phase: $\frac{\partial F_{i,e}}{\partial z} = \delta K_{be}\left(C_{i,e} - C_{i,b}\right) + (1-\delta)\left(1-\varepsilon_{mf}\right)\rho_p \sum_j \nu_{ij} r_{i,e} - (1-\delta)Q_{i,e}$

Permeate side: $\frac{\partial F_{i,p}}{\partial z} = \delta Q_{i.b} + (1-\delta)Q_{i,e}$

where $F_{i,b}$, $F_{i,e}$, $F_{i,p}$ are the molar flow rates of components (CH_3OH, CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_4) at bubble, emulsion phase and permeate side respectively, k_{be}, a_b, C_t are the mass transfer coefficient, the surface area of the bubble and the total concentration correspondingly, $C_{i,e}$ and $C_{i,b}$ are the concentrations of the components at bubble and emulsion phase, $r_{i,e}$ is the reaction rates. In addition, γ, δ and $Q_{i,b}$ and $Q_{i,e}$ are the volume fraction of catalyst occupied by the solid particle in bubble, the bubble phase volume and the permeabilities of each component at the bubble and emulsion phase respectively.

To understand the interplay between reaction and permeation rates and their effect on the membrane reactor performance, two dimensionless numbers are used, Damkhöler (Da) and Permeation (Pe) number.

Results and discussion

The molar flow rate of CO_2 along the reactor axis is shown in Figure 1. The membrane permselectivity is equal to 20. For all the combinations of Da and Pe, the flow rate decreases along the length of the reactor. When Da = 0 (only separation), the decrease is owed to permeation through the membrane. In the case of a fluidized-bed reactor (Pe = 0, only reaction), the flow rate of CO_2 is decreasing and approaches a plateau. A significant decrease in CO_2 flow rate occurs when Da<Pe, since the H_2O removal through the membrane is higher than the CO_2 consumption due to the reaction.

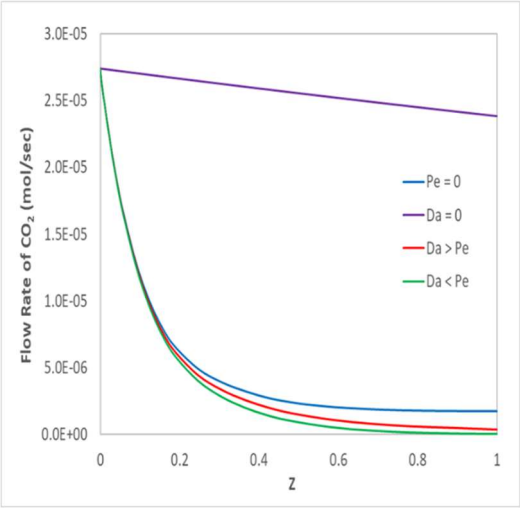


Figure 1. *Flow rate of CO_2 along the length of the reactor.*

Conclusions

The effect of Da and Pe number and operational parameters on the membrane reactor performance was investigated by simulating the operation of the reactor. A pronounced decrease in the CO_2 flow rate achieved when the permeation rate exceeds the reaction rate (Da<Pe).

References

Abashar, M.E.E, 2025. Enhancing CO_2 hydrogenation to methanol: The effects of in-situ sorption and

condensation on the performance of a low-pressure circulating fast fluidized bed reactor, Chem. Eng. J., 505 158845.

Goeppert, A., Olah, G.A., Syra Prakash, G.K., 2018. Toward a sustainable carbon cycle, in: Green Chemistry, Elsevier, pp 919 – 962.

Samimi, F., Rahimpour M.R., 2018. Direct methanol fuel cell, in Methanol, Elsevier, 381 – 397.

Grace, JR. 1984. Generalized models for isothermal fluidized bed reactors. In: Doraiswamy LK, editor. Recent advances in the engineering analysis of chemically reacting system. New Delhi, India: Wiley Eastern; 1984.

p. 237.

Graaf, G.H., Stamhuis, E.J., Beenackers, A.A.C.M. 1988. Kinetics of low-pressure methanol synthesis. Chem. Eng. Sci. 3185 – 3195.

Ηλεκτροχημικές & ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες

Ανάπτυξη ηλεκτροχημικής μεθοδολογίας για τη συσχέτιση των λειτουργικών χαρακτηριστικών μπαταριών ιόντων λιθίου με την υποβάθμιση τους

Ε. Καραχάλιου[1], Λ. Τσιτσιμπή[1], Α. Παπαδεράκης[2] και Α. Καραντώνης[2]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: elenikarachaliou6@gmail.com

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε ηλεκτροχημική μεθοδολογία για τη συσχέτιση των λειτουργικών χαρακτηριστικών μπαταριών $LiFePO_4$ με τις διεργασίες που καθορίζουν τη συμπεριφορά και την εξέλιξή τους. Πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη παραμετρική μελέτη υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, καθώς και εφαρμογή πρωτοκόλλων αργής και γρήγορης φόρτισης–εκφόρτισης, με στόχο την αποτύπωση των μεταβολών στα φάσματα εμπέδησης και στα διαγράμματα φόρτισης–εκφόρτισης. Τα πειραματικά δεδομένα συσχετίστηκαν με υπολογιστικές προσομοιώσεις, επιτρέποντας την κατανόηση των μηχανισμών που επηρεάζουν την αντίσταση, την κινητική της αντίδρασης και τη συμπεριφορά των ιόντων λιθίου στο ηλεκτρόδιο. Η συνδυαστική ανάλυση οδήγησε στη μαθηματικοποίηση της λειτουργίας του πορώδους ηλεκτροδίου και στην ανάδειξη παραμέτρων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της κατάστασης υγείας μιας μπαταρίας.

Λέξεις κλειδιά: Μπαταρίες λιθίου; Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης, Κατάσταση φόρτισης (SoC); Κατάσταση υγείας (SoH).

1,ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αυξανόμενη χρήση μπαταριών ιόντων λιθίου σε εφαρμογές όπως η ηλεκτροκίνηση και τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας ανέδειξε την ανάγκη για βαθύτερη κατανόηση των φυσικών και ηλεκτροχημικών διεργασιών που καθορίζουν τη λειτουργία και την υποβάθμισή τους. Η λειτουργία των συστημάτων αυτών βασίζεται σε μηχανισμούς παρεμβολής ιόντων λιθίου (intercalation) στα υλικά των ηλεκτροδίων, οι οποίοι συνοδεύονται από μια σειρά διεργασιών όπως η μεταφορά φορτίου στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη και η διάχυση των ιόντων στο εσωτερικό της δομής των ενεργών υλικών. Παράμετροι όπως η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και των υλικών των ηλεκτροδίων, η κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και τα φαινόμενα διάχυσης επηρεάζουν άμεσα την απόδοση και τη διάρκεια ζωής των μπαταριών. Η ποσοτική συσχέτιση των διεργασιών αυτών με πειραματικά ηλεκτροχημικά δεδομένα αποτελεί βασικό βήμα για την ανάπτυξη αξιόπιστων μεθόδων αξιολόγησης της λειτουργικής κατάστασης μιας μπαταρίας. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν μπαταρίες ιόντων λιθίου τύπου φωσφορικού σιδήρου λιθίου ($LiFePO_4$ – LFP), με κύριο στόχο τη συσχέτιση των φασμάτων ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) με βασικά λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος. Επιδιώχθηκε η αντιστοίχιση των χαρακτηριστικών των φασμάτων με φυσικές παραμέτρους της μπαταρίας, όπως οι εσωτερικές αντιστάσεις, η κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και οι μηχανισμοί μεταφοράς και διάχυσης των ιόντων λιθίου στο εσωτερικό των ηλεκτροδίων.

2. Πειραματικό Μέρος - Αποτελέσματα

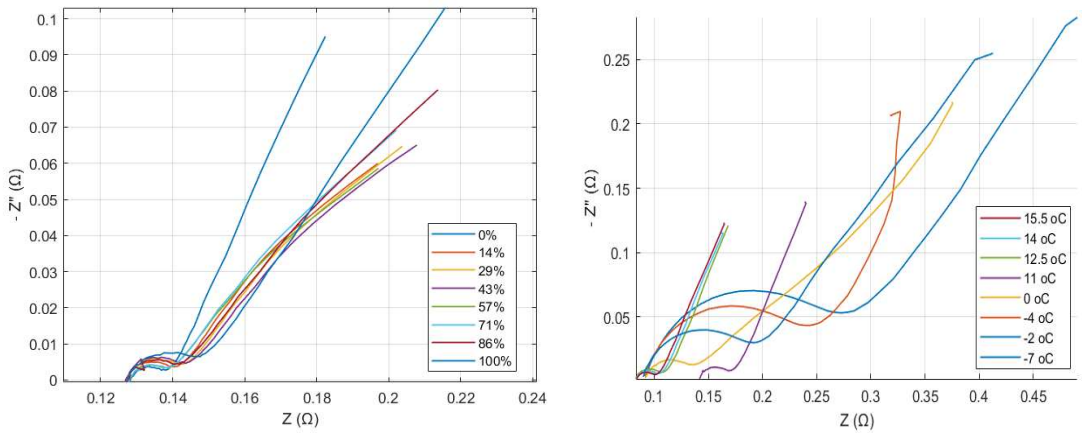
2.1. Πειραματική διαδικασία

Στο πρώτο στάδιο της εργασίας πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη διερεύνηση της λειτουργικής συμπεριφοράς των κελιών LFP χωρητικότητας 1,1Ah και ονομαστικής τάσης 3,3V υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, με στόχο τη συσχέτιση των μεταβολών των φασμάτων εμπέδησης με τα υποκείμενα φυσικοχημικά φαινόμενα. Εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του ρυθμού φόρτισης, της κατάστασης φόρτισης (SoC), καθώς και παλμικών φορτίσεων, ενώ παράλληλα μελετήθηκε η τάση ισορροπίας και η συμπεριφορά των κελιών σε περιόδους ανάπαυσης (rest). Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν με υπολογιστικές προσομοιώσεις, στις οποίες μεταβλήθηκαν οι αντίστοιχες παράμετροι, ώστε να επιβεβαιωθεί αριθμητικά η επίδρασή τους στη συχνοτική απόκριση και να διατυπωθεί η φυσικοχημική ερμηνεία των φασμάτων.

Σε δεύτερο στάδιο εφαρμόστηκαν συστηματικά πρωτόκολλα αργής (0,1 C) και ταχείας (1 C) φόρτισης, με σκοπό την παρακολούθηση της εξέλιξης των ηλεκτροχημικών παραμέτρων κατά τη γήρανση των κελιών. Η περιοδική λήψη φασμάτων εμπέδησης σε συνδυασμό με ελεγχόμενους κύκλους φόρτισης–εκφόρτισης επέτρεψε την αποτύπωση των μεταβολών που συνδέονται με την υποβάθμιση της μπαταρίας και τη συσχέτισή τους με συγκεκριμένες παραμέτρους, όπως η αντίσταση μεταφοράς φορτίου, η αντίσταση ηλεκτρολύτη και οι χαρακτηριστικοί χρόνοι διάχυσης. Με τον τρόπο αυτό αναδείχθηκαν δείκτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της κατάστασης υγείας (SoH) των κελιών.

2.2 Αποτελέσματα

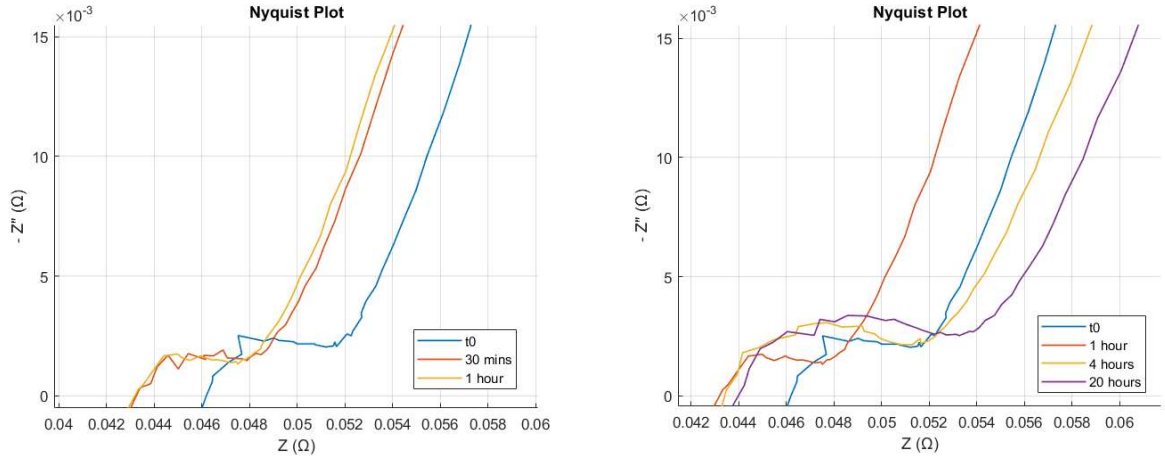
Το ποσοστό λιθίωσης καθορίζεται από την κατάσταση φόρτισης της μπαταρίας. Στην πλήρη φόρτιση η κάθοδος είναι πλήρως λιθιωμένη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, το ποσοστό λιθίωσης του ηλεκτροδίου επηρεάζει τόσο το μέγεθος του ημικυκλίου, που σχετίζεται με τον ρυθμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, όσο και την κλίση στις χαμηλές συχνότητες, η οποία αντανακλά διεργασίες παρεμβολής και διάχυσης στο στερεό υλικό. Αντίστοιχα, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερα έντονη, μεταβάλλοντας σημαντικά την κινητική της αντίδρασης (αργή κινητική σε χαμηλές θερμοκρασίες) και την αγωγιμότητα των υλικών (μείωση αγωγιμότητας για χαμηλές θερμοκρασίες), γεγονός που αποτυπώνεται στη συνολική μορφή των φασμάτων εμπέδησης.



Σχήμα 1. EIS σε διαφορετικά SoC (αριστερά) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (δεξιά).

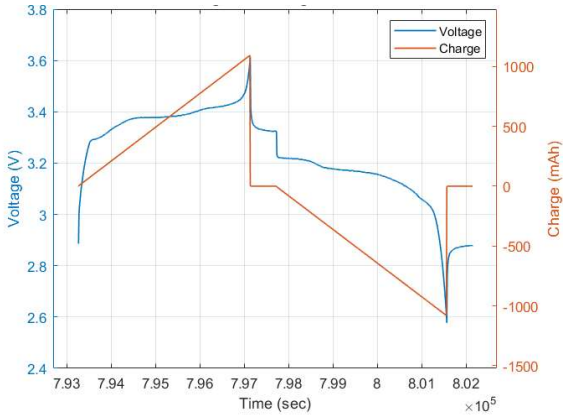
Τα πειράματα στα οποία μελετήθηκε η χαλάρωση (relaxation) της μπαταρίας, δηλαδή πλήρης φόρτιση της μπαταρίας και καταγραφή των φασμάτων εμπέδησης μετά από διαφορετικούς χρόνους χαλάρωσης, αποδείχθηκαν ιδιαίτερα κατατοπιστικά, καθώς ανέδειξαν τις πολλαπλές θερμοδυναμικές καταστάσεις που αναπτύσσονται κατά τον κύκλο φόρτισης–εκφόρτισης. Μετά την αργή φόρτιση στο 0,1C, όπως βλέπουμε στο σχήμα 2, τα φάσματα εμπέδησης έδειξαν αρχικά μετατόπιση προς χαμηλότερες τιμές πραγματικής αντίστασης και μείωση του ημικυκλίου, γεγονός που υποδηλώνει προσωρινή αύξηση της αγωγιμότητας

λόγω ανακατανομής των ιόντων λιθίου σε κινητικά ευνοϊκότερες θέσεις. Σε μεγαλύτερους χρόνους ανάπαυσης, η αντίσταση αυξάνεται και το ημικύκλιο διευρύνεται, αντανακλώντας τη σταδιακή σταθεροποίηση της κατανομής του λιθίου και τη μείωση των τοπικών εναλλαγών μεταξύ λιθιωμένων και μη λιθιωμένων περιοχών—μηχανισμού που συμβάλλει καθοριστικά στην αποτελεσματική αγωγιμότητα του υλικού LFP.



Σχήμα 2. EIS μετά από πλήρη φόρτιση και χαλάρωση της μπαταρίας, για χρόνο t

Αφού ολοκληρώθηκε η διερεύνηση των επιμέρους παραμέτρων που επηρεάζουν τη συμπεριφορά της μπαταρίας, ακολούθησε συστηματική μελέτη γήρανσης εφαρμόζοντας ένα αργό και ένα γρήγορο πρωτόκολλο φόρτισης - εκφόρτισης, με στόχο την ταυτόχρονη παρακολούθηση και ερμηνεία των αντίστοιχων μηχανισμών υποβάθμισης. Στα διαγράμματα φόρτισης - εκφόρτισης του Σχήματος 3 διακρίνονται τα τρία χαρακτηριστικά πλατώ φόρτισης και εκφόρτισης, τα οποία αντιστοιχούν στις θερμοδυναμικά ευνοϊκές θέσεις των ιόντων λιθίου στο πλέγμα του LFP. Με την εξέλιξη των κύκλων τα πλατώ μειώνονται και η διαθέσιμη χωρητικότητα περιορίζεται.

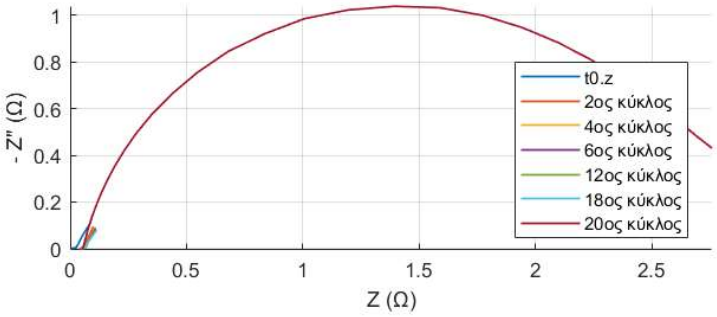


Σχήμα 3. Φόρτιση και εκφόρτιση μπαταρίας LFP με ρυθμό 1C

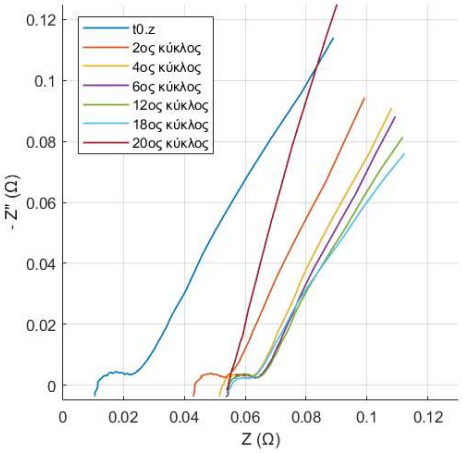
Στο γρήγορο πρωτόκολλο 1C η μπαταρία παραμένει σταθερή χωρίς καμία μεταβολή για περίπου 300 κύκλους, δείχνοντας υψηλή αντοχή σε υψηλό C-rate.

Στο αργό πρωτόκολλο 0,1C, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4, 5 και 6, αρχικά παρατηρείται έντονη μετατόπιση του ημικυκλίου προς υψηλότερες αντιστάσεις λόγω μείωσης αγωγιμότητας και ανάπτυξης SEI, δηλαδή του στρώματος στερεού ηλεκτρολύτη στην διεπιφάνεια. Ακολουθεί σταθεροποίηση με ήπια αύξηση του ημικυκλίου, που υποδηλώνει βραδύτερη κινητική και δυσκολότερη διάχυση. Στο τελικό στάδιο

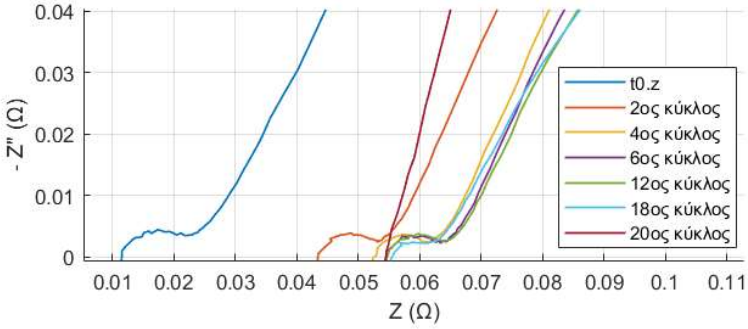
εμφανίζεται απότομη μείωση του ημικυκλίου, ένδειξη ρήξης του SEI και έναρξης παράπλευρων αντιδράσεων που οδηγούν σε ταχεία υποβάθμιση. Τα δυναμικά φόρτισης–εκφόρτισης καταγράφουν προοδευτικά αρνητικότερες υπερτάσεις και σημαντική απώλεια χωρητικότητας.



Σχήμα 4. Διάγραμμα Nyquist του πειράματος γήρανσης στο 0.1C



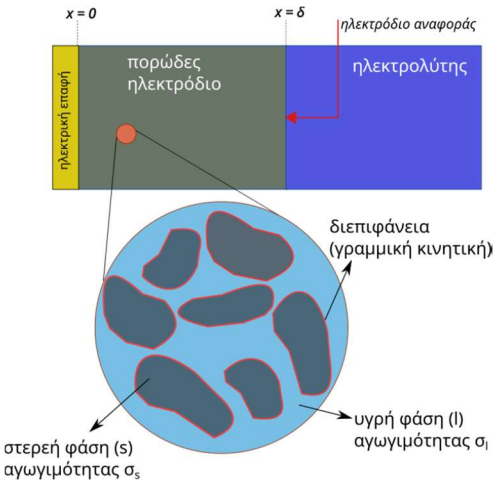
Σχήμα 5: Περαιτέρω μεγέθυνση του ίδιου σχ. 4 στις υψηλές – μεσαίες συχνότητες.



Σχήμα 6. Περαιτέρω μεγέθυνση του σχ. 4 στις μεγάλες συχνότητες, με έμφαση στις μεταβολές της κινητικής και της συνολικής αντίστασης.

2.3. Μοντελοποίηση εμπέδησης πορώδους ηλεκτροδίου με αντίδραση παρεμβολής

Η μοντελοποίηση των φασμάτων εμπέδησης πορώδους ηλεκτροδίου με αντίδραση παρεμβολής βασίζεται στην σχηματική αναπαράσταση του Σχ. 7. Το πορώδες ηλεκτρόδιο θεωρείται ως ένα συνεχές μέσο το οποίο χαρακτηρίζεται από δύο ειδικές αγωγιμότητες, αυτή του στερεού (LFP) και αυτή του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Στην διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων συμβαίνει η αντίδραση παρεμβολής.



Σχήμα 7: Αναπαράσταση πορώδους ηλεκτροδίου

Η αντίδραση παρεμβολής θεωρείται ότι συμβαίνει ως εξής:

$$\mathbf{A^+ + \Theta_s + e^- \rightleftharpoons A\Theta_s} \quad (1)$$

όπου A+ το κατιόν λιθίου στη υγρή φάση, Θs η θέση υποδοχής εντός της στερεής φάσης (φάση s) και AΘs το παρεμβλημένο κατιόν εντός της στερεής φάσης. Κατά την αυθόρμητη λειτουργία του ηλεκτροδίου (α) Το υλικό του ηλεκτροδίου, S, ανάγεται. (β)Το κατιόν παρεμβολής διασχίζει τη διεπιφάνεια μεταξύ της υγρής φάσης του πόρου και της στερεής φάσης ώστε να ισοσταθμιστεί το φορτίο. (γ) Το κατιόν διαχέεται εντός της φάσης s και καταλαμβάνει μία θέση στο πλέγμα του στερεού. Στην κατάσταση αυτή θεωρούμε ότι το κατιόν έχει παρεμβληθεί.

Αν θεωρηθεί ότι τα σωματίδια του ηλεκτροδίου LFP είναι σφαιρικά τότε αποδεικνύεται ότι η φαραντaϊκή εμπέδηση θα δίνεται από τη σχέση:

$$Z_f = Y_f^{-1} = R_{ct} + R_{ct}\frac{\omega_2}{\omega_s}\frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_s}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_s}} - \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_s}}\right)} \quad (2)$$

Και η συνολική εμπέδηση του ηλεκτροδίου:

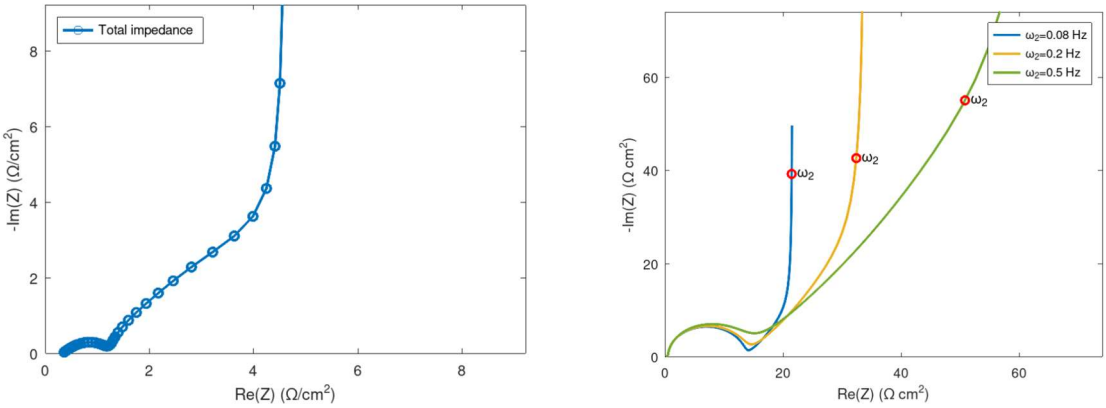
$$Z(\omega) = \frac{2}{\lambda''(\sigma_s + \sigma_1)\sinh(\lambda''\delta)} + \frac{\delta}{\sigma_s + \sigma_1} + \frac{\sigma_s^2 + \sigma_1^2}{\lambda''\,\sigma_s\sigma_1(\sigma_s + \sigma_1)}\coth(\lambda''\delta) \quad (3)$$

Όπου η παράμετρος λ'' δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda'' = \frac{1}{\delta}\sqrt{\frac{j\omega + \frac{Y_f}{C_{dl}}}{\omega_1}} \quad (4)$$

Σύμφωνα με το παραπάνω μοντέλο λοιπόν, η εμπέδηση χαρακτηρίζεται από τέσσερεις χαρακτηριστικές συχνότητες οι οποίες έχουν συγκεκριμένη φυσική σημασία. Η συχνότητα $\omega_0 = \frac{1}{R_{ct}C_{dl}}$ συνδέεται με τη μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια. Η συχνότητα $\omega_1 = \frac{\sigma_s\sigma_l}{\alpha\delta^2 C_{dl}(\sigma_s+\sigma_l)}$ σχετίζεται με τις αγωγιμότητες των δύο φάσεων. Η συχνότητα $\omega_2 = \frac{1}{r_s F}\frac{\partial i_f}{\partial c_s}$ συνδέεται με την συγκέντρωση του λιθίου εντός της στερεής φάσης, δηλαδή με την κατάσταση φόρτισης. Τέλος, η συχνότητα $\omega_s = \frac{D_s}{r_s^2}$ εκφράζει την επίδραση της διάχυσης και της γεωμετρίας.

Η εξίσωση αυτή εξήχθη με σκοπό να αποτυπωθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η συχνοεξαρτώμενη συμπεριφορά του πορώδους ηλεκτροδίου, ώστε να ερμηνευθεί η μορφή των φασμάτων εμπέδησης και να καταστεί δυνατή η αξιόπιστη υλοποίηση των υπολογιστικών προσομοιώσεων.



Σχήμα 8: Αριστερά φαίνεται το διάγραμμα Nyquist του μοντέλου πορώδους ηλεκτροδίου, ενώ δεξιά παρουσιάζεται η επίδραση της χαρακτηριστικής συχνότητας ω_2στη μορφή της εμπέδησης.

Ένα παράδειγμα της πρόβλεψης του μοντέλου παρουσιάζεται στο Σχ. 8. Αριστερά παρουσιάζεται μια γενική περίπτωση εμπέδησης πορώδους ηλεκτροδίου παρουσία αντίδρσασης παρεμβολής, ενώ δεξιά παρουσιάζεται η επίδραση του ποσοστού λιθίωσης (SOC) στο φάσμα. Διαπιστώνεται ότι το μοντέλο αναπαράγει επιτυχώς τις πειραματικές παρατηρήσεις.

3.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε επέτρεψε τη μοντελοποίηση της λειτουργίας της μπαταρίας LFP, βασισμένη αποκλειστικά στις φυσικές και χημικές διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη φόρτιση και εκφόρτιση, καθιστώντας δυνατή την απομόνωση των επιμέρους ηλεκτροχημικών παραμέτρων και την παρακολούθηση της εξέλιξής τους κατά τη διάρκεια ζωής της. Η αργή φόρτιση – εκφόρτιση αποδείχθηκε πιο επιβαρυντική, οδηγώντας σε ταχύτερη υποβάθμιση σε σχέση με το γρήγορο πρωτόκολλο. Η επιτυχής παραμετρική μελέτη με το συγκεκριμένο πρωτόκολλο δείχνει ότι η ίδια προσέγγιση μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλα προγράμματα φόρτισης - εκφόρτισης, επιτρέποντας την αξιόπιστη εκτίμηση του SoH. Μέσω των υπολογιστικών εργαλείων κατέστη δυνατός ο εντοπισμός χαρακτηριστικών τιμών παραμέτρων που σηματοδοτούν την έναρξη ή την εξέλιξη της υποβάθμισης, ενισχύοντας τη δυνατότητα πρόγνωσης και αξιολόγησης της λειτουργικής κατάστασης των μπαταριών. Η μεθοδολογία αυτή μπορεί να αποτελέσει βάση για περαιτέρω ανάπτυξη εργαλείων πρόγνωσης και ελέγχου της λειτουργικής κατάστασης μπαταριών σε πραγματικές εφαρμογές και την ανάπτυξη συσκευών που θα ανιχνεύουν σε πραγματικό χρόνο τόσο την κατάσταση φόρτισης SoC, όσο και την κατάσταση υγείας SoH των μπαταριών λιθίου τύπου LFP.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Paasch G., Micka K., Gersdorf P., 1993. Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes. Electrochim. Acta, 38, 2653-2662.

Meyers J.P., Doyle M., Darling R.M., Newman J., 2000. The impedance of a porous electrode composed of intercalation particles. J. Electrochem. Soc., 147, 2930-2940.

Andre D., Meiler M., Steiner K., Wimmer Ch., Soczka-Guth T., Seuer D.U., 2011. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation. J. Power Sources, 196, 5334-5341.

Rojas C., Oca L., Lopetegi I., Iraola U., Carrasco J., 2024. A critical look at efficient parameter estimation methodologies of electrochemical models for Lithium-Ion cells. J. Energy Storage, 80, 110384

Εκλεκτική ηλεκτροχημική οξείδωση αναγωγικών σακχάρων σε ηλεκτρόδια ευγενών και μη ευγενών μετάλλων σε συνδυασμό με την αναγωγική παραγωγή πράσινου υδρογόνου

Κ. Βίγκος[1], Α. Παπαδεράκης[1] και Α. Καραντώνης[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: vigkosk@gmail.com

Περίληψη

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η αντικατάσταση της αντίδρασης παραγωγής οξυγόνου (OER) από μία αντίδραση εκλεκτικής οξείδωσης αναγωγικών σακχάρων, κατά τη διεργασία της ηλεκτρολυτικής παραγωγής υδρογόνου. Ως υποσχόμενη άνοδος επιλέχθηκε αυτή του οξειδίου του χαλκού, CuO, καθώς και αυτή του Au/CuO. Για το λόγο αυτό, μελετήθηκε η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του χαλκού, των οξειδίων του και του χρυσού σε αλκαλικό περιβάλλον, μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Αποτέλεσμα ήταν η εξαγωγή συμπερασμάτων για τις διάφορες μορφές και αντιδράσεις πάνω στην επιφάνεια των μετάλλων εντός του εύρους δυναμικού της ηλεκτρόλυσης του νερού. Εξετάσθηκε η οξείδωση της γλυκόζης στον χαλκό, τα οξείδιά του και τον χρυσό μέσω χρονοαμπερομετρικών πειραμάτων. Στον χαλκό και τα οξείδιά του παρατηρήθηκε η εξαιρετικά έντονη οξείδωση της γλυκόζης με σχάση των δεσμών άνθρακα και εκλεκτική παραγωγή φορμικού οξέος. Το πιο καταλυτικό υλικό προς αυτή την οξείδωση ήταν το CuO. Όσον αφορά τον χρυσό, η οξείδωση της γλυκόζης απέδωσε το γλουκονικό οξύ, χωρίς να παρατηρείται σχάση των δεσμών άνθρακα, επιβεβαιώνοντας την εξαιρετική εκλεκτική συμπεριφορά του χρυσού. Επιδιώχθηκε η σύνθεση μίας επιφάνειας ηλεκτροδίου CuO-Au, ώστε να διερευνηθεί το ενδεχόμενο ο χρυσός να μεταβάλλει τη καταλυτική συμπεριφορά του CuO προς αυτή του χρυσού. Η άνοδος αυτή παρουσίασε υποσχόμενες ιδιότητες σε σχέση με αυτή του CuO.

Λέξεις κλειδιά: *Ηλεκτροχημεία; Πράσινο υδρογόνο; Γλυκόζη; Οξείδωση.*

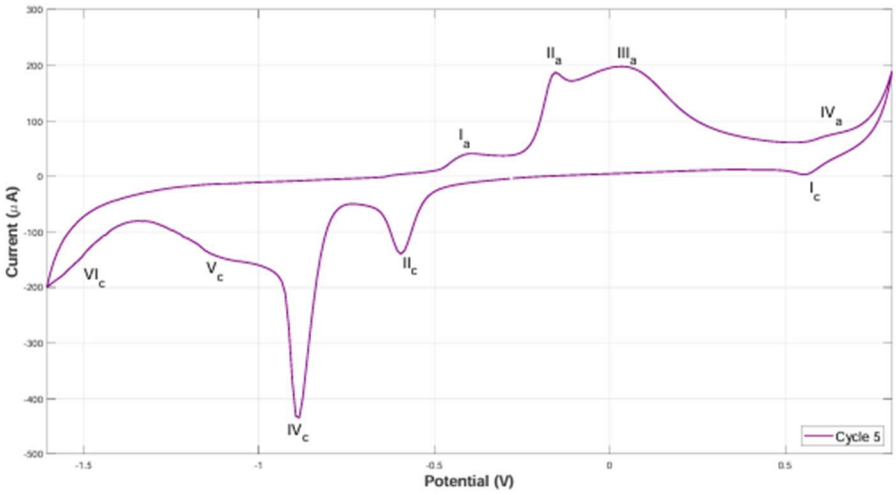
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η καθοδική παραγωγή πράσινου υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού εμφανίζει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω της περιβαλλοντικής αειφορίας της και της σχεδόν τριπλάσιας ενεργειακής πυκνότητας των 120 MJ/kg που παρουσιάζει το υδρογόνο σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα (Dash et al., 2023), όμως παρουσιάζει μεγάλες απαιτήσεις ρεύματος, καθιστώντας την οικονομικά και ενεργειακά μη βιώσιμη (Shaner et al., 2016). Η ηλεκτρόλυση του νερού, αν και θεωρητικά απλή, παρεμποδίζεται από την ενεργοβόρα ανοδική παραγωγή οξυγόνου, η οποία είναι τόσο κινητικά αργή όσο και θερμοδυναμικά απαιτητική (Creazzo et al., 2025). Ως εκ τούτου, θα ήταν χρήσιμη η αξιοποίηση της ηλεκτρικής ενέργειας της ανόδου του ηλεκτρολυτικού συστήματος προς την εκλεκτική παραγωγή κάποιου προϊόντος και όχι

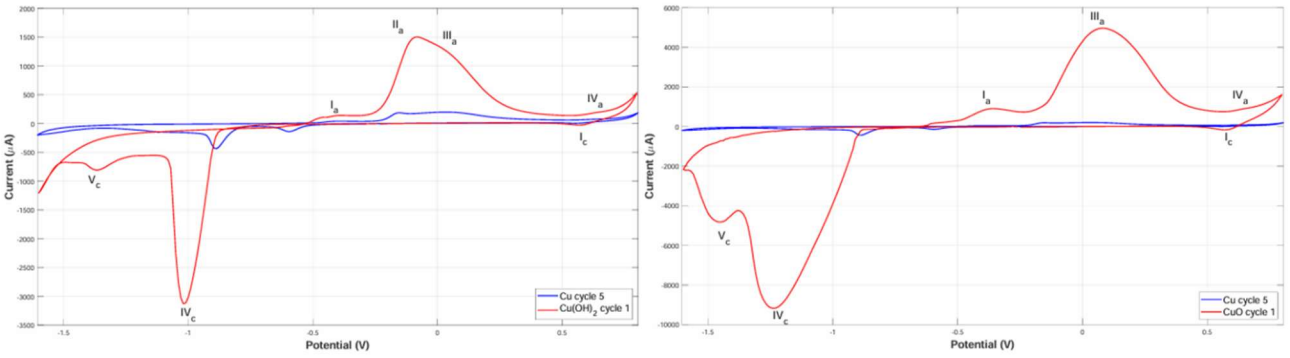
απλώς τη παραγωγή αέριου οξυγόνου, με σκοπό τη μέγιστη ενεργειακή απόδοση. Στη παρούσα μελέτη εξετάσθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση της γλυκόζης – ως το πιο κοινό σάκχαρο στη φύση – σε επιφάνειες χαλκού και οξειδίων αυτού, αλλά και χρυσού με απώτερο σκοπό τον συνδυασμό με τη καθοδική παραγωγή πράσινου υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού. Η γλυκόζη εμφανίζει ποικιλία πολύτιμων προϊόντων οξείδωσης, όπως γλουκονικό, οξικό, γλουκαρικό και φορμικό οξύ (Zhang and Huber, 2018) και η οξείδωσή της είναι θερμοδυναμικά ευνοούμενη σε σχέση με την ανοδική παραγωγή οξυγόνου (Zoulias et al., 2004). Όσον αφορά τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση, ο χρυσός έχει μελετηθεί εκτενώς και είναι από τους καλύτερους καταλύτες εμφανίζοντας εκλεκτική συμπεριφορά ως προς τη παραγωγή γλουκονικού οξέος (Medrano-Banda et al., 2024). Ο χαλκός δεν έχει εμφανίσει κάποια ένδειξη προς τη παραγωγή πολύτιμων οργανικών προϊόντων από τη γλυκόζη, ωστόσο βρίσκεται στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα και είναι ένα από τα πιο φθηνά και διαθέσιμα μέταλλα. Συνεπώς, αξίζει η μελέτη του ως επιφάνεια οξείδωσης της γλυκόζης, αναμένοντας την εκλεκτική παραγωγή κάποιου προϊόντος οξείδωσης από αυτά που προαναφέρθηκαν.

2. Ηλεκτροχημική Συμπεριφορά του Χαλκού σε Αλκαλικά Περιβάλλοντα

Προτού εξετασθεί η οξείδωση της γλυκόζης στον χαλκό και τα οξείδιά του, έγινε μία μελέτη του μετάλλου ως προς την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του σε αλκαλικά περιβάλλοντα (0.5 M NaOH – pH ≈ 13.5). Η επιλογή του αλκαλικού περιβάλλοντος βασίζεται στη σταθερότητα των οξειδίων του χαλκού και την αποφυγή παραπροϊόντων υδρόλυσης της γλυκόζης, όπως αναφέρουν οι Ganzha et al. (2011) και οι Liu et al. (2022). Η κυκλική βολταμετρία του Cu απεικονίζεται στο Σχήμα 1, ενώ των $Cu(OH)_2$ και CuO στο Σχήμα 2. Τα δυναμικά που αναφέρονται είναι ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (KCl 3 M).



Σχήμα 1. *Κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου χαλκού με επιφάνεια 0,018 cm² ,με ρυθμό σάρωσης 150 mV/s, σε διάλυμα NaOH 0,5 M.*

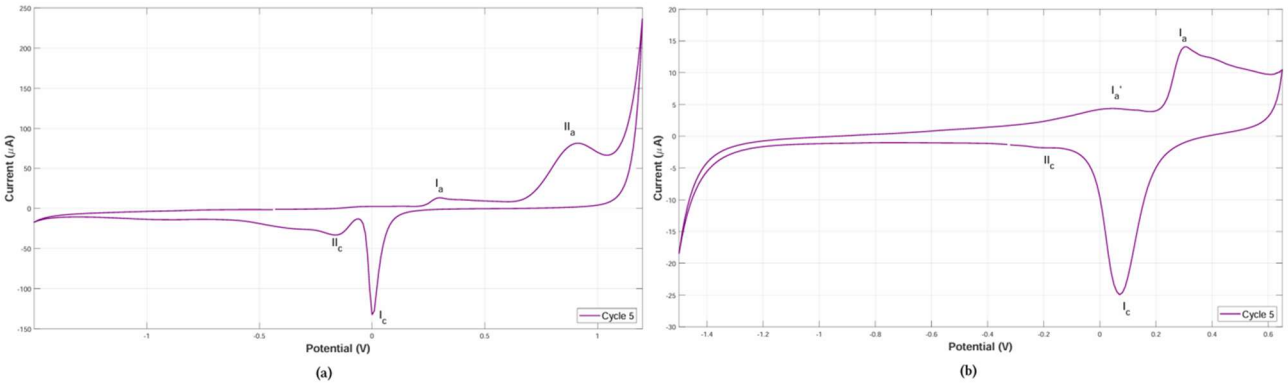


Σχήμα 2. *Κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου χαλκού επικαλυμμένου με $Cu(OH)_2$ (αριστερά) και CuO (δεξιά) με επιφάνεια 0,018 cm^2 (κόκκινες καμπύλες). Η μπλε καμπύλη απεικονίζει τη καμπύλη του Σχήματος 1. Ρυθμός σάρωσης 150 mV/s, διάλυμα NaOH 0,5 M.*

Από πειράματα κυκλικής βολταμετρίας και χρονοποτενσιομετρίας, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με τις κορυφές του Σχήματος 1: Η ανοδική κορυφή I_a αντιπροσωπεύει τον σχηματισμό Cu_2O μέσω προσρόφησης OH^-. Η ανοδική κορυφή II_a αντιπροσωπεύει τη μετατροπή του Cu σε $Cu(OH)_2$. Η ανοδική κορυφή III_a αντιπροσωπεύει τη μετατροπή του Cu σε CuO και την ταυτόχρονη μερική μετατροπή του $Cu(OH)_2$ σε CuO. Οι κορυφές II_a και III_a παράγουν ένα διπλό στρώμα $Cu(OH)_2$ και CuO. Η κορυφή IV_a αντιπροσωπεύει τη μετατροπή του CuO σε CuO_2^-. Κατά την αντίστροφη φορά, η καθοδική κορυφή I_c προκύπτει από τη μετατροπή του CuO_2^- ξανά σε CuO. Η κορυφή II_c αντιπροσωπεύει την αναγωγή του Cu_2O, που παράγεται στην κορυφή I_a, σε Cu. Η κορυφή IV_c αντιπροσωπεύει την αναγωγή του CuO σε Cu_2O και την αναγωγή του $Cu(OH)_2$ σε Cu_2O. Η κορυφή V_c αντιπροσωπεύει την αναγωγή του Cu_2O που παράχθηκε από την προηγούμενη κορυφή. Η κορυφή VI_c αντιπροσωπεύει ένα στάδιο στον μηχανισμό της καθοδικής παραγωγής υδρογόνου.

3. Ηλεκτροχημική Συμπεριφορά του Χρυσού σε Αλκαλικό Περιβάλλον

Αντίστοιχα με τον χαλκό, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του χρυσού μελετήθηκε και αυτή σε αλκαλικό περιβάλλον.

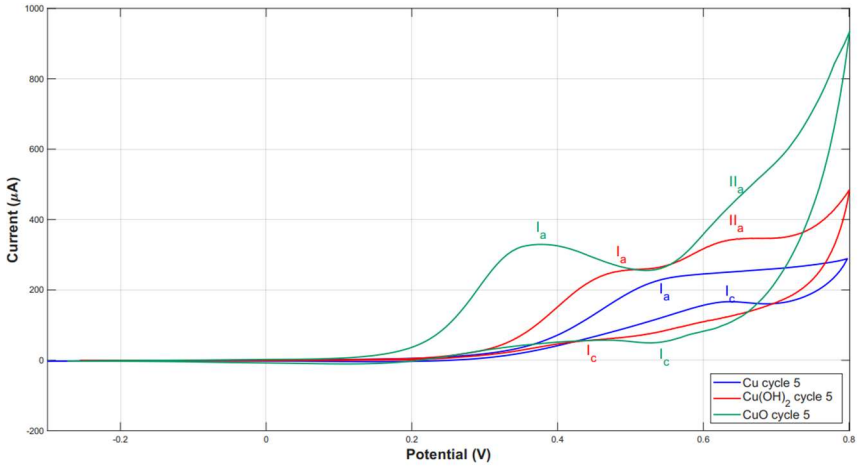


Σχήμα 3. *Κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου χρυσού με επιφάνεια 0,018 cm^2 με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s, σε διάλυμα 0,5 M NaOH. (α) τελικό δυναμικό 1,2 V και (β) τελικό δυναμικό 0,65 V.*

Από πειράματα κυκλικής βολταμετρίας και χρονοποτενσιομετρίας, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με τις κορυφές του Σχήματος 3: Η κορυφή I_a' αντιπροσωπεύει τον σχηματισμό μονού στρώματος ειδών υδροξειδίου του χρυσού (I). Η κορυφή I_a αντιπροσωπεύει τη μετατροπή του μονού στρώματος σε $Au(OH)_3$. Η κορυφή I_a ακολουθείται από μια πολύ μικρή κορυφή και ένα πλατό όπου ολοκληρώνεται η παραγωγή $Au(OH)_3$, πιθανότατα λόγω ενός μηχανισμού πολλαπλών σταδίων. Η κορυφή II_a αντιπροσωπεύει τη καταλυτική παραγωγή αερίου οξυγόνου σε εκτεθειμένες θέσεις Au(III). Η κορυφή I_c αντιπροσωπεύει την αναγωγή του $Au(OH)_3$ σε Au. Η κορυφή II_c αντιπροσωπεύει την αναγωγή του οξυγόνου που παράγεται στην κορυφή II_a κατά την ανοδική σάρωση. Η μακρά, αργή μείωση του ρεύματος που συνοδεύει αυτή την κορυφή οφείλεται στον μηχανισμό αναγωγής του οξυγόνου που λαμβάνει χώρα.

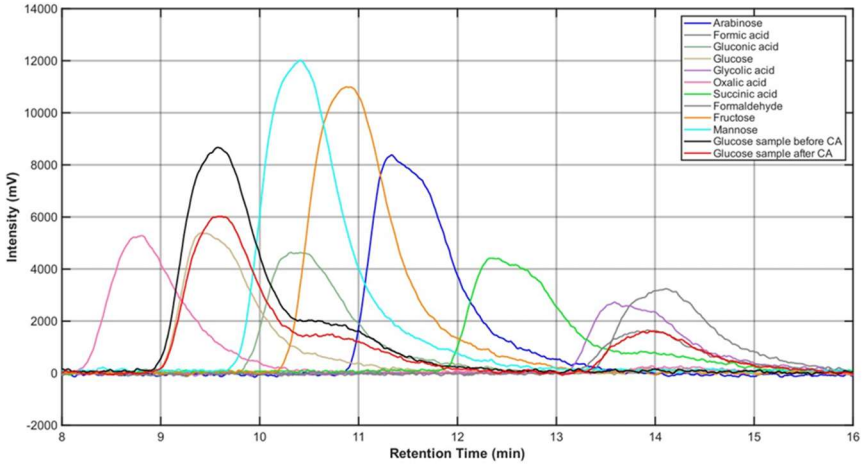
4. Οξείδωση της Γλυκόζης στον Χαλκό και στα Οξείδιά του

Στο Σχήμα 4, παρατίθενται τα διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας για ηλεκτρόδια Cu, $Cu(OH)_2$ και CuO.



Σχήμα 4. *Κυκλικά βολταμμογραφήματα ηλεκτροδίου χαλκού καλυμμένου με στρώμα Cu (μπλε καμπύλη), $Cu(OH)_2$ (κόκκινη καμπύλη) και CuO (πράσινη καμπύλη) με επιφάνεια 0.018 cm^2 , 50 mV/s ρυθμό σάρωσης, σε διάλυμα 20 mM D-γλυκόζης, 0.5 M NaOH.*

Για τη διερεύνηση των διαφόρων κορυφών του Σχήματος 4, διεξήχθησαν χρονοαμπερομετρικά πειράματα σε διαλύματα γλυκόζης 30 mM, με ηλεκτρόδια Cu, $Cu(OH)_2$ και CuO σε δυναμικά 0.7, 0.5 και 0.4 V αντίστοιχα. Το χρωματογράφημα HPLC-RI ενός δείγματος γλυκόζης 30 mM πριν (μαύρη καμπύλη) και μετά την εφαρμογή χρονοαμπερομετρίας στα 0.4 V για 4 ώρες σε ηλεκτρόδιο CuO με επιφάνεια 3 cm^2 (κόκκινη καμπύλη) καθώς και των πρότυπων δειγμάτων παρατίθεται στο Σχήμα 5. Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα της χρονοαμπερομετρίας σε Cu και $Cu(OH)_2$ ήταν ακριβώς της ίδιας μορφής. Κάθε πρότυπο ήταν ένα υδατικό διάλυμα 30 mM της ουσίας που περιέχει (βλ. πίνακα άνω δεξιά).

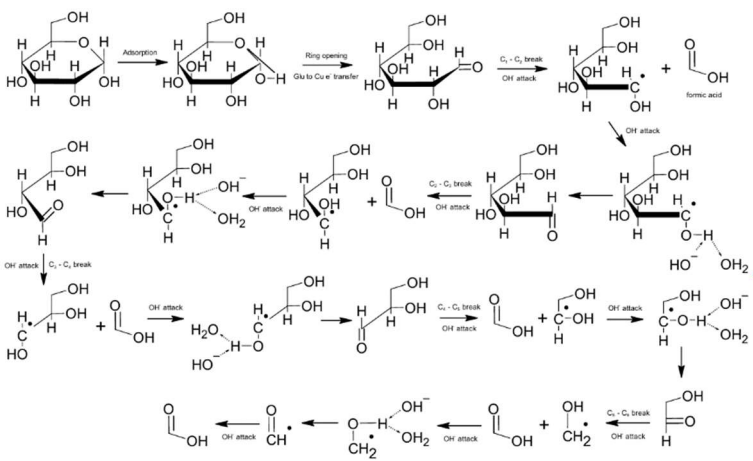


Σχήμα 5. *HPLC-RI μετά από στα 0.4 V για 4 ώρες ηλεκτρόλυσης της γλυκόζης σε ηλεκτρόδιο CuO, στα 0.4 V vs Ag|AgCl (KCl 3M) μαζί με τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν.*

Μέσω ολοκλήρωσης των κορυφών και χρήσης καμπυλών αναφοράς, υπολογίζεται ότι ανά μόριο γλυκόζης, παράγονται 6 μόρια φορμικού οξέος, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6HCOOH + 12H^+ + 12e^-$$

Ο μηχανισμός που προτείνεται για τη συγκεκριμένη αντίδραση είναι ο ακόλουθος:



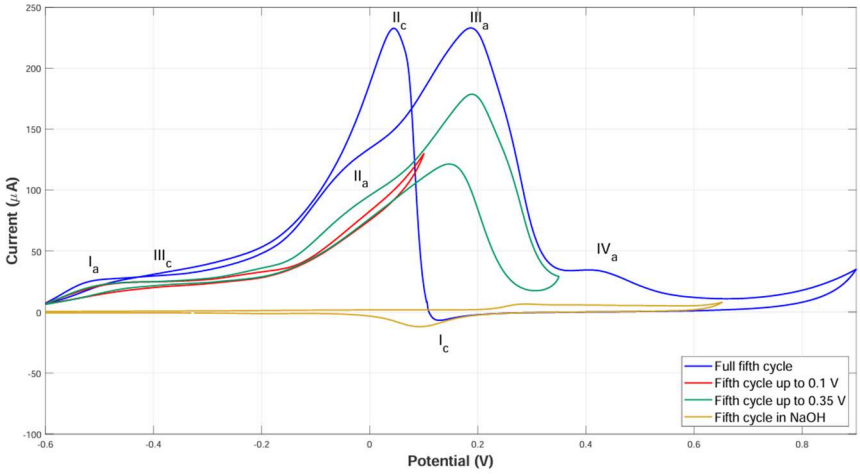
Σχήμα 6. *Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης γλυκόζης σε φορμικό οξύ.*

Από πειράματα βολταμετρίας και χρονοαμπερομετρίας, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με τις κορυφές του Σχήματος 4:

- Τα Cu_2O, $Cu(OH)_2$ και CuO λειτουργούν ως καταλυτικά πιο ενεργά σημεία οξείδωσης της γλυκόζης σε σύγκριση με τον καθαρό χαλκό.
- Η κορυφή I_a αντιπροσωπεύει τη διάσπαση των δεσμών άνθρακα του μορίου της γλυκόζης.
- Μετά τη διάσπαση του δεσμού C-C, λαμβάνει χώρα η παραγωγή φορμικού οξέος, προκαλώντας την ενίσχυση της κορυφής I_a ή την εμφάνιση της κορυφής I_c κατά τη διάρκεια της καθοδικής σάρωσης.
- Για υψηλά δυναμικά (άνω των 0,6 V) η οξείδωση είναι τόσο έντονη ώστε το παραγόμενο φορμικό οξύ οξειδώνεται περαιτέρω εν μέρει σε διοξείδιο του άνθρακα (κορυφή II_a).
- Ο χαλκός και τα οξείδιά του συμφωνούν με τον μηχανισμό του Σχήματος 6, με το προτέρημα ότι τα οξείδια είναι καταλυτικά ενεργά ως προς την οξείδωση της γλυκόζης, μετατοπίζοντας τη κορυφή I_a του Σχήματος 4 σε χαμηλότερα δυναμικά όπου δεν παρατηρείται παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα.

5. Οξείδωση της Γλυκόζης στον Χρυσό

Εξετάζοντας την οξείδωση της γλυκόζης στον χρυσό, στις ίδιες συνθήκες με τον χαλκό, προκύπτει η κυκλική βολταμμετρία της μπλε καμπύλης του Σχήματος 7.

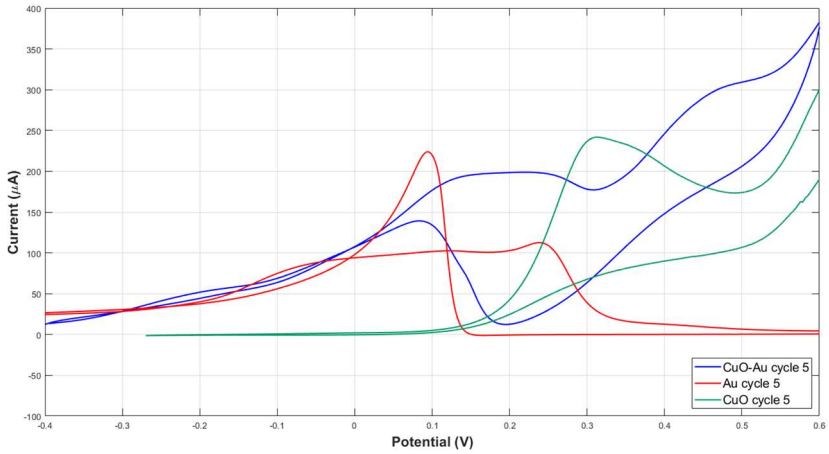


Σχήμα 7. *Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτροδίου χρυσού με επιφάνεια 0,018 cm² , με ρυθμό σάρωσης 50 mV/s, σε διάλυμα 20 mM D-γλυκόζης, 0.5 M NaOH (μπλε, κόκκινη και πράσινη καμπύλη) ή διάλυμα 0,5 M NaOH (κίτρινη καμπύλη).*

Από πειράματα βολταμετρίας και χρονοαμπερομετρίας, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με την οξείδωση της γλυκόζης στο χρυσό και την μπλε καμπύλη του Σχήματος 7:

- Στην ανοδική σάρωση, το πρώτο πλατό στα -0,4 V (I_a) και η πρώτη κορυφή (II_a) αποδίδονται
- στην προσρόφηση της γλυκόζης στην επιφάνεια, με βάση τα αποτελέσματα EIS. Από την EIS συνάγεται επίσης ότι υπάρχει προσρόφηση ανιόντων OH^- στην περιοχή από -0,25 έως 0,55 V, η οποία τελικά θα οδηγήσει στο σχηματισμό επιφάνειας οξειδίου του χρυσού.
- Στη κορυφή III_a παράγεται γλυκονικό οξύ από τη γλυκόζη.

- Αμέσως μετά από αυτή την κορυφή, η επιφάνεια του χρυσού μετατρέπεται σε οξείδιο του χρυσού, το οποίο παθητικοποιεί πλήρως την επιφάνεια όσον αφορά την οξείδωση της γλυκόζης (Pasta et al., 2010).
- Στην αντίστροφη σάρωση, στη κορυφή I_c το στρώμα οξειδίου του χρυσού ανάγεται, ενεργοποιώντας την επιφάνεια όσον αφορά την οξείδωση της γλυκόζης (Schlegel et al., 2023).
- Αυτό οδηγεί στη δεύτερη απότομη οξειδωτική κορυφή II_c, όπου παράγεται πάλι γλυκονικό οξύ.
- Στο τελικό πλατό III_c, η εναπομένουσα γλυκόζη ή το παραγόμενο γλουκονικό οξύ εκροφάται.



Σχήμα 8. *Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτροδίου CuO-Au (μπλε καμπύλη), χρυσού (κόκκινη καμπύλη) και CuO (πράσινη καμπύλη) με επιφάνεια 0,018 cm² , με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s, σε διάλυμα 30 mM D-γλυκόζης 0.5 M NaOH.*

6. Συμπεριφορά Ηλεκτροδίου Au/CuO

Με βάση τις συμπεριφορές του CuO και του Au, είναι εύλογη η εξέταση της συμπεριφοράς ενός σύνθετου υλικού των δύο αυτών υλικών, με σκοπό τη δημιουργία μιας επιφάνειας με βελτιωμένες καταλυτικές ιδιότητες σε σχέση με το CuO προς τα πολύτιμα προϊόντα οξείδωσης της γλυκόζης και χαμηλότερο κόστος από τον χρυσό. Μέσω χρονοποτενσιομετρικής αναγωγής στα -0,2 mA για 1 h ηλεκτροδίου χαλκού σε διάλυμα 1 mM AuCl3, εντός κυψέλης με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο άνθρακα, προέκυψε ένα επιχρυσωμένο ηλεκτρόδιο χαλκού. Συνθέτοντας το CuO στις ελεύθερες επιφανειακές θέσεις του ηλεκτροδίου αυτού, προέκυψε το επιθυμητό σύνθετο ηλεκτρόδιο. Η κυκλική βολταμετρία του ηλεκτροδίου αυτού, απεικονίζεται στο Σχήμα 8. Παρατηρείται ότι στη καθοδική σάρωση, η χαρακτηριστική κορυφή ενεργοποίησης του χρυσού και παραγωγής γλουκονικού οξέος είναι εμφανής στη μπλε καμπύλη.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει της παρούσας μελέτης, είναι εμφανές ότι ο χαλκός και ο χρυσός έχουν διακριτές συμπεριφορές όσον αφορά την οξείδωση της γλυκόζης σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Ο χαλκός και τα οξείδιά του οξειδώνουν τη γλυκόζη πλήρως προς φορμικό οξύ (Σχήμα 6), με το CuO να εμφανίζει τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, χωρίς ανεπιθύμητη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Ο χρυσός ακολουθεί μία αρκετά διαφορετική πορεία αντίδρασης, με το προϊόν της οξείδωσης της γλυκόζης να είναι το γλουκονικό οξύ, το οποίο είναι ιδιαίτερα πολυτιμότερο του φορμικού οξέος. Η άνοδος CuO-Au, παρουσίασε εκλεκτική παραγωγή γλουκονικού οξέος, όμως με εξαιρετικά αργό ρυθμό.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Santanu Kumar Dash, Suprava Chakraborty, and Devaraj Elangovan. A brief review of hydrogen production methods and their challenges. Energies, 16(3), 2023

Matthew R. Shaner, Harry A. Atwater, Nathan S. Lewis, and Eric W. McFarland. A comparative technoeconomic analysis of renewable hydrogen production using solar energy. Energy Environ. Sci., 9:2354–2371, 2016.

Fabrizio Creazzo, Kevin Sivula, and Sandra Luber. DFT-metadynamics insights on the origin of the oxygen evolution kinetics at the (100)-WSe_2 surface. iScience, 28(3):112045, 2025.

Zehui Zhang and George W. Huber. Catalytic oxidation of carbohydrates into organic acids and furan chemicals. Chem. Soc. Rev., 47:1351–1390, 2018.

Emmanuel Zoulias, Elli Varkaraki, Nicolaos Lymberopoulos, Christodoulos N Christodoulou, and George N Karagiorgis. A review on water electrolysis. TCJST, 4(2):41–71, 2004

Medrano-Banda Alejandra, Ginoux Erwann, Faverge Théo, Oshchepkov Alexandr, Bonnefont Antoine, Chatenet Marian, Coutanceau Christophe, Kéranguéven Gwénaëlle, Cognet Patrick, and Savinova Elena. Electrochemical oxidation of glucose in alkaline environment—a comparative study of Ni and Au electrodes. Electrochimica Acta, 487:144159, 2024.

S. Ganzha, S. Maksimova, Svetlana Grushevskaya, and A. Vvedenskii. Formation of oxides on copper in alkaline solution and their photoelectrochemical properties. Protection of metals and physical chemistry of surfaces, 47:191–202, 03 2011.

Siwei Liu, Yuting Zhu, Yuhe Liao, Haiyong Wang, Qiying Liu, Longlong Ma, and Chenguang Wang. Advances in understanding the humins: Formation, prevention and application. Applications in Energy and Combustion Science, 10:100062, 2022.

Mauro Pasta, Fabio La Mantia, and Yi Cui. Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface. Electrochimica Acta, 55(20):5561–5568, 2010

Nicolas Schlegel, Alexander Bagger, Jan Rossmeisl, and Matthias Arenz. Elucidating the reaction pathway of glucose electrooxidation to its valuable products: The influence of mass transport and electrode potential on the product distribution. The Journal of Physical Chemistry C, 127(37):18609–18618, 2023.

Solid oxide steam electrolysis with Fe/Au-modified Ni-based fuel electrodes, by varying the ion/electron conductor phases through novel chemical methods

Evangelia Ioannidou (1), Konstantinos Stamatelatos (2), Pavlos Douvalis (1), Christine Papadopoulou (2), Stylianos Neophytides (1), Dimitrios Niakolas (1,3)

(1) Foundation for Research and Technology, Institute of Chemical Engineering Sciences (FORTH/ICE-HT), Patras, GR-26504, Greece

(2) Department of Chemistry, University of Patras, GR-26504, Greece

(3) Department of Chemistry, University of Ioannina, GR-45110, Greece

Tel.: +30 2610 965 240

niakolas@iceht.forth.gr, dniakolas@uoi.gr

Abstract

The present study is focused on developing improved H_2 electrode cermets. Unmodified and Fe–Au-modified NiO-based cermets were synthesized using citrate wet-chemical method, employing commercially available ion/electrode conductor phases, such as the mixed ion-electron conductor $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC) and the pure ion conductor $Y_2O_3/10Sc_2O_3/ZrO_2$ (ScYSZ). Samples containing ~65 wt.% NiO and various Fe (0.5, 2.3, 4.4 wt.%) and Au (0.5, 1 wt.%) dopant concentrations and 35 wt.% GDC were investigated. The textural properties of the materials, in oxidized and H_2-reduced states, were examined by N_2 adsorption–desorption at –196 °C (BET, BJH). Temperature-programmed H_2 reduction (H_2-TPR) was also employed. Electrochemical performance was evaluated in full electrolyte-supported cells (ESCs) using polarization (i–V) curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at different current densities and temperatures (900–800 °C). Two steam electrolysis mixtures were tested: (i) 36 vol.% H_2O – 36 vol.% H_2 – 28 vol.% He and (ii) 56 vol.% H_2O – 14 vol.% H_2 – 30 vol.% He. Co-depositing Fe and Au improved the electrocatalytic performance, especially at lower temperatures (800 °C), with the 0.5Fe-0.5Au-Ni_{65}/GDC_{35} cell showing the highest activity under the water rich electrolysis mixture. Increasing the pH_2O/pH_2 ratio led to increased R_{ohm} and R_{pol} values. Finally, the cell with Ni_{65}/$ScYSZ_{35}$ exhibited significantly higher performance than that of the cell with Ni_{65}/GDC_{35}.

Keywords: Solid Oxide Steam Electrolysis, Fe/Au-modified Ni-based fuel electrodes, GDC and ScYSZ ion/electrode conductor phases, citrate wet-chemical method, electrochemical performance

1. Introduction

Steam electrolysis via high-temperature Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs) is regarded as an efficient method for producing pure H_2 and O_2. A SOEC typically consists of a fuel electrode (cathode) and an oxygen electrode (anode), separated by a solid electrolyte. When an external current is applied, water is split at the fuel electrode, generating H_2 and O^{2-} ions [Eq. (1)]. The O^{2-} ions migrate through the ion-conducting electrolyte to the oxygen electrode, where they form O_2[Eq. (2)] [1].

Fuel Electrode:– $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$ (1)

Oxygen Electrode: $O^{2-} \rightarrow ½\ O_2 + 2e^-$ (2)

As regards the fuel electrode, Ni-ceramic – metal composites comprising Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ), Gadolinia-Doped Ceria (GDC) and Scandia-Stabilized Zirconia (ScSZ), are the State-of-the-Art (SoA) SOEC fuel electrodes, since they exhibit high electronic conductivity and excellent activity for the electrochemical splitting of H_2O [2-4]. Among the above ceramics, GDC is a suitable mixed ion-electron conductor, offering good ionic and electronic conductivity, high electrocatalytic activity [5,6] and fast interfacial charge-transfer kinetics, all of which may enhance fuel-electrode performance [7]. However, Ni-based cermets face several durability issues, as in high-steam environments and extended H_2O electrolysis nickel undergoes rapid oxidation [8]. Additionally, Ni particles tend to agglomerate and coarsen significantly during long-term operation at temperatures exceeding 600 °C [9]. Consequently, new Ni-based materials are explored as potential alternatives for SOEC fuel electrodes. It has been reported that the addition of small quantities of

noble metals (e.g. Pt, Pd, Rh, Ru, Au) or non-noble transition metals (e.g. Cu, Mo, Fe) can improve the electrocatalytic activity of Ni-based electrodes [4,10]. Our research group has shown that the introduction of small amounts of Au [11] and/or non-noble transition metals (e.g., Mo, Fe) can enhance the electrocatalytic performance of Ni/GDC [12], in both H_2O or/and H_2O/CO_2 (co-) electrolysis processes.

The present study focuses on the development of Fe-Au-modified Ni-based cermets, by using commercially available ceramics such as the mixed ion-electron conductor GDC and the pure ion conductor ScYSZ. Materials, having different amounts of iron (0.5, 2.3 and 4.4 wt.%) as dopant of NiO/GDC (65 wt.% NiO-35 wt.% GDC) were prepared, tested and compared with the unmodified NiO/GDC. Co-depositing iron and gold has also been explored. Finally, the effect of the backbone (GDC or ScYSZ) was also investigated.

2. Experimental Part

2.1 Preparation of electrocatalysts

The electrocatalysts were prepared by the Citrate Method. $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ and $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ were dissolved in ultra-pure water, to form solutions of known molarity. 30 wt.% $HAuCl_4$ solution in HCl was employed to introduce gold. Citric acid was used as the chelating agent. Commercial GDC and ScYSZ powders were the ion/electron conductor phases. A 65 wt. % NiO/35 wt.% GDC electrocatalyst was synthesized and used as reference. Three electrocatalysts XFe-NiO/GDC were prepared with being X = 0.0, 0.5, 2.3 and 4.4 wt.% Fe. The gold containing materials were submitted to a washing procedure, after calcination, to remove the Cl^- ions. A $NiO_{65}/ScYSZ_{35}$ electrocatalyst, using commercial ScYSZ, was also prepared.

2.2 Preparation of single SOECs

The single electrolyte-supported cells consist of circular shaped planar electrolyte (8YSZ)-supported membranes with 25 mm diameter and 150 μm thickness. Fuel and oxygen electrodes were applied by screen-printing. For the fuel electrode, a paste (solids 60 wt.%) was prepared by using a proper amount of electrocatalyst, terpineol as the dispersant and PVB (polyvinyl butyral) as the binder. For the oxygen electrode, a paste of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCoF) powder was used. A barrier layer of $Gd_{0.10}Ce_{0.90}O_{2-x}$ (GDC10) (10 ± 1 mg/cm^2) was applied on the YSZ electrolyte, at the oxygen side, and was pre-calcined at 1300 °C/2 h with 2 °C/min. After the screen printing of the electrodes, the cells were calcined at 1150 °C/2 h with 2 °C/min. The examined fuel and oxygen electrodes had a loading of 10 ± 1 mg/cm^2 and the active area was 1.8 cm^2.

2.3 Physicochemical characterization

The powders, in their oxidized/calcined ("as prepared") and H_2-reduced form, were characterized regarding their textural properties via nitrogen adsorption and desorption at with -195.8 °C.The specific surface areas (SSA) were estimated following the Brunauer, Emmet and Teller method (BET) and for the pore volume and the average pore size the Barrer, Joyner and Halenda method (BJH) was employed, based on adsorption data.

2.4 Electrochemical measurements

Materials were tested electrochemically in full electrolyte-supported cells (ESCs) under steam electrolysis conditions. Liquid water was fed via a mass (liquid) flow controller, connected to a pressurized vessel. The system circulated water and vaporized it inside chambers. Ni and Pt mesh were used as current collectors on the fuel and oxygen side, respectively. Before each measurement, the fuel electrode was pre-reduced with 100 vol.% H_2 (F_{total} = 150 cm^3/min) for 12 hours. The electrochemical experiments were carried out through polarization i-V curves and subsequent application of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) at various applied current densities. Two different mixtures were applied, both diluted in He which was the carrier gas: (i) 36 vol.% H_2O – 36 vol.% H_2 – 28 vol.% He (mild mixture) and (ii) 56 vol.% H_2O – 14 vol.% H_2 – 30 vol.% He (harsh mixture), in the temperature range of 900-800 °C. The solid oxide operation was also studied, either under fuel cell operation (100 vol.% H_2 | 100 vol.% O_2) or under harsh electrolysis operation (56 vol.% H_2O – 14 vol.% H_2 – 30 vol.% He | 100 vol.% O_2).

3. Results

3.1 Textural Properties of Fe-Au-modified NiO-based cermets

X wt.% Fe-NiO_{65}/GDC_{35} (where X=0.5, 2.3, 4.4) electrocatalysts exhibited higher specific surface areas and slightly higher pore volumes, compared to the unmodified 65 wt.% NiO / 35 wt.% GDC (NiO_{65}/GDC_{35}) (**Table 1**). After H_2-reduction at 850 ^oC, the texture was deteriorated. Interestingly, the estimated average pore diameter of the H_2-reduced samples was higher than that of the calcined samples. In the case of 0.5 wt.% Fe-Y wt.% Au-NiO_{65}/GDC_{35} (where Y=1, 0.5) electrocatalysts, the SSAs, the pore volume and the main pore width confirmed that the addition of Au (either 1 or 0.5 wt.%) improved the textural properties of 0.5Fe-NiO_{65}/GDC_{35} (**Table 1**).

Table 1: Textural properties of the (un)modified Fe-Au-NiO/GDC and NiO/ScYSZ materials after calcination at 550 ^oC and after reduction at 850 ^oC.

Sample	SSA (m^2/g)		Pore-volume (cm^3/g)		Average pore-width (nm)	
	calcined	reduced	calcined	reduced	calcined	reduced
NiO_{65}/GDC_{35}	9	3	0.08	0.03	33	41
0.5Fe-NiO_{65}/GDC_{35}	7	5	0.05	0.04	25	38
0.5Fe-1Au-NiO_{65}/GDC_{35}	20	10	0.15	0.11	26	41
0.5Fe-0.5Au-NiO_{65}/GDC_{35}	8	4	0.08	0.04	33	41
$NiO_{65}/ScYSZ_{35}$	9	6	0.08	0.06	32	37

Comparing the textural properties of NiO/GDC and NiO/ScYSZ, it seems that the ScYSZ improves slightly the resistance towards sintering during TPR.

3.2 Electrochemical Characterization

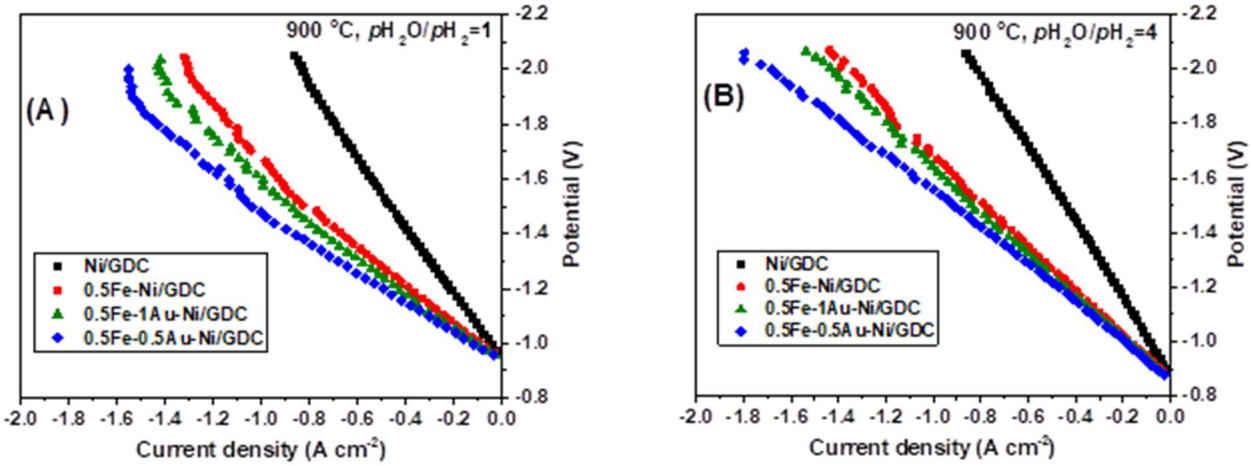


Figure 1: I-V curves at T = 900 ^oC for ESCs comprising: Ni_{65}/GDC_{35}, 0.5Fe- Ni_{65}/GDC_{35}, 0.5Fe-1Au-Ni_{65}/GDC_{35} and 0.5Fe-0.5Au-Ni_{65}/GDC_{35}. The applied H_2O electrolysis mixtures were: (A) 36 vol.% H_2O – 36 vol.% H_2 – 28 vol.% He (pH_2O/pH_2=1) and (B) 56 vol.% H_2O – 14 vol.% H_2 – 30 vol.% He (pH_2O/pH_2=4).

The effects of different concentrations of iron (0.5, 2.3 and 4.4 wt.%) as dopants of NiO_{65}/GDC_{35} were investigated and compared with the unmodified NiO/GDC (not shown). All Fe modified exhibited better electrocatalytic performance than that of the Ni_{65}/GDC_{35} cell. The cell with 0.5 wt.% Fe-NiO_{65}/GDC_{35} exhibited the highest performance, which was almost 1.7 times higher to that of the Ni_{65}/GDC_{35} cell. The main drawback in the SOE operation of the 0.5 wt.% Fe-Ni_{65}/GDC_{35} cell was its stability at long-term SOE measurements, due to the gradual oxidation under H_2O electrolysis conditions. In this respect, the study was focused on stabilizing the promoting effect that is induced by 0.5 wt.% Fe by the addition of Au. Two cells were studied with 0.5Fe-1Au-Ni_{65}/GDC_{35} and 0.5Fe-0.5Au-Ni_{65}/GDC_{35}.The cells with Fe-Au modified electrodes exhibited enhanced performance, compared to Fe-modified and unmodified Ni_{65}/GDC_{35}, under H_2O electrolysis operation, at 900 °C (**Fig. 1**), and at 800 °C. The 0.5Fe-0.5Au- Ni_{65}/GDC_{35} cell exhibited the highest activity under both mild and harsh H_2O electrolysis mixtures, **Fig. 1 (A) and (B)** respectively. The performance of the 0.5Fe-1Au-Ni_{65}/GDC_{35} cell, at 900 °C was slightly better than that with 0.5Fe-Ni_{65}/GDC_{35} under both electrolysis mixtures. At 800 °C, the performances of both cells are similar.

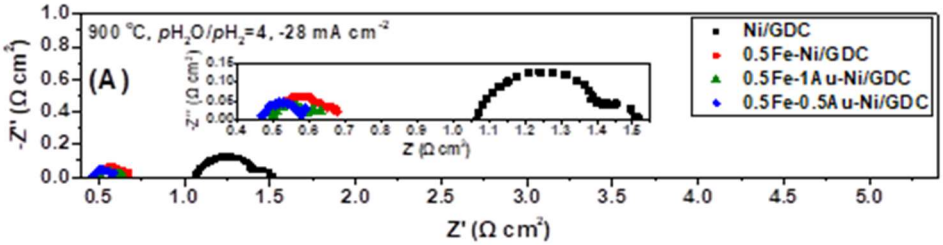


Figure 2: EIS measurements (Nyquist plots) on ESCs comprising: Ni_{65}/GDC_{35}, 0.5Fe-Ni_{65}/GDC_{35}, 0.5Fe-1Au-Ni_{65}/GDC_{35} and 0.5Fe-0.5Au-Ni_{65}/GDC_{35}. The presented spectra were recorded on galvanostatic mode (-28 mA cm^{-2}) at (A) 900 °C and (B) 800 °C under the harsh mixture of 56 vol.% H_2O – 14 vol.% H_2 – 30 vol.% He (pH_2O/pH_2=4).

In **Fig. 2**, the EIS Nyquist plots are depicted, showing the effect of Au-Fe modification under the harsh electrolysis mixture (56 vol.% H_2O – 14 vol.% H_2 – 30 vol.% He, pH_2O/pH_2=4), at 900 and 800 °C, at -28 mA cm^{-2} applied polarization. Regardless of the applied polarization and temperature, at 900 °C the lowest electrochemical R_{ohm} and R_{pol} values were observed for both Fe-Au cells. At 800 °C, the cell with the highest content of Au (0.5Fe-1Au-Ni_{65}/GDC_{35}), exhibited the lowest R_{ohm} value (**Fig. 2 (B)**) However, 0.5Fe-0.5Au-Ni_{65}/GDC_{35} cell continues to present the lowest R_{pol} value (**Fig. 2**). At 900 °C and under higher polarization, there was a slight increase of R_{ohm} for both Fe-Au cells, whereas no significant change was observed at 800 °C. The enhanced performance may be due to the improved textural properties of Fe-Au-modified samples (**Table 1**).

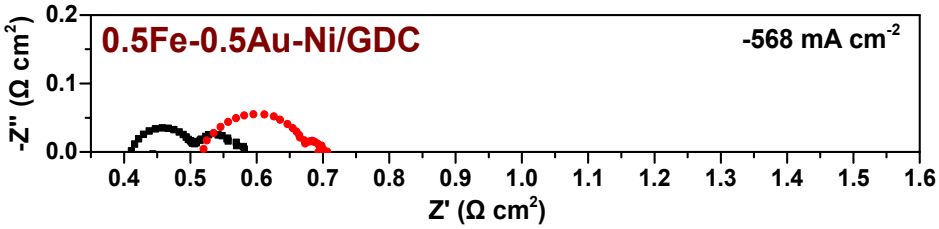


Figure 3: Effect of H_2O electrolysis mixture (36 vol.% H_2O – 36 vol.% H_2 – 28 vol.% He /mild mixture: pH_2O/pH_2=1 and 56 vol.% H_2O – 14 vol.% H_2 – 30 vol.% He /harsh mixture: pH_2O/pH_2=4) on Nyquist plots with the ESCs comprising 0.5Fe-1Au-Ni_{65}/GDC_{35} and 0.5Fe-0.5Au-Ni_{65}/GDC_{35}. The presented spectra were recorded at -568 mA cm^{-2}, T=900 °C.

In order to choose the optimum Au content, the effect of the steam electrolysis mixture (pH_2O/pH_2=1 and pH_2O/pH_2=4) was studied, via EIS Nyquist plots, at 900 °C, at a different polarization (**Fig. 3**). Regardless of the polarization, the increase of pH_2O/pH_2 ratio, resulted in increased R_{ohm} and R_{pol} values. Both Au containing cells exhibited similar increase in R_{ohm} by increasing the pH_2O/pH_2 ratio, indicating similar oxidation tendency by H_2O. On the other hand, the 0.5Fe-1Au-Ni_{65}/GDC_{35} cell exhibited higher increase in R_{pol} by increasing the pH_2O/pH_2, in all polarizations (Figs. 2 and 3).

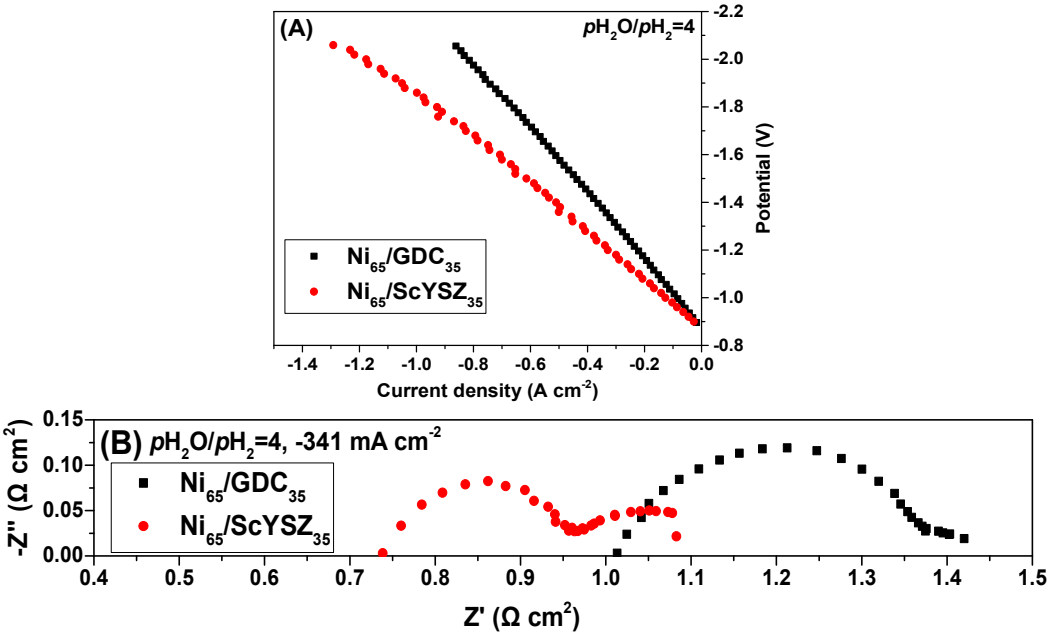


Figure 4: Effect of the kind of ion/electron conductor phase. (A) I-V curves and (B) Nyquist plots (-341 mA cm^{-2}) for ESCs comprising: NiO_{65}/GDC_{35} and $NiO_{65}/ScYSZ_{35}$. The applied H_2O electrolysis mixture was 56 vol.% H_2O – 14 vol.% H_2 – 30 vol.% He (harsh mixture: pH_2O/pH_2=4). T = 900 °C.

The effect of the ion/electron conductor phase, either GDC or ScYSZ, was also studied. **Fig. 4** exhibits the comparative examination, including I-V and EIS Nyquist plots, of Ni_{65}/GDC_{35} and $Ni_{65}/ScYSZ_{35}$ cells, under the harsh steam electrolysis mixture of 56 vol.% H_2O – 14 vol.% H_2 – 30 vol.% He, at 900 °C. The cell with $Ni_{65}/ScYSZ_{35}$ performed in a wider temperature range, 900-700 °C with a satisfactory activity compared to the cell with Ni_{65}/GDC_{35} which performed in a narrower temperature range, 900-800 °C, with a lower activity. This was verified by the corresponding EIS plots. Regardless the applied polarization and temperature, significantly lower electrochemical R_{ohm} and R_{pol} values were observed for the cell with $Ni_{65}/ScYSZ_{35}$ compared to that with Ni_{65}/GDC_{35}. The latter enhanced performance could be due to the higher ionic conductivity of ScYSZ and/or an improved electrochemical interface between $Ni_{65}/ScYSZ_{35}$ and the 8YSZ electrolyte.

4. Conclusions

Physicochemical and electrochemical characterization was performed for unmodified and Fe-Au-modified Ni-based $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC) which prepared via the Citrate method. The cells with Fe-Au modified electrodes exhibited enhanced performance, compared to the undoped Ni_{65}/GDC_{35}, under H_2O electrolysis operation, at 900-800 °C. In particular, the 0.5 wt.% Fe-0.5 wt.% Au-Ni_{65}/GDC_{35} cell exhibited the highest activity. This was further clarified by EIS analysis. Regardless of the applied polarization and temperature, the lowest R_{ohm} and R_{pol} values were observed for both of Fe-Au cells. Concerning the effect of temperature decrease, at 800 °C, the cell with 0.5Fe-0.5Au-Ni/GDC experienced the lowest degradation on the R_{pol} values. The increase of pH_2O/pH_2 ratio resulted in increased R_{ohm} and R_{pol} values. Interestingly, the cell with the lower Au content (0.5 wt.%) exhibited lower R_{pol} degradation, compared to the cell with 1 wt.% Au. Therefore, the best performing electrode, in terms of activity, was concluded to be the one comprised 0.5 wt.% Au and 0.5 wt.% Fe.

Finally, the study showed that the electrochemical activity is directly correlated with both the electron conductivity of Ni and the ion or/and electron conductivity of the ceramic phase i.e. ScYSZ and GDC. The $Ni_{65}/ScYSZ_{35}$ based cell exhibited significantly higher performance than that of Ni_{65}/GDC_{35}, which can be ascribed to the higher ionic conductivity of ScYSZ, compared to GDC which is a mixed ion/electron conductor.

References

[1] A. Lahrichi, Y.E. Issmaeli, S.S. Kalanur, B.G. Pollet, Advancements, strategies, and prospects of solid oxide electrolysis cells (SOECs): Towards enhanced performance and large-scale sustainable hydrogen production. Journal of Energy Chemistry, 94 (2024), 688-715, https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.03.020

[2] M.B. Mogensen, Materials for reversible solid oxide cells. Current Opinion in Electrochemistry, 21 (2020), 265-273, https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.014

[3] I.D. Unachukwu, V. Vibhu, I.C. Vinke, R.-A. Eichel, L.G.J. (Bert) de Haart, Electrochemical and degradation behaviour of single cells comprising Ni-GDC fuel electrode under high temperature steam- and co-electrolysis conditions. Journal of Power Sources 556 (2023), 232436, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232436

[4] S. Biswas, G. Kaur, G. Paul, S. Giddey, A critical review on cathode materials for steam electrolysis in solid oxide electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 48, 34 (2023), 12541-12570, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.307

[5] L. Wang, Y. Yu, K.J Gaskell, E.J. Crumlin, Z. Liu, B.W. Eichhorn, G.S. Jackson, In operando x-ray photoelectron spectroscopy studies of H_2 oxidation and H_2O electrolysis on gadolinia-doped ceria electrodes. Journal of Physics: Energy 3 (2021), 10.1088/2515-7655/abc354

[6] B. Mewafy, F. Paloukis, K.M. Papazisi, S.P. Balomenou, W. Luo, D. Teschner, O. Joubert, A. Le Gal La Salle, D.K. Niakolas, S. Zafeiratos, Influence of Surface State on the Electrochemical Performance of Nickel-Based Cermet Electrodes during Steam Electrolysis. ACS Applied Energy Materials 2 (2019), 7045-7055, https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00779

[7] V. Papaefthimiou, D.K. Niakolas, F. Paloukis, D. Teschner, A. Knop-Gericke, M. Haevecker, S. Zafeiratos, Operando observation of nickel/ceria electrode surfaces during intermediate temperature steam electrolysis. Journal of Catalysis 352 (2017) 305-313, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.005Get rights and content

[8] R. Knibbe, A. Hauch, J. Hjelm, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, Durability of solid oxide cells. Green 1 (2011), 141-169, 10.1515/green.2011.015

[9] M.B. Mogensen, M. Chen, H.L. Frandsen, C. Graves, A. Hauch, P.V. Hendriksen, T. Jacobsen, S.H. Jensen, T.L. Skafte, X. Sun, Ni migration in solid oxide cell electrodes: review and revised hypothesis. Fuel Cells 21 (2021), 415-429, 10.1002/fuce.202100072

[10] C. Li, J. Wang, L. Fan, L. Jia, Y. Yang, Advances in SOEC electrodes, electrolytes, and stacks: A review of materials innovation and intellectual patent trends. Materials Science and Engineering: B 322 (2025) 118621 https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118621

[11] E. Ioannidou, C. Neofytidis, L. Sygellou, D.K. Niakolas, Au-doped Ni/GDC as an Improved Cathode Electrocatalyst for H2O Electrolysis in SOECs. Applied Catalysis B: Environmental 236 (2018), 253-264, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.017; C. Neofytidis, E. Ioannidou, L. Sygellou, M. Kollia, D.K. Niakolas, Affecting the H2O electrolysis process in SOECs through modification of NiO/GDC; experimental case of Au-Mo-Ni synergy. Journal of Catalysis 373 (2019), 260-275, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.002; C. Neofytidis, E. Ioannidou, M. Kollia, S.G. Neophytides, D.K. Niakolas, The promoting effect of Fe on Ni/GDC for the Solid Oxide H2O electrolysis. International Journal of Energy Research 44 (2020), 10982-10995, 10.1002/er.5837; F. Zaravelis, L. Sygellou, A. Souvalioti, D.K. Niakolas, Transition metals in Ni/GDC for the reversible solid oxide cell operation: Optimization of the Mo-Au-Ni synergy and further enhancement via substitution of Mo with Fe. Electrochimica Acta 453 (2023), 142343, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142343; F. Zaravelis, D.K. Niakolas, Enhancement of the intrinsic Ni/GDC activity under rSOC operation by means of Fe–Au doping: An electro-kinetic study. International Journal of Hydrogen Energy 48, 94 (2023), 36663-36677, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.034

Προκαταρκτική μελέτη σκοπιμότητας ολοκληρωμένης διεργασίας παραγωγής συμπιεσμένου υδρογόνου μέσω υποβοηθούμενης με βιοαέριο ηλεκτρόλυσης του νερού σε κυψέλες στερεών οξειδίων

Ευάγγελος Πριώνας[1], Κίμωνας Μακρίδης[2,3], Παναγιώτης Λιασκοβίτης[1,3], Γεώργιος Μαρνέλλος[1,3] και Κωνσταντίνος Αθανασίου[2,3]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2]Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη, Ελλάδα

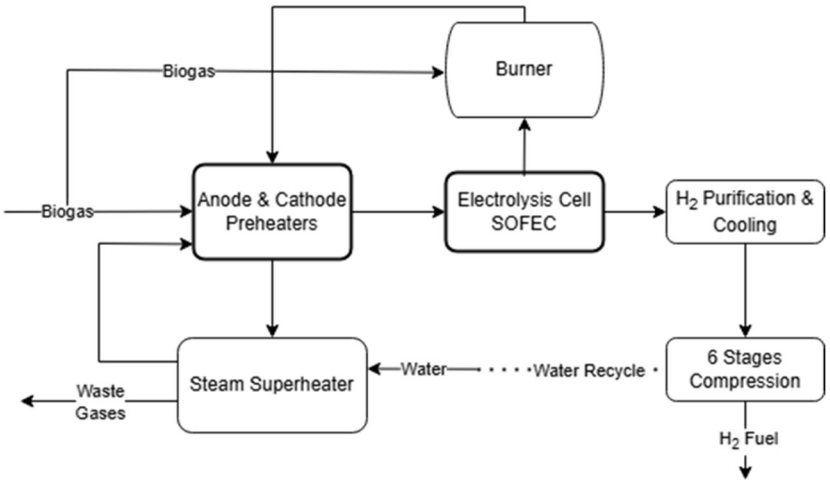
[3]Ινστιτούτο Διεργασιών Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: prionasevaggelos@gmail.com, kathan@env.duth.gr

Λέξεις κλειδιά: *Ηλεκτρόλυση H_2O, Κυψέλη στερεών οξειδίων, H_2, Βιοαέριο, Μελέτη προσομοίωσης*

Εισαγωγή

Το H_2 αποτελεί έναν από τους βασικότερους πυλώνες ενεργειακής μετάβασης, καθώς μπορεί να συμβάλει ουσιαστικά στην απανθρακοποίηση τομέων όπου ο εξηλεκτρισμός είναι δύσκολο να εφαρμοστεί, καθιστώντας το αναγκαίο ενεργειακό φορέα για την επίτευξη των κλιματικών στόχων [Emma S. Hanley, et. al. 2018]. Η παραγωγή πράσινου H_2 με ηλεκτρόλυση προσφέρει ένα καθαρό μονοπάτι χωρίς ανάγκη διαχωρισμού του H_2, σε αντίθεση με την αναμόρφωση υδρογονανθράκων ή την αεριοποίηση στερεών καυσίμων. Επιπλέον, η ηλεκτρόλυση μπορεί να αξιοποιήσει την πλεονάζουσα ηλεκτρική ενέργεια από μεταβλητές ΑΠΕ, συμβάλλοντας στην εξισορρόπηση του δικτύου και στη βέλτιστη ενσωμάτωσή τους. Στο πλαίσιο αυτό, οι κυψέλες ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων (SOEC) παρουσιάζουν σημαντικά ενεργειακά πλεονεκτήματα έναντι των τεχνολογιών χαμηλής θερμοκρασίας (AEL, PEMEL), μειώνοντας τις ηλεκτρικές απαιτήσεις και αυξάνοντας την απόδοση [Hua Liu, 2024].



Σχήμα 1. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της ολοκληρωμένης διεργασίας

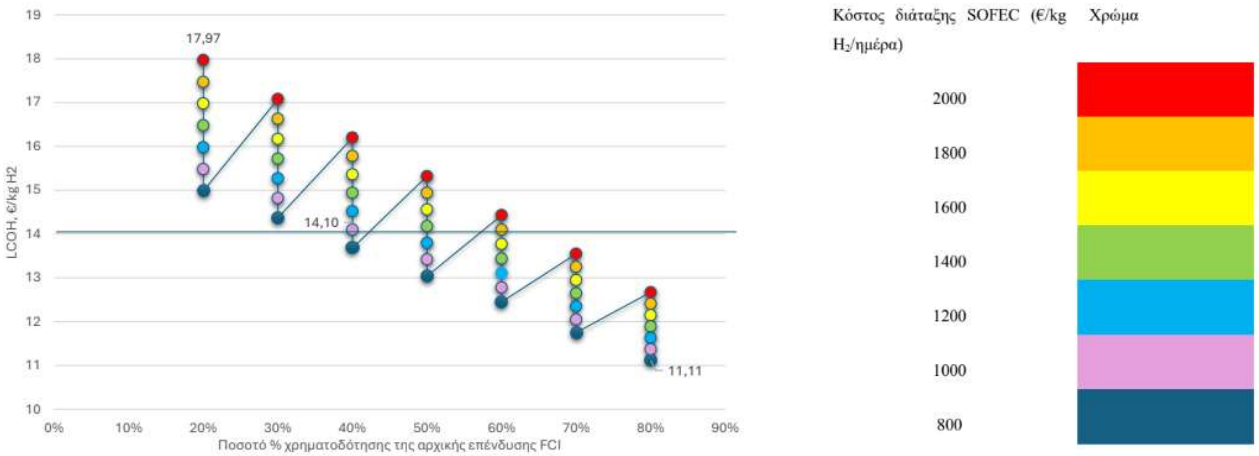
Η δυνατότητα τροφοδοσίας καυσίμων (π.χ. βιοαέριο) στην άνοδο της SOEC, επιτρέπει την περαιτέρω βελτιστοποίηση της διεργασίας, όπου η χημική ενέργεια οξείδωσης του βιοαερίου μπορεί να υποκαταστήσει μέρος της ηλεκτρικής κατανάλωσης. Η χρήση H_2 στις μεταφορές αναμένεται να αποτελέσει μία από τους σημαντικότερες καταναλώσεις του, στο άμεσο μέλλον. Η τροφοδοσία σταθμών ανεφοδιασμού απαιτεί συμπιεσμένο H_2 στα 700 bar. Η ενσωμάτωση της συμπίεσης στη διεργασία παραγωγής H_2 αποτελεί κρίσιμο βήμα για τη βελτίωση της συνολικής της απόδοσης.

Με βάση τα παραπάνω, ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο σχεδιασμός και η οικονομική αξιολόγηση μιας ολοκληρωμένης διεργασίας παραγωγής συμπιεσμένου H_2 μέσω υποβοηθούμενης με βιοαέριο ηλεκτρόλυσης του νερού σε κυψέλες στερεών οξειδίων.

Μεθοδολογία

Ο σχεδιασμός και η προσομοίωση της ολοκληρωμένης διεργασίας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού ASPEN® HYSYS. Στο Σχήμα 1 αποτυπώνεται το απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας παραγωγής 98.5 tn/yr συμπιεσμένου H_2, με παροχή βιοαερίου 112.3 m^3/h. Η διεργασία αποτελείται από διάταξη ηλεκτρόλυσης και καυστήρα βιοαερίου ως κύριο εξοπλισμό, ενώ συμπληρώνεται με 15 εναλλάκτες θερμότητας, 10 συμπιεστές, 2 αντλίες καθώς και διατάξεις καθαρισμού και ψύξης του προϊόντος H_2. Άξια αναφοράς είναι η διάταξη πολυβάθμιας συμπίεσης-εναλλακτών θερμότητας που εισάγεται στην εγκατάσταση καθώς το προϊόν προορίζεται ως καύσιμο μεταφορών σε σταθμό ανεφοδιασμού υδρογόνου.

Από την οικονομική ανάλυση, προέκυψε ότι το κόστος του μηχανολογικού εξοπλισμού ανέρχεται σε περίπου 2 M€, ενώ η συνολική πάγια επένδυση υπολογίζεται στα περίπου 6.7 M€, με το ετήσιο κόστος παραγωγής να ισούται με περίπου 2.5 M€. Το σταθμισμένο κόστος παραγωγής του υδρογόνου, LCOH, για το βασικό σενάριο υπολογίσθηκε στα 19.73 €/ kgH_2. Η ανάλυση ευαισθησίας του LCOH (Σχήμα 2) έδειξε ότι η τιμή του μπορεί να μειωθεί στα 11.11 €/kgH_2, για κόστος SOEC ίσο με 800 €/kgH_2/day και χρηματοδότηση στο 80% της αρχικής επένδυσης FCI.



Σχήμα 2. Ανάλυση ευαισθησίας για το σταθμισμένο κόστος παραγωγής συμπιεσμένου υδρογόνου

Συμπεράσματα

Η μελέτη ανέδειξε ότι μια αυτόνομη, ολοκληρωμένη διεργασία παραγωγής και συμπίεσης υδρογόνου στα 700 bar, με ετήσια δυναμικότητα 98 524.8 kg, μπορεί να υλοποιηθεί αποδοτικά μέσω υποβοηθούμενης ηλεκτρόλυσης με αξιοποίηση του βιοαερίου σε SOEC. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το LCOH στο βασικό σενάριο ανέρχεται σε 19.73 €/kgH_2, αλλά μπορεί να μειωθεί θεαματικά στα 11.11 €/kgH_2 όταν το κόστος των SOEC υποχωρήσει στα 800 €/kgH_2/day και η αρχική επένδυση χρηματοδοτηθεί κατά 80%. Σε αυτό το επίπεδο, η διεργασία καθίσταται ανταγωνιστική για εφαρμογές επιτόπου παραγωγής υδρογόνου σε σταθμούς ανεφοδιασμού.

Ευχαριστίες: Το έργο PhyBios συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης της Ευρωπαϊκής Ένωσης και από εθνικούς πόρους της Ελλάδας μέσω του Προγράμματος

«Ανταγωνιστικότητα 2021–2027», στο πλαίσιο της πρόσκλησης «Διμερής Επιστημονική και Τεχνολογική Συνεργασία Ελλάδα – Γερμανία»

Αναφορές

Hanley, E.S., Deane, J.P., Ó Gallachóir, B.P., 2018. “The role of hydrogen in low carbon energy futures–A review of existing perspectives”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3027

Liu, H., Yu, M., Tong, X., Wang, Q., Chen, M., 2024. “High Temperature Solid Oxide Electrolysis for Green Hydrogen Production”, *Chemical Reviews*, 124(18), 10509.

Υβριδικά υλικά βασισμένα σε μεταλλο-οργανικά πλέγματα και οξείδιο του γραφενίου ως ηλεκτροκαταλύτες για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε αλκαλικό περιβάλλον

Ρ. Χατζηκιοσεγιάν[1], Γ. Μπάμπος[1*], A. M. Varghese[2,3], Γ. Καρανικολός[1], Σ. Μπεμπέλης[1]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

[2]Department of Chemical and Petroleum Engineering, Khalifa University, Abu Dhabi, UAE

[3]Center for Catalysis and Separation (CeCaS), Khalifa University, Abu Dhabi, UAE

**Corresponding author email: geoba@chemeng.upatras.gr*

Λέξεις κλειδιά: *μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOF), αναγωγή οξυγόνου (ORR), ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου (RDE), στοιχεία καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων (AAEMFC), υβριδικά υλικά MOF/GO*

Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της «πράσινης μετάβασης», τα στοιχεία καυσίμου βρίσκονται στο επίκεντρο του τεχνολογικού ενδιαφέροντος, ιδιαίτερα τα στοιχεία καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων (alkaline anion exchange membrane fuel cells, AAEMFCs) κυρίως λόγω της ταχύτερης κινητικής της αντίδρασης αναγωγής του O_2 (O_2 reduction reaction, ORR) σε αλκαλικό περιβάλλον σε σχέση με εκείνη σε όξινο περιβάλλον, και του λιγότερου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Τα χαρακτηριστικά αυτά αίρουν τον περιορισμό της χρήσης ηλεκτροκαταλυτών ευγενών μετάλλων, επιτρέποντας τη χρήση ενός μεγαλύτερου αριθμού ηλεκτροκαταλυτών [1,2]. Προς την κατεύθυνση ανάπτυξης ηλεκτροκαταλυτών δραστικών για τις αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου στο αλκαλικό περιβάλλον των AAEMFCs, τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (metal-organic frameworks, MOFs) αποτελούν καταρχήν μια υποσχόμενη λύση αφενός μεν επειδή έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και πορώδες, αφετέρου δε επειδή υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου της δομής τους και των σχετιζόμενων με αυτή ιδιοτήτων τους. Ωστόσο, η χρήση τους ως ηλεκτροκαταλυτών περιορίζεται από την ευαισθησία στην υγρασία και τη χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητά τους. Αυτοί οι περιορισμοί μπορούν να αντιμετωπιστούν μέσω υβριδοποίησης των MOFs με υλικά όπως το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide, GO) ή μέσω μετατροπής τους σε παράγωγα με πυρόλυση (carbonization). Στην παρούσα εργασία αξιολογείται η ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα για την ORR σε διάλυμα 0.1 M KOH οκτώ υβριδικών υλικών βασισμένων στο μεταλλο-οργανικό πλέγμα HKUST-1 (CuBTC) και σε οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide, GO), συγκεκριμένα των CuBTC/GO, *P*CuBTC/GO, Pt-CuBTC/GO, Pd-CuBTC/GO, Ag-CuBTC/GO, *P*Pt-CuBTC/GO, *P*Pd-CuBTC/GO και *P*Ag-CuBTC/GO, όπου το «*P*» υποδηλώνει τα πυρολυμένα παράγωγα.

Υλικά και Μέθοδοι

Για τη σύνθεση των MOFs χρησιμοποιήθηκαν $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 1,3,5-τρικαρβοξυλικό βενζόλιο (ή τριμεσικό οξύ) $C_6H_3(CO_2H)_3$, N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (C_3H_7NO, DMF) και αιθανόλη, ενώ για τον εμποτισμό με μέταλλα χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις $Pt(C_5H_7O_2)_2$, $Pt(C_5H_7O_2)_2$ και $AgNO_3$. Για τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν νιφάδες γραφενίου (graphite flakes), $KMnO_4$ και οξέα (H_2SO_4, H_3PO_4, HCl), καθώς και H_2O_2.Τα αντιδραστήρια ήταν όλα αναλυτικής καθαρότητας (Sigma-Aldrich). Η σύνθεση του CuBTC έγινε με την διαλυτοθερμική μέθοδο με επαναρροή (reflux) [3]. Συγκεκριμένα, διαλύματα τριμεσικού οξέος και $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ σε DMF αναμίχθηκαν, αναδεύτηκαν και αφέθηκαν να αντιδράσουν στους 75 °C για 24 h. Οι κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν εκπλύθηκαν με DMF και μίγμα απιονισμένου νερού - αιθανόλης και στη συνέχεια ξηράνθηκαν υπό κενό. Η σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου έγινε με τη βελτιωμένη μέθοδο Tour [4,5]. Το υβριδικό υλικό CuBTC/GO παρασκευάστηκε *in situ*

με παρόμοια διαδικασία, κατά την οποία σε αιώρημα GO σε DMF έγινε σταδιακή προσθήκη διαλυμάτων τριμεσικού οξέος και $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ώστε να σχηματιστεί ομογενές μίγμα και στη συνέχεια το τελικό υλικό με θέρμανση του μίγματος υπό επαναρροή (reflux). Η παρασκευή των Pt-CuBTC/GO, Pd-CuBTC/GO και Ag-CuBTC/GO έγινε με υγρό εμποτισμό του CuBTC/GO μετά τη σύνθεσή του (post-synthesis impregnation), χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες πρόδρομες ενώσεις και $NaBH_4$ ως αναγωγικό παράγοντα. Τέλος, η παρασκευή των *P*CuBTC/GO, *P*Pt-CuBTC/GO, *P*Pd-CuBTC/GO και *P*Ag-CuBTC/GO έγινε με πυρόλυση των αντίστοιχων υλικών υπό ροή N_2 στους 500 ^oC για 5 h.

Η ειδική επιφάνεια των ηλεκτροκαταλυτικών κόνεων προσδιορίστηκε με φυσική ρόφηση N_2 και ο δομικός και φασικός χαρακτηρισμός τους έγινε με την τεχνική περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD). Ο χαρακτηρισμός των ηλεκτροκαταλυτών όσον αφορά στη δραστικότητά τους για την ORR σε διάλυμα 0.1 M KOH σε θερμοκρασία δωματίου έγινε με την τεχνική του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (rotating disk electrode, RDE) με τον ηλεκτροκαταλύτη στη μορφή λεπτού στρώματος εναποτεθειμένου σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (glassy carbon, GC), ως ηλεκτρόδιο εργασίας [2, 6]. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα τριών ηλεκτροδίων, στο οποίο το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν ένα έλασμα Pt (1 cm x 1 cm) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl (3 M KCl). Για την παρασκευή των ηλεκτροκαταλυτών, τα υβριδικά υλικά MOFs/GO αναμίχθηκαν μηχανικά με αγώγιμο άνθρακα (Vulcan XC-72R, ειδική επιφάνεια 216 $m^2\ g^{-1}$), ώστε να βελτιωθεί η ηλεκτρική επαφή μεταξύ των σωματιδίων τους στο ηλεκτρόδιο εργασίας [2]. Το μίγμα MOF/GO-άνθρακα λειοτριβήθηκε και ομογενοποιήθηκε σε γουδί, χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες ποσότητες υλικών ώστε να επιτευχθεί λόγος μάζας MOF/GO προς άνθρακα ίσος με 3:1 [2]. Η σκόνη που προέκυψε εναποτέθηκε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου GC χρησιμοποιώντας αιώρημά της σε μίγμα 2-προπανόλης και τριπλά αποσταγμένου νερού. Μετά την ομογενοποίησή του σε συσκευή υπερήχων, το αιώρημα προστέθηκε σταγόνα-σταγόνα πάνω στο ηλεκτρόδιο GC με χρήση πιπέτας ακριβείας και στη συνέχεια αφέθηκε να ξηρανθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, ως συνδετικός παράγοντας [2, 6], προστέθηκε πάνω στο λεπτό στρώμα του ηλεκτροκαταλύτη αιώρημα (5 μL) που περιείχε διάλυμα Nafion 5 wt.%., 2-προπανόλη και τριπλά απεσταγμένο νερό, και αφέθηκε να εξατμιστεί σε θερμοκρασία δωματίου. Για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν, η φόρτιση του ηλεκτροδίου εργασίας ήταν ίση με 120 $mg_{MOF/GO}\ cm^{-2}{}_{disk}$. Ο ηλεκτροκαταλυτικός χαρακτηρισμός των υλικών και η σύγκριση της δραστικότητάς τους για την αναγωγή οξυγόνου βασίστηκε στην ανάλυση καμπυλών πόλωσης (προσδιορισμός κινητικού ρεύματος, διαγράμματα Koutecky-Levich) που λήφθηκαν σε κορεσμένο με O_2 διάλυμα 0.1 M KOH, με γραμμική σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροκαταλύτη από -0.8 V έως 0.4 V vs. Ag/AgCl με ρυθμό σάρωσης ίσο με 5 mV s^{-1}, για πέντε διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής του RDE (830, 1250, 1750, 2350 και 3000 rpm).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα βασισμένα σε CuBTC υβριδικά υλικά που μελετήθηκαν παρουσίασαν ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα για την αντίδραση αναγωγής οξυγόνου σε 0.1 M KOH, με πλέον δραστικό το *P*Pd-CuBTC/GO. Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στα MOF/GO οδήγησε σε βελτίωση της δραστικότητάς τους, η οποία μπορεί να αποδοθεί σε αύξηση των δραστικών ηλεκτροκαταλυτικών κέντρων. Η δραστικότητα των πυρολυμένων παραγώγων ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με εκείνη των υβριδικών υλικών που δεν είχαν υποστεί θερμική κατεργασία. Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε εν μέρει να αποδοθεί στην προκαλούμενη δομική αλλαγή των υλικών, δεδομένου ότι κατά την πυρόλυση οι οργανικοί συνδέτες των MOFs αποικοδομούνται μετατρεπόμενοι σε ένα αγώγιμο δίκτυο άνθρακα ενώ, παράλληλα, τα ιόντα των μεταλλικών κόμβων ανάγονται με σχηματισμό μεταλλικών νανοσωματιδίων μηδενικού σθένους, τα οποία λειτουργούν ως αυξημένης δραστικότητας ηλεκτροκαταλυτικά κέντρα. Επίσης, κατά την πυρόλυση, το οξείδιο του γραφενίου μετατρέπεται σε ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO), ένα εξαιρετικά αγώγιμο υπόστρωμα, το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων για πραγματοποίηση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δείχνουν ότι τα υβριδικά υλικά MOF/GO που μελετήθηκαν έχουν καταρχήν προοπτική εφαρμογής σε στοιχεία καυσίμου ως ηλεκτροκαταλύτες ORR σε αλκαλικό περιβάλλον. Η δραστικότητά τους υπολείπεται σημαντικά του state of the art ηλεκτροκαταλύτη Pt/C, όμως θα μπορούσε να αυξηθεί με βελτιστοποίηση της σύστασής τους και των δομικών χαρακτηριστικών τους.

Ευχαριστίες: *Η εργασία χρηματοδοτήθηκε από το έργο της Agthia: «Παραγωγή ενεργού άνθρακα υψηλής ποιότητας από τα στερεά απόβλητα της Agthia», MIS: 83529.*

Αναφορές

[1] Ge, X., Sumboja, A., Wuu, D. et al., 2015*, ACS Catal*. 5, 4643-4667.

[2] Safakas, A., Bampos, G., Bebelis, S., 2019, *Appl. Catal. B Environ.* 244, 225–232.

[3] Varghese, A.M., Reddy, K.S.K., Karanikolos, G.N., 2022, *Ind. Eng. Chem. Res.* 61, 6200–6213.

[4] Varghese, A.M., Reddy, Singh, S., Karanikolos, G.N., 2020, *Chem. Eng. J.* 386, 124022.

[5] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M. et al. 2010, *ACS Nano* 4, 4806–4814.

[6] Mayrhofer, K.J.J., Strmcnik, D., Blizanac, B.B., et. al., 2008, *Electrochim. Acta* 53, 3181–3188.

Defining the Operational Validity of the Transmission Line Model in Electrokinetic Studies of SOFC Anodes

Panagiotis I. Giotakos[1], Dimitrios K. Niakolas[1,2] and Stylianos G. Neophytides[1]

[1] Institute of Chemical Engineering Sciences, Foundation for Research and Technology-Hellas (FORTH/ICE-HT), GR-26504 Patras, Greece

[2] Department of Chemistry, University of Ioannina, GR-45110 Ioannina, Greece
Corresponding author email: pgiotakos@iceht.forth.gr

keywords: *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC); Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS); Transmission Line Model (TLM); Non-Dimensional Penetration Depth; Hydrogen Oxidation Reaction (HOR) Kinetics under Polarization.*

Abstract

Optimizing the performance of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) requires a comprehensive understanding of the electrochemical pathways and charge-transport mechanisms operating within their porous anode structures. In this study, an extensive electrokinetic evaluation of the Transmission Line Model (TLM)—the most widely employed Electrical Equivalent Circuit (EEC) for extracting key physicochemical parameters from electrochemical measurements—is conducted. To systematically investigate the model's behavior, synthetic steady-state polarization (IV) curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) responses are generated using a one-dimensional (1-D), isothermal, macro-homogeneous SOFC model. The simulated system is parameterized using experimentally derived electrochemical quantities describing ionic and electronic conduction, interfacial reaction kinetics, and associated charge-transfer processes. Under the examined operating conditions, mass-transport limitations are demonstrated to exert a negligible influence on the overall electrochemical response.

The results demonstrate, for the first time, that the zero-dimensional (0-D) TLM provides reliable parameter extraction only when the electrochemical reaction rate is uniformly distributed across the anode thickness. As a consequence, the applicability of the model is largely restricted to low-current operating regimes. Obtaining stable and physically meaningful parameter estimates therefore necessitates the simultaneous fitting of multiple IV and EIS datasets over a broad range of applied overpotentials, thereby capturing the dependence of reaction kinetics on overpotential. This apparent limitation is addressed through the introduction of a dimensionless penetration-depth parameter, Ψ_{TLM}, which accurately defines the upper current-density threshold beyond which the fundamental assumptions of the TLM are no longer satisfied due to the emergence of spatially non-uniform reaction rates. In addition, the analysis highlights the critical influence of electrode geometry, revealing that thinner anodes exhibit significantly enhanced suitability for electrochemical characterization compared with thicker electrode configurations.

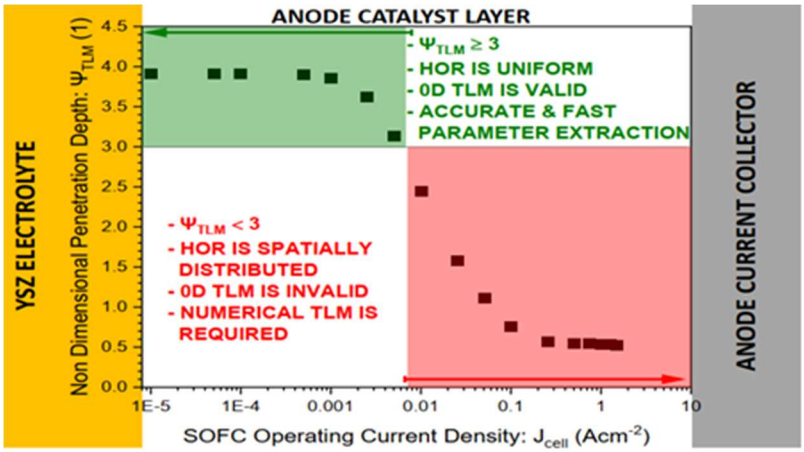


Figure 1. *Dimensionless penetration depth (Ψ_{TLM}) identifying the current-density range permitting reliable HOR parameter extraction (green rectangle) using the 0D-TLM.*

Acknowledgements: The research leading to these results has received funding from Clean Hydrogen Partnership and its members in the framework of the projects: 24_7 ZEN [Grant Agreement No 101101418, Horizon Europe], funded by the European Union and the Swiss State Secretariat for Education Research and Innovation (SERI) and NOAH2 [Grant Agreement No 101137600, Horizon Europe], Co-funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or the Clean Hydrogen Partnership. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

Effect of Fe and Au doping on Ni/GDC and Ni/YSZ for R-SOC operation at intermediate temperatures

Athina Souvalioti [1,3], Evangelia Ioannidou [1], Stylianos G. Neophytides [1], Dario Montinaro [4] and Dimitrios K. Niakolas [1,2]

[1] Foundation for Research and Technology, Institute of Chemical Engineering Sciences (FORTH/ICE-HT), Patras, GR-26504, Greece

[2] Department of Chemistry, University of Ioannina, GR-45110, Greece

[3] Department of Chemical Engineering, University of Patras, GR-26504, Greece

[4] SolydEra S.p.A, Via Trento 115/117, Mezzolombardo, 38017, Italy

Tel.: +30 2610 965 240, +30 26510 08446

Corresponding author email: niakolas@iceht.forth.gr, dniakolas@uoi.gr

keywords: *SOE,R-SOC, Ni/GDC, ELECTROKINETIC STUDY, Ni/YSZ*

Introduction

The worldwide implementation of wind and solar parks constitutes a significant impediment to atmospheric pollution. Nevertheless, the intermittent nature of the aforementioned technologies has highlighted the need for the utilization of energy-carrier gas, with energy sector experts turning their attention to the development of hydrogen technologies. Reversible solid oxide cells have drawn significant attention, since the same module can operate either as a fuel cell supplying with electricity the grid or as an electrolyser for green H_2 production. R-SOCs exhibit high electrical efficiency and can be coupled with other renewable technologies. The SoA fuel electrocatalyst for SOCs applications is Ni/YSZ, while the addition of Ce has been thoroughly investigated in the last decades. On the downside, besides their high activity, Ni-based electrodes are prone to various degradation issues such as oxidation, agglomeration and depletion/migration.

The present study deals with the improvement of the R-SOC performance of Ni/GDC and Ni/YSZ, focusing on intermediate operating temperatures. Based on previous studies, the addition of small amounts of transition metals can improve significantly the performance and stability of Ni/GDC fuel electrode [1]. Upon clarification of the optimum Fe/Au wt.% contents the presented investigation dealt with the Fe-Au impact on the intrinsic electrochemical activity of Ni/GDC, by means of SOE electro-kinetic measurements in the temperature region of 700-900°C.The Fe-Au doping effect was further evaluated on electrode-supported single cells under R-SOC cycling at 700 and 800 °C. The cells were manufactured by SolydEra, in which the fuel electrode functional layer was 0.5Fe-0.5Au-Ni/YSZ, modified by FORTH. The electrochemical characterization included i-V curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analysis. It was observed that the effect of Fe-Au doping on Ni/GDC is different than that on Ni/YSZ but overall decreased the polarization resistance and increased the SOE and R-SOC performance of the cells, particularly at the intermediate temperature of 700 °C.

Results and discussion

The fuel supply mixture consisted of different partial pressures of steam with a constant partial pressure of H_2. In addition, the experiments were conducted in the temperature region of 700-900 °C. It should be mentioned that at each temperature a different “fresh” cell was used in order to avoid degradation (on both

fuel and oxygen electrodes) from thermal stresses, especially during the transition from one temperature set point to the other. It was found that the enhanced performance of the 0.5Fe-0.5Au-Ni/GDC electrode was more intense at the low temperature (700 °C). The most significant improvement was also observed at the mixture with the highest steam concentration (**Figure 1** and **Table 1**), allowing an increase of 89% at 700 °C, respectively, of the obtained current density at the thermoneutral potential (1.3V in SOEC).

***Table 1**. Cell performance under various reaction mixtures obtained at 700 ºC and comparison with an unmodified SoA Ni/GDC electrolyte-supported cell as a reference.*

Cell	T ºC	Fuel mixture PH_2O/pH_2	Current density A/cm²	% improvement vs. reference cell (Figure 1)
0.5Fe-0.5Au-Ni/GDC	700	1	0.066 @ 1.3 V	+61
		9	0.10 @ 1.3 V	+89

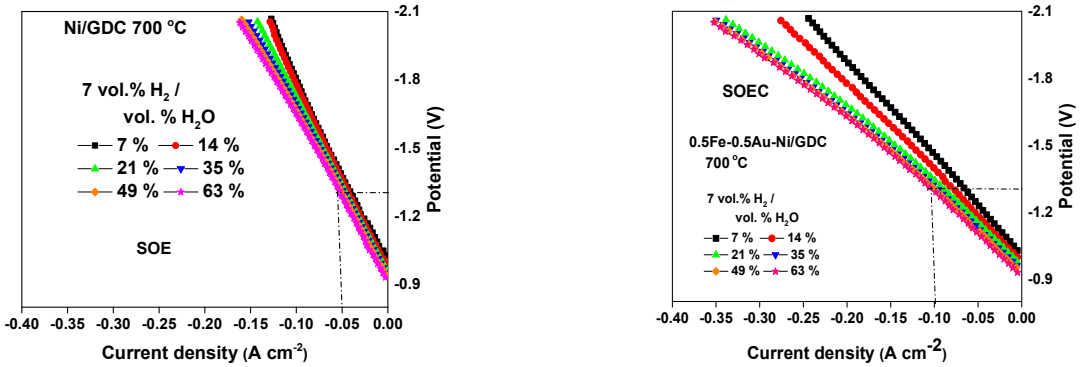


Figure 1. Polarisation curves in SOEC mode obtained at 700 ºC. The steam concentration in the reaction mixture was: (-■-) 7, (-●-) 14, (-▲-) 21, (-▼-) 35, (-◆-) 49 and (-★-) 63 vol% H_2O. H_2 remained at 7 vol% and He was used as the carrier gas. F_{total} =150 cm³ min⁻¹, and 170 cm³ min⁻¹ of air at the oxygen electrode.

Following the described experimental protocol for the AST r-SOC operation the presented measurements took place at 700 °C. The Fe-Au-Ni/YSZ electrode-supported cells were compared to reference (SolydEra) cells with Ni/8YSZ as the fuel electrode functional layer.

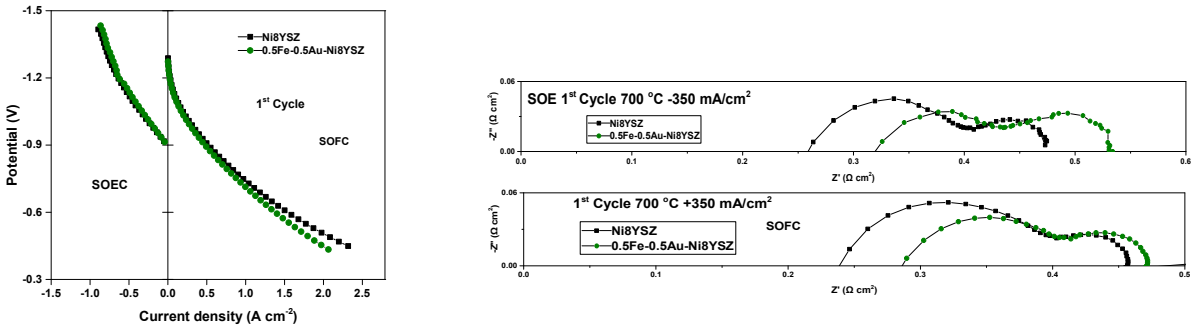


Figure-2. i-V polarization curves and Nyquist plots during 1st cycle in r-SOC operation at T= 700 °C on electrode supported cells comprising: (-■-) Ni/8YSZ, (-●-) 0.5Fe-0.5Au-Ni/8YSZ as the function layer of the fuel electrode. SOFC mode obtained with 150 cm³ min⁻¹ of H_2 at the fuel electrode and 170 cm³ min⁻¹ and SOEC mode obtained with 150 cm³ min⁻¹ of 90/10 H_2O/H_2 at the fuel electrode.

The i-V curves and the EIS Niquist plots, at 700 °C, after the 1st r-SOC cycles are depicted in **Figure 2**, showing a similar performance between the electrode-supported cell with the SoA Ni/YSZ and that with Fe-Au-Ni/YSZ. However, EIS analysis showed differences in the electrochemical characteristics of the examined cells. In particular, a general conclucion is that in all r-SOC cycles the examined Fe-Au-Ni/YSZ cell exhibited higher ohmic resistance, but significantly lower polarization resistance values, compared to the SoA Ni/YSZ electrode-supported cell. Concerning the recorded R_{pol}, all of the examined r-SOC conditions the cell

with the Fe-Au-Ni/YSZ fuel electrode functional layer exhibited lower polarization resistance values, compared to the reference cell with Ni/YSZ, both in SOFC and SOE operating conditions.

Acknowledgements: The research leading to these results has **received funding** from the **24_7 ZEN** project. 24_7 ZEN is supported by the Clean Hydrogen Partnership and its members, Hydrogen Europe and Hydrogen Europe Research (Grant Agreement No 101101418). Co-funded by the European Union and the Swiss State Secretariat for Education Research and Innovation (SERI). Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or Clean Hydrogen Joint Undertaking. Neither the European Union nor Clean Hydrogen Joint Undertaking can be held responsible for them.

References

[1] F. Zaravelis L. Sygellou, A. Souvalioti and D. K. Niakolas, "Transition metals in Ni/GDC for the reversible solid oxide cell operation: Optimization of the Mo-Au-Ni synergy and further enhancement via substitution of Mo with Fe," *Electrochimica Acta*, vol. 453, pp. 142343, 2023. Doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142343

Is Catalysis Solely a Surface Phenomenon?

Hydrogen Evolution and Spillover on Tungsten Oxides

G. Mpourmpakis[1,*]

[1] *School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece*

[*] *gmpourmp@chemeng.ntua.gr*

keywords: *computational catalysis, electrocatalysis, reaction mechanisms*

Introduction

Metal oxides are attracting increased attention as potential electrocatalysts due to their low cost, activity, and selectivity. However, these materials can undergo significant chemical changes under reaction conditions, presenting challenges in their characterization and optimization of catalytic behavior[1].

Materials and methods

In this work we use first principles calculations, microkinetic modeling and machine learning (graph theory[2] combined with kernel ridge regression) to reveal the impact of bulk hydrogen intercalation on the hydrogen evolution electrocatalytic behavior of tungsten oxides. Our multiscale computational results are supported by detailed electrocatalytic and characterization (XPS) experiments in our collaborators' labs at the University of Pittsburgh (McKone lab), Lawrence Berkeley National Laboratory (Crumlin lab) and North Carolina State University (Augustyn lab).

Results and discussion

We found that hydrogen insertion in the bulk of the oxide modifies the Lewis acid-base properties at the surface and the overall electronic structure of the catalyst (observed as a semiconductor-to-metal transition). This modification results in converting the non-intercalated and inactive oxide to a highly active hydrogen evolution electrocatalyst[3]. In addition, we demonstrate a facile diffusion of inserted protons in the bulk of tungsten oxides with different degree of hydration and that the inserted protons can migrate to the surface and engage in reactions[4]. This interaction of hydrogen in the bulk of the oxide is responsible for the experimentally observed hydrogen evolution trend: $H_xWO_3 \cdot H_2O$ > H_xWO3 > $H_xWO_3 \cdot 2H_2O$ We further investigated the thermal hydrogen spillover on tungsten oxide (in the presence of supported Pt clusters) and revealed the detailed mechanisms of oxide reduction at different temperatures, involving proton-coupled electron transfer and oxygen vacancy formation through water formation and desorption on the catalyst surface[5]. Our results explain a series of electrocatalytic hydrogen evolution and thermal hydrogen spillover experiments on tungsten oxides, identify the exact degree of intercalation (i.e, x in H_xWO_3) responsible for hydrogen evolution and demonstrate the participation of bulk hydrogen in surface reactions.

Conclusions

Hydrogen intercalation in tungsten oxides alters their electronic properties, controls the degree of reduction and bulk-to-surface hydrogen participation that altogether underpin the hydrogen evolution activity.

Acknowledgements: *This work is supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic, Energy Sciences, under contract no. DE-SC0023465.*

References

[1] Miu, E.V.; Mpourmpakis, G.; McKone, J. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, 12, 40, 44658–44670

[2] Miu, E.V.; McKone, J.R.; Mpourmpakis, G. *Phys. Rev. Lett.* **2023**, 131, 108001

[3] Miu, E.V.; McKone, J.R.; Mpourmpakis, G., *J. Amer. Chem. Soc.* **2022**, 144, 14, 6420–6433

[4] Spencer, M.A.; Holzapfel, N.P.; You, K.-E.; Mpourmpakis, G.; Augustyn V. *Chemical Science* **2024**, 15, 5385-5402

[5] Li, H.; Abdelgaid, M.; Paudel, J.R.; Holzapfel, N.P.; Augustyn, V.; McKone, J.R.; Mpourmpakis, G.; Crumlin, E.J.;

J. Amer. Chem. Soc. **2025**, 147, 8, 6472–6479

A low temperature SOFC as a self-promoted electrochemical reactor. The case of Dry Reforming of Methane reaction

A. Lymperi[1], A. Chasioti[1] and A. Katsaounis[1]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece

Corresponding author email: akatsaounis@upatras.gr

Keywords: *SOFC, EPOC, self-promotion, DRM, H_2 production*

Introduction

Since the industrial revolution, greenhouse gas concentrations in Earth's atmosphere have risen rapidly. Consequently, research efforts have focused on the utilization of greenhouse gases such as methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2) to produce value-added chemicals while simultaneously mitigating their emissions. Dry Reforming of Methane (DRM) has attracted significant attention [1], as it converts these two major greenhouse gases into syngas, typically with an H_2/CO ratio close to unity. However, DRM is highly endothermic and requires elevated operating temperatures (>700 °C) to achieve high reactant conversions, suppress the Reverse Water–Gas Shift (RWGS) and other side reactions that promote carbon deposition, and maintain a syngas composition close to unity. These limitations hinder the industrial implementation of DRM and highlight the need for the development of more efficient catalytic systems.

Electrochemical Promotion of Catalysis (EPOC) has been proposed as an effective strategy to enhance conversion and control selectivity through polarization [2]. In EPOC systems, the catalytic reaction occurs on a thin conductive metal film deposited on a solid electrolyte. Upon polarization, ionic species migrate through the electrolyte toward the catalytic surface, forming an electrochemical double layer at the metal/solid electrolyte/gas interface. These ions act as promoters by modifying the catalyst work function and altering the chemisorption strength of reactants and reaction intermediates. As a result, key catalytic properties such as activity, selectivity, and conversion can be predictably and reversibly tuned. Although EPOC has been successfully applied in numerous catalytic systems, a major limitation of such configurations is the need for an external power supply to provide the energy necessary for catalyst polarization. An effective approach to overcome this limitation is the use of a Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) as a reactor, in which one of the reactants involved in the catalytic process can simultaneously serve as the fuel for electrochemical energy generation under closed-circuit conditions. In this configuration, the SOFC reactor performs a dual function: it catalyzes the reaction while concurrently supplying the electrical power required for electrochemical promotion.

In the present study, we investigate the self-promotion of the DRM reaction under relatively low reaction temperatures (up to 460 °C) using a Ru catalyst deposited on an yttria-stabilized zirconia (YSZ) SOFC. In this configuration, the energy required for electrochemical promotion is directly generated through the simultaneous electrochemical oxidation of methane, thereby eliminating the need for an external power source.

Materials and methods

The SOFC reactor employed in this study had a tubular geometry and consisted of a YSZ solid electrolyte. The Ru catalytic film, serving as the working electrode (WE), was deposited dropwise from a $RuCl_3$ solution in isopropanol onto the inner bottom surface of the SOFC. The deposited film was subsequently calcined in air at 500 °C for 1 h. The resulting catalyst loading was approximately 2.5 mg. The Pt counter electrode (CE),

located on the outer bottom surface of the reactor, was deposited using DC magnetron sputtering. During operation, the reaction mixture consisting of CH_4 and CO_2 was introduced into the anodic compartment of the SOFC reactor (WE side), while the cathodic compartment (CE) was exposed to atmospheric air.

Results and discussion

Figure 1(a) shows the performance of the SOFC reactor under both single operation, i.e. as a H_2 or CH_4 fuel cell (blue or green lines, respectively) and dual operation, i.e. work simultaneously as a CH_4 fuel cell and a reactor performing the DRM reaction under reducing conditions (P_{CO2}:P_{CH4}=1:4) (pink lines). Under fuel cell operation, H_2 appears to be the most efficient fuel, yielding currents up to 1.3 mA at 460 ^oC. In contrast, the cell performance decreases when CH_4 is used as fuel, with a maximum current of approximately 1 mA at the same temperature. This behavior is consistent with literature reports [3], as methane utilization requires additional reforming reactions that are energetically demanding and introduces additional kinetic limitations and efficiency losses. Under dual operation conditions, a further decrease in cell performance might be expected due to reduced CH_4 surface coverage caused by the competitive adsorption of CO_2. However, hydrogen produced during the DRM reaction contributes to the overall electrochemical performance of the cell, resulting in an increased current of approximately 1.22 mA. It should be noted that although the overall cell performance is relatively low due to the moderate operating temperatures, the measured current values fall within the typical range employed in EPOC studies and are sufficient to induce electrochemical promotion of the DRM reaction.

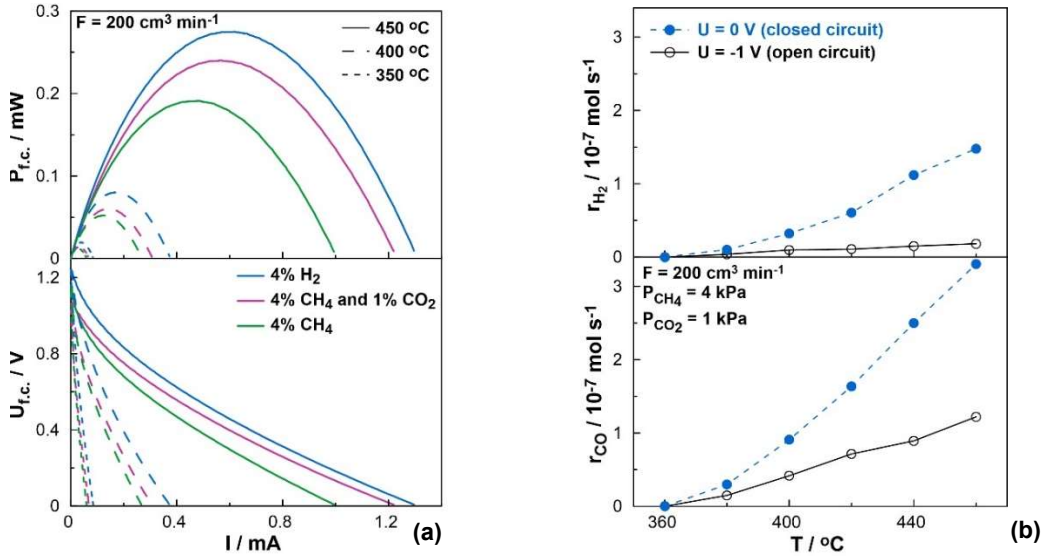


Figure 1. *(a) SOFC current-potential, I-U (bottom) and current-power, I-P (top) curves. (b) Effect of temperature on the steady-state rates of CO (bottom) and H_2 (top) production under open- and closed-circuit conditions.*

Figure 1(b) illustrates the effect of temperature on the production rates of CO and H_2 under open-circuit and closed-circuit conditions. Under open-circuit conditions, both CO and H_2 production rates increase monotonically with increasing temperature, reflecting the strongly endothermic nature of the reforming reactions. Furthermore, the production rate of CO is consistently higher than that of H_2, since CO is generated through both the DRM and RWGS reactions, whereas H_2 is partially consumed via the RWGS reaction. Upon short-circuiting the anodic and cathodic electrodes, O^{2-} ions migrate toward the catalytic surface, where they react primarily with adsorbed CH_4 and, to a lesser extent, with H_2 on the Ru catalyst surface. These reactions generate electrons and reaction products, and the electrons subsequently flow

through the external circuit. This process effectively creates conditions analogous to positive polarization applied by an external power supply in conventional EPOC systems. Under these conditions, both H_2 and CO production rates increase, indicating an overall electrochemical promotion of both the DRM and RWGS reactions.

Conclusions

In this study, a Ru/YSZ SOFC-type reactor was employed to achieve electrochemical promotion of the DRM reaction without the use of an external power source. The SOFC reactor operated simultaneously as a catalytic reactor for the DRM and RWGS reactions and as a CH_4 fuel cell under closed-circuit conditions. This configuration enabled the in-situ generation of sufficient electrical energy to promote the reaction system, even under relatively low-temperature operating conditions.

Acknowledgements: The scholarship of A. L. was funded by the ‘‘Andreas Mentzelopoulos foundation’’.

References

[1] Jang W.J., Shim J.O., Kim H.M., Yoo S.Y., Roh H.S., 2019. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties, *Catal Today*, 324, 15-26.

[2] Vernoux P., Vayenas C.G., 2023. Modern Aspects of Electrochemistry. *Springer, Cham*, 61, 219-266.

[3] Liso V., Cinti G., Nielsen M. P., Desideri U., 2016. Solid oxide fuel cell performance comparison fueled by methane, MeOH, EtOH and gasoline surrogate C_8H_{18}. *Appl Therm Eng*, 99, 1101-1109.

Ανάπτυξη νανοδομών πυριτίου/άνθρακα για μπαταρίες ιόντων λιθίου υψηλής απόδοσης

Γ. Μωυσιάδου[1,2], Φ. Παλούκης[1] και Μ. Δαλέτου[1]

[1] Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας/ Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ITE/IEXMH), 26500 Πάτρα, Ελλάδα

[2] Τμήμα Χημείας/ Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα, Ελλάδα

Corresponding author email: riadal@iceht.forth.gr

Λέξεις κλειδιά: *Μπαταρίες λιθίου, ηλεκτρόδια ανόδου πυριτίου, δομές κελύφους άνθρακα.*

Εισαγωγή

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs) αποτελούν την κυρίαρχη τεχνολογία αποθήκευσης ενέργειας, για φορητές συσκευές, ηλεκτρικά οχήματα κ.α., λόγω της υψηλής ενεργειακής τους πυκνότητα και της μεγάλης διάρκειας ζωής. Μια μπαταρία ιόντων λιθίου είναι ένας τύπος επαναφορτιζόμενης μπαταρίας που χρησιμοποιεί την αναστρέψιμη αναγωγή ιόντων λιθίου για την αποθήκευση ενέργειας, και αποτελείται από κάθοδο, άνοδο, διαχωριστή και ηλεκτρολύτη. Οι συμβατικές άνοδοι γραφίτη περιορίζονται από μια θεωρητική χωρητικότητα ~372 mAh/g με φάση λιθίωσης το LiC_6[i]. Το πυρίτιο (Si) θεωρείται το πλέον υποσχόμενο υλικό για την επόμενη γενιά επαναφορτιζόμενων LIBs εμφανίζοντας μία εξαιρετικά υψηλή θεωρητική χωρητικότητα που αγγίζει τα 4200 mAh/g[ii]. Ωστόσο, η πρακτική εφαρμογή του πυριτίου παρεμποδίζεται από τη δραματική αλλαγή όγκου (~300%) κατά τη διάρκεια των διεργασιών λιθίωσης/απολιθίωσης, η οποία οδηγεί σε μηχανική αστοχία (θρυμματισμό) των σωματιδίων και συνεχή ανασχηματισμό της διεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Interphase - SEI), προκαλώντας ταχεία μείωση της χωρητικότητας[iii].

Η παρούσα έρευνα εστιάζει στην ανάπτυξη μιας δομής «κρόκου-κελύφους», όπου νανοσωματίδια πυριτίου εγκλείονται σε ένα προστατευτικό, αγώγιμο κέλυφος άνθρακα. Η δομή αυτή ενσωματώνει έναν προκαθορισμένο κενό χώρο (void) στο εσωτερικό τους, ο οποίος επιτρέπει την ελεύθερη διαστολή του πυριτίου στο εσωτερικό του κελύφους χωρίς να προκαλείται η ρήξη του.

Οι επιμέρους στόχοι της περιλαμβάνουν: Τη βελτιστοποίηση της μεθόδου σύνθεσης. Την επιτυχή σύνθεση αγώγιμου ανθρακικού κελύφους της μορφής κελύφους άνθρακα. Ο ακριβής έλεγχος του μεγέθους του κενού χώρου, ώστε να φιλοξενείται η διαστολή του πυριτίου χωρίς τη ρήξη του εξωτερικού κελύφους. Την ενίσχυση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η δημιουργία ενός συνεχούς και σταθερού δικτύου άνθρακα δεν λειτουργεί μόνο ως μηχανικός κλοιός, αλλά εξασφαλίζει τη γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων και ιόντων, βελτιώνοντας τη δυναμική της μπαταρίας σε υψηλούς ρυθμούς φόρτισης/εκφόρτισης (C-rates). Τέλος την σταθεροποίηση της SEI εξαιτίας της απομόνωσης της επιφάνειας του πυριτίου από τον ηλεκτρολύτη μέσω του κελύφους άνθρακα και στη διατήρηση υψηλής τιμής Coulombic Efficiency από τους πρώτους κιόλας κύκλους.

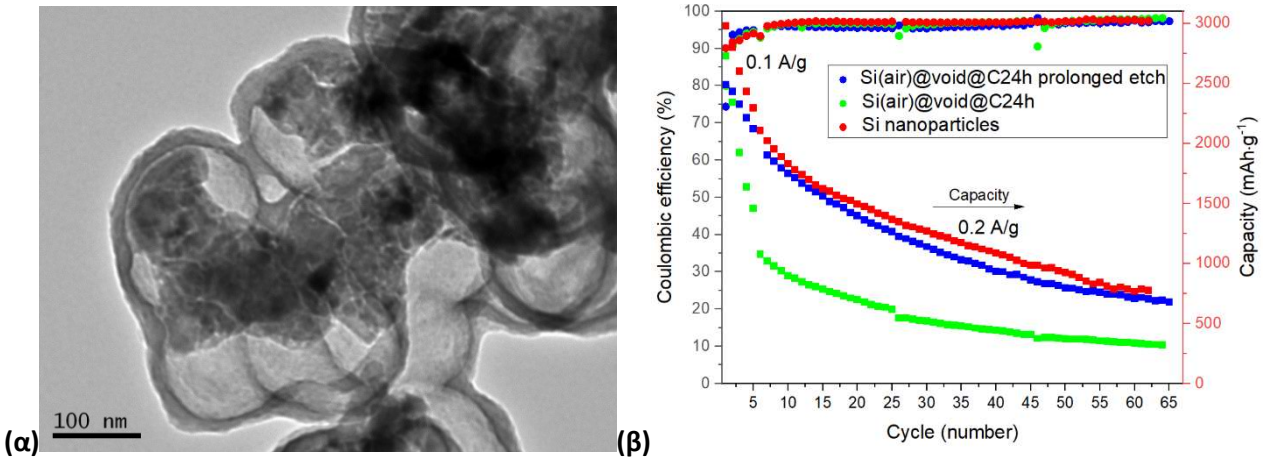
Υλικά και Μέθοδοι

Για την σύνθεση των νανοδομών Si@void@C, χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια πυριτίου (100nm). Η διαδικασία περιέλαβε αρχικά τη θερμική οξείδωση του πυριτίου σε ατμόσφαιρα αέρα (στους 900 °C) για τη δημιουργία ενός ελεγχόμενου στρώματος SiO_2. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός ντοπαμίνης (dopamine hydrochloride) σε ρυθμιστικό διάλυμα TRIS (tris(hydroxymethyl)aminomethane), για διαφορετικά χρονικά διαστήματα, ακολουθούμενος από πύρωση για την απανθράκωση του πολυμερούς. Τέλος, το ενδιάμεσο στρώμα SiO2 απομακρύνθηκε μέσω HF etching, δημιουργώντας τον απαραίτητο κενό χώρο. Η μορφολογία των υλικών χαρακτηρίστηκε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM), Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) και Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA). Επίσης η

ηλεκτροχημική αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε σε κυψέλες τύπου coin cells, με χρήση τεχνικών κυκλικής βολταμετρίας (CV), φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) και γαλβανοστατικών κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης .

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η έρευνα επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση νανοδομών τύπου yolk-shell (Si@void@C), με στόχο την αντιμετώπιση των μηχανικών και ηλεκτροχημικών αστοχιών του πυριτίου ως υλικό ανόδου. Ολοκληρώθηκε με επιτυχία η σύνθεση μιας σειράς υλικών τύπου yolk-shell και μελετήθηκαν παράμετροι όπως ο τρόπος οξείδωσης του καθαρού πυριτίου και ο χρόνος πολυμερισμού της ντοπαμίνης. Ο μορφολογικός έλεγχος μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) Εικόνα 1 επιβεβαίωσε τον σχηματισμό ενός διακριτού κενού χώρου (void) μεταξύ του πυρήνα πυριτίου και του κελύφους άνθρακα και επιβεβαίωσε ότι ο κενός χώρος που δημιουργείται σχετίζεται με το χρόνο οξείδωσης του Si και είναι απαραίτητος για τη βιωσιμότητα του ηλεκτροδίου. Δημιουργήθηκε ένα πρωτόκολλο μέτρησης μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), μέσω του οποίου μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια η εκατοστιαία περιεκτικότητα κατά βάρος (wt%) του άνθρακα στο τελικό υλικό, καθώς και η θερμική σταθερότητα της νανοδομής. Το πρωτόκολλο αυτό αποτέλεσε βασικό εργαλείο για το benchmarking της διαδικασίας, καθώς επέτρεψε την επαλήθευση ότι ο παρατεταμένος πολυμερισμός όντως οδηγεί σε σημαντικά παχύτερο κέλυφος. Η ηλεκτροχημική αξιολόγηση ανέδειξε την υπεροχή του παχύτερου κελύφους. Αν και το αυξημένο πάχος του κελύφους άνθρακα εισάγει μια ελαφρά δυσκολία στη διάχυση του λιθίου, παρέχει την απαραίτητη μηχανική σταθερότητα για τον εγκλωβισμό του πυριτίου. Μέσω της κυκλικής βολταμετρίας (CV) και της φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS) προσδιορίστηκε η κινητική του συστήματος και ο ρόλος του κενού χώρου. Η CV ανέδειξε πιο σταθερό προφίλ των κορυφών οξείδωσης/αναγωγής στα παχύτερα κελύφη. Αντίθετα, οι μετρήσεις EIS έδειξαν ότι η υπερβολική αύξηση του κενού χώρου μπορεί να αυξήσει την αντίσταση της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, υπογραμμίζοντας την ανάγκη για ακριβή γεωμετρική βελτιστοποίηση.



Εικόνα 1. *(α) Μικρογραφία TEM των νανοδομών πυριτίου/άνθρακα και (β) κύκλοι φόρτισης/εκφόρτισης για επιλεγμένα υλικά.*

Συμπεράσματα

Η παρούσα έρευνα προσέφερε μια εις βάθος κατανόηση των παραμέτρων που διέπουν τη σταθερότητα των ανόδων πυριτίου. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η αρχιτεκτονική yolk-shell αποτελεί μια αποτελεσματική στρατηγική για την τιθάσευση των μηχανικών τάσεων του πυριτίου. Η θερμική οξείδωση αποτελεί ένα κρίσιμο στάδιο για τον έλεγχο του εσωτερικού κενού χώρου. Ο παρατεταμένος

πολυμερισμός της ντοπαμίνης παρέχει τη βέλτιστη μηχανική στιβαρότητα, προστατεύοντας το ηλεκτρόδιο από την πρόωρη υποβάθμιση. Η παρουσία του κελύφους άνθρακα εξασφαλίζει τη διατήρηση της ηλεκτρικής επαφής ακόμη και μετά από εκτεταμένους κύκλους.

Ευχαριστίες: Αυτή η εργασία υποστηρίζεται από Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας στο πλαίσιο της "5ης Προκήρυξης Υποτροφιών ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για Υποψήφιους/ες Διδάκτορες".

Αναφορές

[1] Wu, H., Cui, Y., 2012. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today*, 7, 414-429.

[1] Nobakht, N., Etghani, S.A., Hosseini, M., Aboutalebi, S.H., 2024. Two-dimensional MOF-based materials: Preparations and applications as electrodes in Li-ion batteries. *J. Energy Chem.*, 97, 388-418.

[1] Zhang, F., Jia, Z., Wang, C., Feng, A., Wang, K., Hou, T., Liu, J., Zhang, Y., Wu, G., 2020. Sandwich-like silicon/Ti_3C_2Tx MXene composite by electrostatic self-assembly for high performance lithium ion battery, *Energy*, 195, 117047.

Innovative Non-Noble Ni-Based Electrocatalysts for Enhanced Alkaline Hydrogen Evolution Reaction

Ioannis Poimenidis[1*], Agapi Orfanoudaki[1], Michalis Konsolakis[1]

[1] Technical University of Crete, School of Production Engineering & Management, Lab of Matter Structure and Laser Physics, 73100 Chania, Crete, Greece

Corresponding author's email: ipoimenidis@tuc.gr

Keywords*: Nickel foam; Hydrogen evolution reaction; Surface morphology engineering; Non-noble metal electrocatalysts*

Introduction

Efficient hydrogen production is central to sustainable energy systems. Although alkaline water electrolysis is technologically mature, its efficiency is limited by kinetic barriers associated with the hydrogen evolution reaction (HER), particularly at industrially relevant current densities (≥100 mA cm^{-2}). Platinum-based catalysts provide superior activity but are economically unviable for large-scale deployment, prompting research into earth-abundant alternatives.

Nickel is among the most promising non-noble HER catalysts in alkaline media due to its stability, favorable hydrogen adsorption energetics, low cost, and reversible Ni^{2+}/Ni^{3+} redox behavior. Nickel foam (NF), in particular, offers high intrinsic conductivity and an interconnected macroporous structure that promotes electrolyte transport and bubble release while providing a large geometric surface area.

Despite these advantages, bare NF exhibits relatively high HER overpotentials ($|\eta_{10}|$ ≈ 290-356 mV) and significant charge-transfer resistance. Recent strategies, therefore, focus on surface-morphology engineering rather than on compositional complexity. Increasing the electrochemically active surface area (ECSA) while preserving intrinsic nickel chemistry enhances active-site density, double-layer capacitance (C_{dl}), charge-transfer kinetics, and mass transport.

In this work, four fabrication approaches applied to NF are comparatively evaluated: (i) electrodeposition of Ni nanoparticles, (ii) hydrothermal growth of NiO nanostructures, (iii) pulsed laser deposition (PLD) of Ni thin films, and (iv) high-frequency physical vapor deposition (PVD). This study establishes direct structure-performance relationships governing HER enhancement in alkaline media.

Materials and methods

All chemicals were used as received. $NiNO_3$ $6H_2O$, and pure ethanol (99%) were used in the hydrothermal method. In all the experiments, Nickel foam (99.8%) served as the substrate. Morphology, structure, and surface composition were characterized by FE-SEM, XRD (Cu Kα), and XPS. Electrochemical measurements were performed in 1 M KOH using a three-electrode cell (Pt counter, Ag/AgCl reference, Ni-based NF working electrode) with a VersaSTAT 4 potentiostat at 298 K.

Results and discussion

The comparative analysis of the four fabrication strategies clearly demonstrates that the electrocatalytic performance of Ni-based electrodes on nickel foam is primarily dictated by surface morphology and interfacial characteristics rather than intrinsic compositional modifications. All modified electrodes significantly outperform bare NF, confirming that their high overpotential and sluggish kinetics arise from a limited electrochemically active surface area (ECSA) and inefficient charge transfer rather than from unfavorable nickel chemistry.

Among the investigated systems, the hydrothermal NiO@NF-16 electrode exhibits the lowest overpotential (109 mV at 10 mA cm^{-2}), which can be attributed to its highly developed porous nanostructure. The substantially increased C_{dl} (17.4 mF cm^{-2}) indicates an enhanced ECSA, thereby facilitating a higher active-site density and improved electrolyte accessibility. On the other hand, the PVD-derived Ni@NF electrode displays the lowest Tafel slope (88 mV dec^{-1}), indicating more favorable charge-transfer kinetics (Table 1). This behavior is likely associated with improved electrical connectivity and a more homogeneous metallic Ni layer. The electrodeposited and PLD-derived electrodes exhibit intermediate behavior, highlighting a trade-off between surface area amplification and kinetic efficiency (Table 1). While electrodeposition enhances roughness and active-site exposure, PLD provides better control over film uniformity and interfacial contact.

Overall, the results indicate that optimal HER performance requires a balance between ECSA, charge-transfer efficiency, and mass transport. Importantly, the absence of significant compositional variation across the samples supports the conclusion that performance enhancement arises predominantly from morphological and interfacial engineering, reinforcing the potential of monometallic nickel as a cost-effective catalyst for alkaline hydrogen production.

Table 1. Comparative electrochemical values

Method	**η_{10} (mV)**	**η_{100} (mV)**	**Tafel slope ($mV\ dec^{-1}$)**	**C_{dl} ($mF\ cm^{-2}$)**
Bare NF	290-356	550	154	0.28-0.82
Electrodeposition (ENF 10 min)	135	230	99.3	1.845
Hydrothermal NiO@NF-16	109	193	104	17.4
PLD (Ni/NF-300)	110	227	99	12
PVD (Ni@NF-PVD)	110	405	88	12.6

Conclusions

All engineered Ni-based NF electrodes significantly outperform bare NF. Hydrothermal NiO@NF-16 achieved the lowest overpotential (109 mV), while Ni@NF-PVD exhibited the fastest kinetics (88 mV dec^{-1}). Performance enhancement is governed primarily by surface nanostructuring and ECSA amplification rather than intrinsic chemical modification, offering a scalable route toward high-efficiency alkaline electrolyzers.

Acknowledgments: This research has received funding from the European Union under grant agreement No 101099717 - ECOLEFINS project

Μηχανική διεργασιών

Coupling Physicochemical Treatment and Microbial Degradation for the Remediation of Petroleum Hydrocarbons in Coastal Soils Using Nanobubble Water and an enriched Microbial Community

E. Sperelaki[1], N. Pavlineris[1], P. Seridou[1], E. Syranidou[1], N. Kalogerakis[1]

[1]School of Chemical and Environmental Engineering/ Technical University of Crete, Chania, Greece

Corresponding author email: esyranidou@tuc.gr

keywords: Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), Nanobubbles, Bioprocess Engineering, Integrated Bioremediation

Introduction

Petroleum pollution of coastal soils poses a considerable environmental concern due to the enduring presence of total petroleum hydrocarbons (TPH) and their resistance to natural degradation. Sustainable remediation options increasingly necessitate the incorporation of physicochemical and biological treatment methods that enhance hydrocarbon mobilisation and subsequent biodegradation (Correira et al., 2025). This study aims to develop and evaluate an integrated remediation approach combining physicochemical desorption for the extraction of hydrocarbons from petroleum-contaminated soil and subsequent biological treatment of TPH using an enriched hydrocarbon-degrading microbial community (Adeniji et al., 2017 ;Mekonnen et al., 2024).

Materials and methods

Petroleum-contaminated soil samples were collected from an active port construction area impacted by hydrocarbon pollution. Hydrocarbon desorption experiments from soil matrix were evaluated through batch experiments using tap water and Nanobubble (NB) water as washing agents. The effects of operational parameters, such as exposure time and shaking time, were investigated. Following treatment, the liquid phase as well as the treated soil were analyzed for total petroleum hydrocarbons (TPH) and total organic carbon (TOC), and extraction performance was evaluated using a mass balance approach. For the biological treatment, several soil microbial communities were collected from the petroleum-contaminated soil and were subjected to serial enrichment cultivation. The biodegradation potential of each community was evaluated in batch degradation assays. TPH concentrations were periodically quantified by gas chromatography coupled with flame ionization detection (GC–FID) according to ISO 9377-2, and degradation efficiency was assessed based on the percentage removal. The microbial community showing the highest degradation performance was selected for further study and characterized in terms of community composition. In the final experimental stage, the liquid phase obtained from the most effective physicochemical treatment will be used as feedstock for downstream biodegradation assays.

Results and discussion

Figure 1 shows the desorption samples after 2 h and 24 h using tap water and nanobubble (NB) water. The extraction using NB water appears to exhibit higher efficiency, as particularly after 24 h an organic phase becomes visible in the NB water samples.

Figure 14. *Soil extraction in tap water (left bottle) and nanobubble water (right bottle). The left panel shows samples after 7 h, the right panel after 24 h, and the center panel shows both time points side by side.*

Biodegradation experiments shown in Figure 2 dictate that that microbial consortium exhibited a two-stage biodegradation behavior. During the early cultivation phase (days 3–7), TOC concentrations increased substantially from 20.8 to 270 mg/L, suggesting enhanced solubilization of hydrocarbons and release of dissolved organic intermediates, likely associated with biosurfactant production and increased hydrocarbon bioavailability. At later incubation stages (days 20–26), a pronounced reduction in TPH concentration was observed, decreasing from 850 to 175 mg/L (day 20), corresponding to approximately 80% removal. The temporal separation between TOC increase and TPH depletion indicates an initial mobilization phase followed by active metabolic degradation of petroleum hydrocarbons.

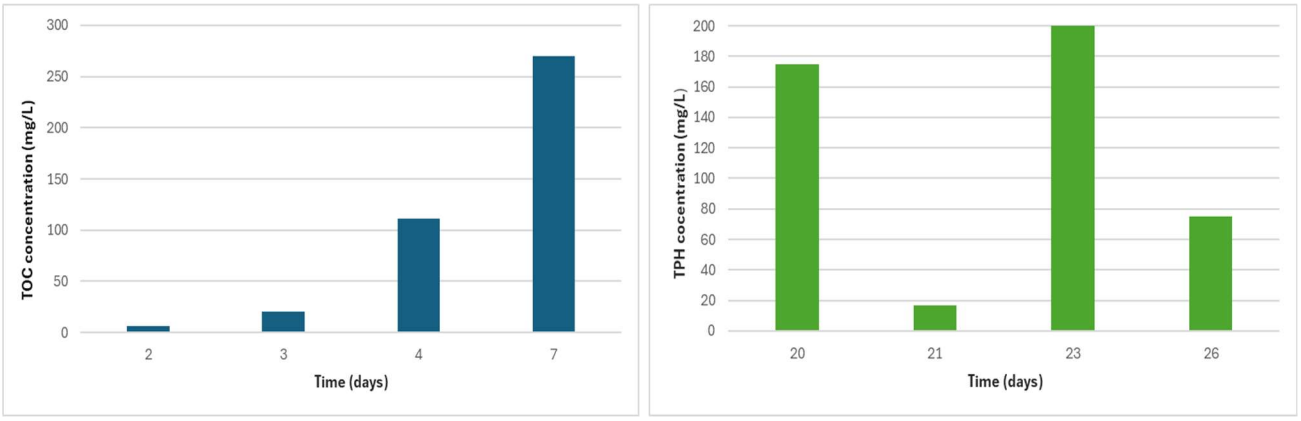


Figure 2.*TOC and TPH vs. Incubation time*

Conclusions

Nanobubble water exhibits great effectiveness for physicochemical desorption of hydrocarbons from contaminated soil compared with tap water, indicating improved mobilization of petroleum compounds. Furthermore, the selected microbial consortium achieved high percentages of TPH removal in preliminary experiments, demonstrating its potential as a promising tool of bioremediation.

References

Correia, A.A.S. and Rasteiro, M.G., 2025. A review of persistent soil contaminants: Assessment and remediation strategies. Environments, 12(7), 229.

Adeniji, A.O., Okoh, O.O. and Okoh, A.I., 2017. Analytical methods for the determination of the distribution of total petroleum hydrocarbons in the water and sediment of aquatic systems: A review. Journal of Chemistry, 2017, 5178937.

Mekonnen, B.A., Aragaw, T.A. and Genet, M.B., 2024. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil: A review on principles, degradation mechanisms, and advancements. Frontiers in Environmental Science, 12, 1354422.

Operability by design μέσω state-space process modeling

Β. Τζίκα [1], Ν. Α. Διαγγελάκης[1]

[1]Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: ndiangelakis@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *state-space; Fourier-Motzkin elimination; εφικτός χώρος; Chebyshev ball;.*

Εισαγωγή

Η αυξανόμενη πολυπλοκότητα των συγχρόνων χημικών διεργασιών καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη μεθοδολογιών σχεδιασμού που διασφαλίζουν όχι μόνο τη βέλτιστη απόδοση αλλά και την ευστάθεια και ευελιξία της διεργασίας κατά τη λειτουργία. Στην παρούσα εργασία προτείνεται μια μεθοδολογία, στην οποία ο εφικτός χώρος σχεδιασμού προσδιορίζεται ρητά ως πολύτοπο στο χώρο των αρχικών συνθηκών και των σχεδιαστικών παραμέτρων. Η προσέγγιση βασίζεται σε μοντελοποίηση χώρου κατάστασης (state-space model) και γεωμετρική ανάλυση περιορισμών, επιτρέποντας την άμεση σύνδεση μεταξύ σχεδιασμού και λειτουργικότητας.

Υλικά και Μέθοδοι

Η διεργασία περιγράφεται (ή προσεγγίζεται) αρχικά μέσω μοντέλου state-space της μορφής:

$$\boldsymbol{x_{T+1}} = A\boldsymbol{x_T} + B\boldsymbol{u_T} + C\boldsymbol{d}$$

Όπου, $\mathbf{x}$ οι μεταβλητές κατάστασης**,** $\mathbf{u}$ οι μεταβλητές εισόδου και $\boldsymbol{d}$ οι μεταβλητές σχεδιασμού. Βάσει του παραπάνω μοντέλου διατυπώνονται οι περιορισμοί των μεταβλητών κατάστασης και εισόδου για χρονικό ορίζοντα N βημάτων, με το σύνολο των γραμμικών περιορισμών να είναι της γενικής μορφής:

Περιορισμοί ορίων: $f(x_i, u_i, d) \leq 0, \forall i \hat{I}\{1, \dots N\}$

Μοντέλο χώρου κατάστασης: $g(x_i, u_i, d) = 0, \forall i \hat{I}\{1, \dots N\}$

Για το παραπάνω σύστημα περιορισμών προσδιορίζεται η ανοιγμένη κλιμακωτή μορφή περιορισμών ισότητας για απαλοιφή *N-1* μεταβλητών κατάστασης, επιτρέποντας τον εντοπισμό γραμμικών εξαρτήσεων και τη μείωση διάστασης του προβλήματος. Έπειτα γίνεται αναδιάταξη των μεταβλητών εισόδου και των σχεδιαστικών παραμέτρων με το σύνολο των γραμμικών περιορισμών να είναι της μορφής:

$$h(x_0, d, u_i) \leq 0, \forall i \hat{I}\{1, \dots N\}$$

Στη συνέχεια, γίνεται εφαρμογή της μεθόδου Fourier-Motzkin elimination [1], [2] για την απαλοιφή *N* μεταβλητών εισόδου, με ταυτόχρονη διατήρηση της εφικτής περιοχής του συστήματος στον χώρο των σχεδιαστικών παραμέτρων. Ο εφικτός χώρος που προκύπτει είναι σε μορφή πολύτοπου στον χώρο των αρχικών συνθηκών των μεταβλητών κατάστασης, x_0, και των μεταβλητών σχεδιασμού, d. Το σύνολο αυτό περιγράφεται από ένα πεπερασμένο σύστημα γραμμικών ανισοτήτων το οποίο διατηρεί πλήρως τον εφικτό χώρο του προβλήματος στο πεδίο των μεταβλητών x_0 και d.

$$\mathrm{K}[x_{0,i}, d]^T \leq I$$

Σκοπός του επόμενου βήματος είναι ο προσδιορισμός των μεταβλητών σχεδιασμού για τις οποίες ο εφικτός χώρος στο πεδίο των x_0 μεγιστοποιείται. Για τη διατήρησης της πολυπλοκότητας της διαδικασίας σε χαμηλό επίπεδο, επιλέγεται η μέθοδος Chebyshev (hyper-) ball. Στο παραπάνω σύστημα γραμμικών

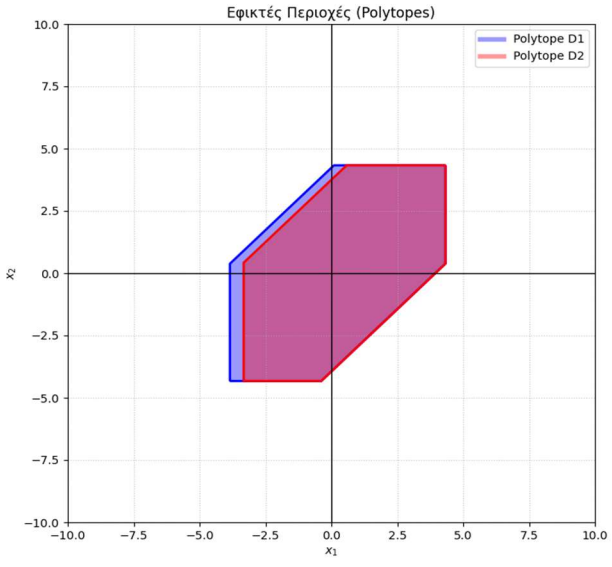
ανισοτήτων, εκφράζεται ένα πρόβλημα γραμμικού προγραμματισμού δυο επιπέδων (bilevel LP [2], [3]) της μορφής:

$$\begin{aligned} &\max_{\boldsymbol{d}} && r'(\boldsymbol{d}) \\ &s.t. && K(i)[\boldsymbol{c}_{x_0}] + \|K(i)\| r(\boldsymbol{d})' \leq I(i), \forall i \hat{I} \{1, \dots m\} \\ &\max_{r, \boldsymbol{c}_{x_0}} && r \\ &s.t. && K(k) \begin{bmatrix} \boldsymbol{c}_{x_0} \\ \boldsymbol{d} \end{bmatrix} + \|K(k)\| r \leq I(k), \forall k \hat{I} \{1, \dots m\} \end{aligned}$$

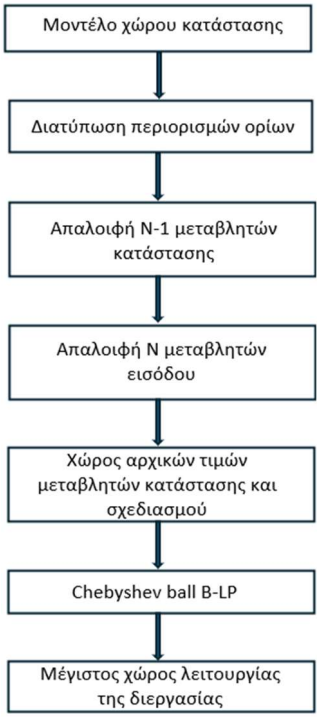
Όπου $r'(\boldsymbol{d})$ η ακτίνα στο πεδίο $\boldsymbol{x}_0$, r η ακτίνα στο χώρο $\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{d}$, και m το σύνολο των περιορισμών στο πεδίο στο πεδίο των μεταβλητών x_0 και d. Το κατώτερο πρόβλημα επιλύεται παραμετρικά ως προς τις μεταβλητές σχεδιασμού $\boldsymbol{d}$ με χρήση πολυπαραμετρικής βελτιστοποίησης (multi-parametric programming).Οι εκφράσεις $\boldsymbol{c}_{x_0}(\boldsymbol{d})$ και $r(\boldsymbol{d})$, αποτελούν το βέλτιστο κέντρο και ακτίνα του προβλήματος Chebyshev ως γραμμική συνάρτηση των μεταβλητών σχεδιασμού. Στο ανώτερο πρόβλημα προσδιορίζονται οι τιμές των μεταβλητών σχεδιασμού που μεγιστοποιούν την ακτίνα $r(\boldsymbol{d})$ δίνοντας έτσι μια προσέγγιση του σχεδιασμού που εγγυάται μέγιστη εφικτή περιοχή στο πεδίο των αρχικών τιμών των μεταβλητών κατάστασης..

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η μεθοδολογία που παρουσιάστηκε οδηγεί στον προσδιορισμό του εφικτού χώρου σχεδιασμού ως πολύτοπο, δίνοντας έτσι την δυνατότητα εντοπισμού είτε βέλτιστων σημείων είτε εύρος τιμών των σχεδιαστικών παραμέτρων που μεγιστοποιούν τη λειτουργικότητα της διεργασίας[2].Παράλληλα, αναδεικνύεται η δυνατότητα αξιοποίησης του ίδιου εξοπλισμού για διαφορετικές διεργασίες μέσω κατάλληλης επιλογής μεταβλητών σχεδιασμού, με ταυτόχρονες εγγυήσεις λειτουργικότητας. Τέλος, αναφέρεται ως μελλοντική επέκταση η χρήση Chebyshev hyper-ellipsoids για μεγαλύτερη ακρίβεια υπολογισμού του εφικτού χώρου στο κατώτερο πρόβλημα .



Σχήμα 2.*Γραφική αναπαράσταση δυο polytopes για δυο διαφορετικά σύνολα σχεδιαστικών παραμέτρων D1 και D2. Το polytope D1 προσφέρει μεγαλύτερο εύρος λύσεων σε σύγκριση με το D2*



Σχήμα 1

Διάγραμμα ροής της προτεινόμενης μεθοδολογίας

Συμπεράσματα

Η προτεινόμενη μεθοδολογία εκμεταλλεύεται τον προσδιορισμό του εφικτού χώρου σχεδιασμού μιας διεργασίας ως πολύτοπο. Με την αξιοποίηση state-space μοντέλων και της μεθόδου Fourier-Motzkin elimination, επιτυγχάνεται η απαλοιφή των μεταβλητών εισόδου και η μείωση διάστασης του προβλήματος χωρίς επιπτώσεις στον εφικτό χώρο της διεργασίας. Η χρήση του Chebyshev (hyper-) ball σε ένα πρόβλημα δυο επιπέδων (bilevel) μεγιστοποιεί την ακτίνα του λειτουργικού χώρου, διασφαλίζοντας την ευελιξία του εξοπλισμού για διαφορετικές διεργασίες και τη βέλτιστη απόδοση του συστήματος.

Αναφορές

[1] G. Dahl, “Combinatorial properties of Fourier-Motzkin elimination,” Electron. J. Linear Algebra, vol. 16, Jan. 2007, doi: 10.13001/1081-3810.1206.

[2] E. N. Pistikopoulos, N. A. Diangelakis, and R. Oberdieck, Multi-parametric optimization and control, First edition. in Wiley series in operations research and management science. Hoboken, NJ: Wiley, 2021.

[3] S. Avraamidou and E. N. Pistikopoulos, “A Multi-Parametric optimization approach for bilevel mixed-integer linear and quadratic programming problems,” Comput. Chem. Eng., vol. 125, pp. 98–113, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.compchemeng.2019.01.021.

Δυναμική Μοντελοποίηση Κλασματικής Απόσταξης

Α. Ε. Κωνσταντή[1], Ν. Α. Διαγγελάκης[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: ndiangelakis@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *Κλασματική απόσταξη; Δυναμικό μοντέλο; Python; Τριαδικό μείγμα*

Εισαγωγή

Η κλασματική απόσταξη αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διεργασίες διαχωρισμού στη χημική μηχανική, καθώς χρησιμοποιείται ευρέως για τον διαχωρισμό συστατικών με διαφορετική πτητικότητα. Στην παρούσα εργασία αναπτύσσεται ένα δυναμικό μοντέλο στήλης κλασματικής απόσταξης για τον διαχωρισμό τριαδικού μείγματος νερού, αιθανόλης, προπανόλης. Το μοντέλο αναπτύσσεται για τους ενδιάμεσους δίσκους, τον δίσκο τροφοδοσίας, την κορυφή με συμπυκνωτή και τον πυθμένα με αναβραστήρα. Η περιγραφή δυναμικής συμπεριφοράς της στήλης πραγματοποιείται σε περιβάλλον Python, με χρήση της βιβλιοθήκης Thermopack [1] για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του μείγματος. Στόχος είναι η ανάπτυξη ενός δυναμικού μοντέλου για περιγραφή λειτουργίας της στήλης.

Υλικά και Μέθοδοι

Η διαμόρφωση του δυναμικού μοντέλου της στήλης βασίστηκε στα μερικά ισοζύγια μάζας των συστατικών, τα οποία αναπτύχθηκαν για τα επιμέρους τμήματα της στήλης. Συγκεκριμένα, διατυπώθηκαν για k ενδιάμεσους δίσκους, τον δίσκο τροφοδοσίας, τον συμπυκνωτή και τον αναβραστήρα. Παράλληλα, εισάγονται καταστατικές και θερμοδυναμικές σχέσεις για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων και των ιδιοτήτων του μίγματος. Επιπλέον, αναγράφονται και οι σχέσεις που αποδίδουν την υδραυλική συμπεριφορά των δίσκων.

Η διατύπωση του μοντέλου βασίστηκε σε ορισμένες παραδοχές που επιτρέπουν τη δυναμική προσομοίωση της στήλης. Συγκεκριμένα, θεωρήθηκε ότι η απόσταξη πραγματοποιείται απουσία αντιδράσεων, ενώ σε κάθε δίσκο k επιτυγχάνεται ισορροπία φάσεων υγρού-ατμού. Η λειτουργία ορίστηκε ως μη ισοθερμοκρασιακή, με τον όγκο τόσο της διάταξης όσο και των επιμέρους δίσκων να παραμένει σταθερός. Ταυτόχρονα, η ροή της αέριας φάσης καθορίζεται από τη διαφορά πίεσης μεταξύ διαδοχικών δίσκων, θεωρώντας αμελητέα τα φαινόμενα συμπαρασυρμού και δακρυσμού. Τέλος, η στήλη αντιμετωπίστηκε ως ένα σύστημα απλών διάτρητων δίσκων, οι οποίοι αριθμούνται διαδοχικά από την κορυφή προς τον πυθμένα.

Επιπλέον, εφαρμόζεται η προσέγγιση του ισοζυγίου ενέργειας με όρους εσωτερικής ενέργειας και ενθαλπίας με αναφορά σε κοινό σημείο. Η επιλογή αυτή γίνεται ώστε να διασφαλιστεί η ενεργειακή συνέπεια του μοντέλου, αποφεύγοντας την ανάγκη εισαγωγής επιπλέον παραδοχών για τις θερμοχωρητικότητες (C_P, C_V) και για την ιδανικότητα του μείγματος. Με τον τρόπο αυτό οι υπολογισμοί βασίζονται απευθείας στις σχέσεις του μοντέλου.

Η αριθμητική επίλυση του μοντέλου πραγματοποιείται σε περιβάλλον Python, με την παράλληλη χρήση της βιβλιοθήκης Thermopack. Συγκεκριμένα, για την περιγραφή των ιδιοτήτων του τριαδικού μίγματος νερού, αιθανόλης, προπανόλης αξιοποιείται η καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong Cubic-Plus-Association (SRK_CPA), η οποία είναι διαθέσιμη στη βιβλιοθήκη αυτή.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η δυναμική συμπεριφορά της στήλης περιγράφεται από το σύστημα των αλγεβρικών και διαφορικών εξισώσεων που προκύπτουν από τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας [2, 3]. Ενδεικτικά για κάθε δίσκο k της στήλης προκύπτουν οι εξισώσεις:

$\frac{dM_{i,k}}{dt} = L_{k-1}x_{i,k-1} + V_{k+1}y_{i,k+1} - L_k x_{i,k} - V_k y_{i,k}$	Ισοζύγιο μάζας συστατικού i
$M_{i,k} = M_k^L\, x_{i,k} + M_k^V\, y_{i,k}$	Μάζα του συστατικού i στην υγρή και στην αέρια φάση
$\sum x_{i,k} = \sum y_{i,k} = 1$	Γραμμομοριακά κλάσματα του συστατικού i
$\frac{M_k^L}{\rho_k^L} + \frac{M_k^V}{\rho_k^V} = \overline{V_k}$	Όγκος δίσκου
$\rho_k^L = \rho^L(T_\kappa, P_\kappa, \underline{x_k})$	Πυκνότητα υγρής φάσης
$\rho_k^V = \rho^V(T_\kappa, P_\kappa, \underline{y_k})$	Πυκνότητα αέριας φάσης
$y_{i,k} = K_{i,k}x_{i,k}$	Ισορροπία φάσεων
$K_{i,k} = K_i\left(T_\kappa, P_\kappa, \underline{x_k}, \underline{y_k}\right)$	Σταθερά ισορροπίας φάσεων
$\frac{dU_k}{dt} = L_{k-1}h_{k-1}^L + V_{k+1}h_{k+1}^V - L_k h_k^L - V_k h_k^V$	Ισοζύγιο ενέργειας σε όρους εσωτερικής ενέργειας
$h_k^L = h^L(T_\kappa, P_\kappa, \underline{x_k})$	Ειδική ενθαλπία υγρής φάσης
$h_k^V = h^V(T_\kappa, P_\kappa, \underline{y_k})$	Ειδική ενθαλπία αέριας φάσης
$U_k = M_k^L\, h_k^L + M_k^V\, h_k^V - P_\kappa \overline{V_k}$	Συσχέτιση εσωτερικής ενέργειας και ενθαλπίας
$L_k = q_k\, \rho_k^L$	Γραμμομοριακή παροχή υγρής φάσης
$\overline{z_k} = 0.68175\, F_w \left(\frac{q_k}{l_k}\right)^{2/3}$	Συσχέτιση ύψους υπερχείλισης και ογκομετρικής παροχής
$M_k^L = \rho_k^L\, A_p\, (z_k + \overline{z_k})$	Συσχέτιση ποσότητας υγρού με ύψος υγρού
$V_k = \rho_k^V\, A_h\, u_k$	Γραμμομοριακή παροχή αέριας φάσης
$P_k - P_{k-1} = a\, {u_k}^2\, \overline{\rho_k^V} + \beta \times \overline{\rho_{k-1}^L}\, g\, (z_{k-1} + \overline{z_{k-1}})$	Διαφορά πίεσης διαδοχικών δίσκων
$\overline{\rho_k^V} = \rho_k^V \sum y_{i,k}\, MW_i$	Μαζική πυκνότητα αέριας φάσης
$\overline{\rho_{k-1}^L} = \rho_{k-1}^L \sum x_{i,k-1}\, MW_i$	Μαζική πυκνότητα υγρής φάσης

Οι δείκτες V και L αντιστοιχούν στην αέρια και στην υγρή φάση αντίστοιχα. Επιπλέον, ο δείκτης i αντιστοιχεί στα συστατικά νερό, αιθανόλη και προπανόλη.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε ένα δυναμικό μοντέλο στήλης κλασματικής απόσταξης με διάτρητους δίσκους, το οποίο περιγράφει τον διαχωρισμό ενός τριαδικού μείγματος. Η χρήση της βιβλιοθήκης Thermopack και της προσέγγισης correct datum επέτρεψε την ενεργειακή περιγραφή του μοντέλου χωρίς περιττές παραδοχές. Ως επόμενο στάδιο της έρευνας προτείνεται η επέκταση του μοντέλου για τη μελέτη διεργασιών αντιδραστικής απόσταξης, καθώς και η διερεύνηση προηγμένων στρατηγικών ελέγχου της στήλης.

Αναφορές

[1] Wilhelmsen, Ø.; Aasen, A.; Skaugen, G.; Aursand, P.; Austegard, A.; Aursand, E.; Gjennestad, M.A.; Lund, H.; Linga, G.; Hammer, M. Thermodynamic Modeling with Equations of State: Present Challenges with

Established Methods (2017) Industrial & Engineering Chemistry Research 2017 56 (13), 3503-3515, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00317

[2] Γεωργιάδης, Μ.Χ. Δυναμική Μοντελοποίηση Συστημάτων Διεργασιών (2024) Εκδόσεις Τζόλια.

[3] Diangelakis, N.A., Pistikopoulos, E.N. Model-based multi-parametric programming strategies towards the integration of design, control and operational optimization (2017) Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, pp. 1867–1872. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63965-3.50313-5

Dissolution of $CaCO_3$ crystals formed in microchips

C. Michalopoulou[1*], P.G. Koutsoukos[1,2], C. A. Paraskeva[1,2] and V. Sygouni[1,2]

[1] Department of Chemical Engineering/University of Patras, Patras, Greece

[2] Institute of Chemical Engineering/Foundation for Research and Technology-Hellas

Corresponding author email: c.michalop@chemeng.upatras.gr

keywords: salt precipitation; crystal dissolution; microfluidics; calcium carbonate.

Introduction

Calcium carbonate ($CaCO_3$) precipitation and dissolution are processes taking place in environmental, industrial, and pharmaceutical processes. In industrial applications, mineral scaling can hinder membrane or heat exchangers´ performance (Wenten et al., 2024) and reduce efficiency in oil recovery systems, necessitating effective dissolution strategies. In geological carbon storage, mineral dissolution–precipitation reactions govern long-term CO_2 trapping. Furthermore, $CaCO_3$ polymorphs, particularly vaterite, are widely explored in drug delivery due to their biocompatibility and controlled dissolution behavior (Zhang et al., 2025). Although $CaCO_3$ precipitation has been extensively investigated in both batch and microfluidic systems (Tzachristas et al., 2025), dissolution has been primarily studied under macroscale or batch conditions (Agrawal et al., 2024). In contrast, dissolution under dynamically controlled microscale flow conditions remains comparatively less explored, particularly when driven by undersaturated solutions. Microfluidic platforms provide precise control of hydrodynamics and mass transport, enabling real-time visualization of crystal evolution under well-defined conditions. The present work aims at the systematic investigation of the dissolution kinetics of $CaCO_3$ crystals formed within microfluidic channels, focusing on the effects of flow rate and crystal morphology.

Materials and methods

Experiments were conducted in a hydrophilic glass Y-junction microchannel (width: 205 μm; height: 100 μm; length between junctions: 1.5 cm). Calcium carbonate crystals were first precipitated in situ by mixing $CaCl_2$ and $NaHCO_3$ supersaturated solutions at controlled supersaturation ratios (SR = 10.5, 14.8, and 30.2) under laminar Stokes flow conditions. Following crystallization, dissolution was initiated by injecting undersaturated solutions (SR < 1) at different total flow rates. All experiments were conducted at 25 °C, constant ionic strength (0.15 M), and controlled pH. Crystal evolution was monitored using optical microscopy with image acquisition at regular time intervals. Crystal size was obtained using ImageJ software, measuring two diagonal dimensions and calculating a mean projected diameter. Dissolution curves were obtained using the crystal size (D) as a function of time, and the dissolution rates, based on the dimensionless crystal size, were calculated enabling comparison between experiments with different initial crystal sizes.

Results and discussion

Under a supersaturation ratio equal to 30.2, three $CaCO_3$ crystals were formed within the microchannel, namely two vaterite-like crystals (1 & 2, Figure 15) and one calcite crystal (3) located further downstream. After 33 h of growth, dissolution was initiated by injecting the undersaturated solution at the highest applied flow rate (0.96 μL min^{-1}). The two vaterite-like crystals were completely dissolved within approximately 30 h, exhibiting a rapid and nearly uniform reduction in dimensionless crystal size.

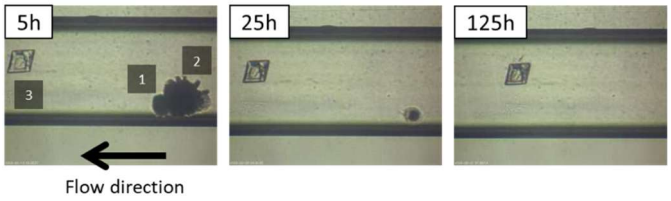


***Figure 15**. Snapshots from the dissolution of the three crystals, Q_{d_tot} = 0.96 μL/min, pH = 6.5*

This behavior is reflected in the corresponding size–time curves (Figure 16), which display a steep slope indicative of a high dissolution rate, Table 4. In contrast, the calcite crystal showed markedly slower dissolution kinetics and retained most of its size even after 130 h of exposure. The corresponding curve presents a small slope, consistent with the significantly lower dissolution rate (Figure 16). Dissolution of the calcite was first observed at the upper-right corner, corresponding to the region of initial contact with the incoming solution, and progressed gradually across both the edges and the crystal faces, leading to progressive rounding of the initially cubic morphology. Complete dissolution was not achieved, as the crystal was eventually displaced due to a temporary fluctuation in flow conditions.

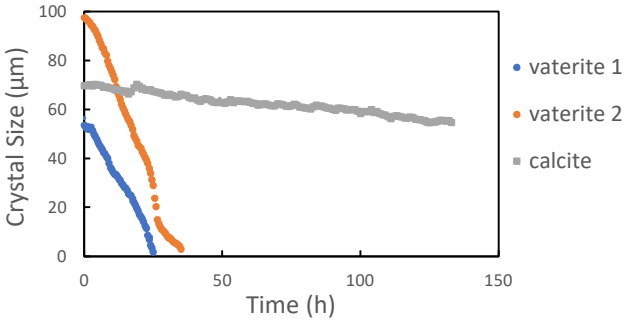


***Figure 16**. Crystal size reduction over time during the dissolution process for all the spotted polymorphs, Q_{d_tot} = 0.96 μL/min, pH = 6.5*

Table 4.

Crystal Polymorph	Time Interval (h)	Crystal's dissolution rate $\frac{d(D)}{dt}$ (μm/h)
Vaterite 1	0 - 25	2.0069
Vaterite 2	0 - 35	3.0487
Calcite	0 - 133	0.1104

Dissolution rates for the crystals studied

Conclusions

This work shows that $CaCO_3$ dissolution in microfluidic channels is influenced by both crystal polymorphism and the applied hydrodynamic conditions. Vaterite crystals exhibited markedly faster dissolution than calcite crystals, while dissolution kinetics appeared to vary with flow rate, suggesting a potential role of hydrodynamics in controlling the process. These findings underscore the relevance of flow-dependent

dissolution behavior at the microscale.

Acknowledgements: The present work is financially supported by the «Andreas Mentzelopoulos Foundation».

References

Agrawal, P., Aslannejad, H., Mascini, A., Bultreys, T., Raoof, A., Cnudde, V., Butler, I.B., Wolthers, M., 2024. Control of brine composition over reactive transport processes in calcium carbonate rock dissolution: Time-lapse imaging of evolving dissolution patterns. Appl. Geochem. 161, 105835.

Tzachristas, A., Kanellopoulou, D., Parthenios, J., Koutsoukos, P.G., Paraskeva, C., Sygouni, V., 2025. Effect of Monoethylene Glycol on the Nucleation and Growth of Calcium Carbonate from Supersaturated Solutions in Microchannels of Varying Wettability. Langmuir 41, 13506–13515.

Wenten, I.G., Bazant, M.Z., Khoiruddin, K., 2024. Mitigating electrodialysis membrane fouling in seawater desalination. Sep. Purif. Technol. 345, 127228.

Zhang, N., Zhao, B., Yang, P., Zhang, H., 2025. Systematic Study of Preparing Porous CaCO3 Vaterite Particles for Controlled Drug Release. Nanomaterials 15, 1227.

Μοντελοποίηση Ξήρανσης με Ψεκασμό με Δυνατότητα Εφαρμογής σε Ευρύ Φάσμα Συστημάτων

Γ. Κακκανάς[1] και Μ. Κροκίδα[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: geoxkak@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *Μοντελοποίηση Διεργασιών; Ξήρανση με Ψεκασμό; Ξηραντήρας Ψεκασμού; Προσομοίωση; Φαινόμενα Μεταφοράς*

Εισαγωγή

Η διεργασία της ξήρανσης ψεκασμού (spray drying), αποτελεί μία από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές ξήρανσης με ευρεία εφαρμογή σε τομείς όπως η βιομηχανία τροφίμων, φαρμάκων και χημικών προϊόντων. Η τροφοδοσία βρίσκεται σε μορφή διαλύματος (υδατικού ή μη), τυπικά υψηλής συγκέντρωσης. Το τροφοδοτούμενο διάλυμα εκνεφώνεται σε σταγονίδια μικρής διαμέτρου στον διασκορπιστή και έρχεται σε επαφή με ρεύμα θερμού και ξηρού αέρα ή αδρανούς αερίου (π.χ. άζωτο). Το μικρό μέγεθος των σταγονιδίων σε συνδυασμό με τις συνθήκες που είναι ευνοϊκές ως προς την μεταφορά μάζας και θερμότητας, οδηγούν σε ταχεία εξάτμιση του νερού (ή άλλου διαλύτη) και τη δημιουργία ξηρών σωματιδίων. Λόγω του μικρού χρόνου παραμονής του προϊόντος στον θάλαμο ξήρανσης, η μέθοδος αυτή προτιμάται κυρίως για θερμοευαίσθητες ουσίες.

Η ξήρανση ψεκασμού, είναι από φυσικής άποψης μία πολύ σύνθετη διεργασία καθώς περιλαμβάνει ισχυρά πεπλεγμένα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας σε πεδίο τυρβώδους ροής του αέρα με την ταυτόχρονη δυναμική μεταβολή της κατάστασης των σταγονιδίων (αλλαγή θερμοκρασίας, εξάτμιση νερού, στερεοποίηση προϊόντος, αλληλεπίδραση με αέρα, άλλα σωματίδια και τοιχώματα δοχείου). Λόγω της περιπλοκότητας αυτής, τα περισσότερα από τα διαθέσιμα μοντέλα είτε λειτουργούν υπό αρκετές παραδοχές είτε είναι «στοχευμένα» ως προς ένα συγκεκριμένο σύστημα ενδιαφέροντος, κάνοντας δύσκολη την γενίκευση τους ή την χρήση σε διαφορετικά συστήματα.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός γενικού μοντέλου της διεργασίας βασισμένο στις θεμελιώδεις αρχές της ρευστομηχανικής και της θερμοδυναμικής, το οποίο θα παρέχει υπολογιστική ακρίβεια ως προς την τελική υγρασία του προϊόντος για δεδομένο χρόνο παραμονής στον θάλαμο ξήρανσης σε συνδυασμό με την δυνατότητα εφαρμογής σε ευρύ φάσμα συστημάτων, απαιτώντας μόνο τις βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες του στερεού και του διαλύτη.

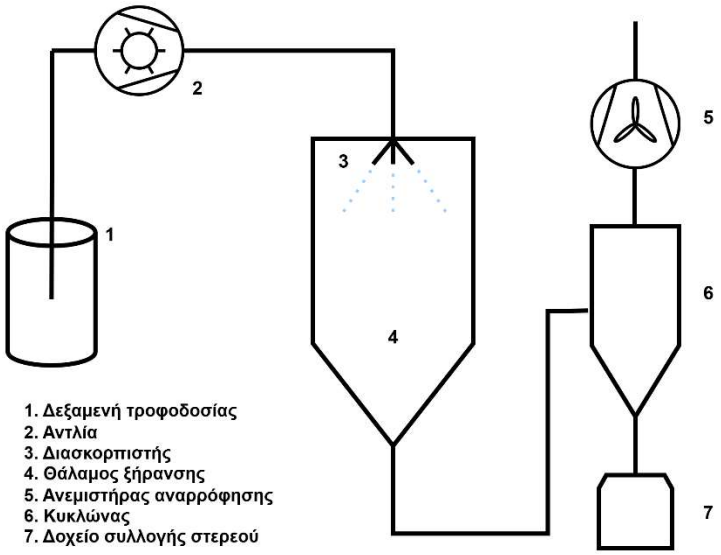
Υλικά και Μέθοδοι

Το μοντέλο που εξετάστηκε διακρίνεται σε δύο βασικά μέρη. Το πρώτο μέρος έχει ως στόχο τον υπολογισμό της κινητικής ξήρανσης των σταγονιδίων, δηλαδή τη μεταβολή του μεγέθους, της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας τους σε υγρασία κατά την παραμονή τους στον θάλαμο ξήρανσης μέσω της διατύπωσης των αντίστοιχων ισοζυγίων μάζας και ενέργειας. Τα ισοζύγια αυτά προκύπτουν από τις βασικές εξισώσεις μεταφοράς θερμότητας και τις ιδιότητες του διαλύματος και του στερεού, όπως η θερμοχωρητικότητα, η ενθαλπία εξάτμισης του διαλύτη, η ενθαλπία κρυστάλλωσης του στερεού και παραμέτρους λειτουργίας του ξηραντήρα, όπως η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος τροφοδοσίας και η θερμοκρασία και η παροχή του αέρα.

Το δεύτερο μέρος του μοντέλου περιλαμβάνει την ανάλυση της ροής του θερμού αέρα στον θάλαμο ξήρανσης δηλαδή τον υπολογισμό του πεδίου ταχύτητας, της κατανομής θερμοκρασίας και της αλληλεπίδρασής του με τα σταγονίδια και τα στερεά σωματίδια του προϊόντος βασιζόμενο στη γεωμετρία

του ξηραντήρα. Και για τα δυο σκέλη του μοντέλου επίσης απαιτούνται οι λειτουργικές παράμετροι του ξηραντήρα, όπως η παροχή του αέρα και του διαλύματος και η αρχική τους θερμοκρασία.

Μέσω του μοντέλου εξετάστηκε το πώς επηρεάζεται το τελικό προϊόν με μεταβολή βασικών παραμέτρων της διεργασίας όπως η διάμετρος των σωματιδίων, η συγκέντρωση του διαλύματος τροφοδοσίας, η αρχική θερμοκρασία του θερμού αέρα, και ο λόγος παροχής διαλύματος/αέρα στην είσοδο του θαλάμου ξήρανσης. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν επίσης να προσφέρουν μία καλή αρχική εκτίμηση του λειτουργικού κόστους του ξηραντήρα, στοιχείο απαραίτητο κατά τον σχεδιασμό.



Σχήμα 1. *Διάγραμμα ροής ξηραντήρα ψεκασμού.*

Συμπεράσματα

Το μοντέλο φαίνεται να συμφωνεί με μοντέλα διαθέσιμα στη βιβλιογραφία και να προσαρμόζεται ικανοποιητικά πάνω σε πειραματικά δεδομένα σε συγκεκριμένες εφαρμογές της ξήρανσης ψεκασμού. Επιπλέον, η τελική υγρασία του προϊόντος επηρεάζεται έντονα από τις παραμέτρους που εξετάστηκαν, συνεπώς είναι πολύ σημαντική η γνώση της συμπεριφοράς του συστήματος και της ευαισθησίας του ως προς αυτές.

Αναφορές

Cotabarren, I.M., Bertín, D., Razuc, M., Ramírez-Rigo, M.V. and Piña, J., 2018. Modelling of the spray drying process for particle design. Chem. Eng. Res. Des., 132, 1091–1104.

Gohel, M., Parikh, R.K., Nagori, S.A., Gandhi, A.V., Shroff, M.S., Patel, P.K., Gandhi, C.S., Patel, V., Bhagat, N.Y., Poptani, S.D., Kharadi, S.R., Pandya, R. and Patel, T.C., 2009. Spray drying: A review. Pharm. Rev., 7.

Mezhericher, M., Levy, A. and Borde, I., 2010. Spray drying modelling based on advanced droplet drying kinetics. Chem. Eng. Process., 49(11), 1205–1213.

Μοντελοποίηση Λυοφιλίωσης και Πρόβλεψη του Χρόνου Ξήρανσης

Α. Ιατρού[1] και Μ. Κροκίδα[1]

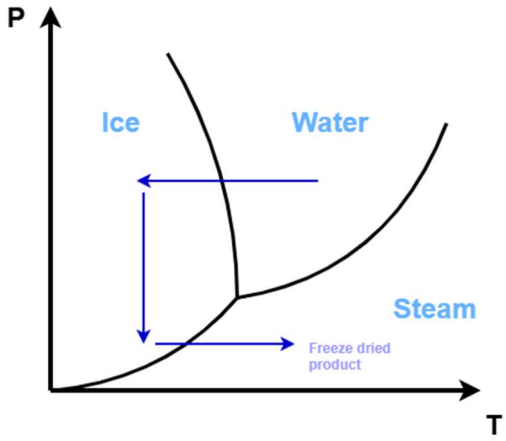
[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: athiatrou3@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *Μοντελοποίηση διεργασιών; Λυοφιλίωση; Ξήρανση; Φαινόμενα μεταφοράς.*

Εισαγωγή

Η λυοφιλίωση (freeze-drying) αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδο ξήρανσης η οποία βρίσκει εφαρμογή σε θερμοευαίσθητα υλικά στις βιομηχανίες φαρμάκων και τροφίμων. Η διεργασία αποτελείται από τρία στάδια: την κατάψυξη, την πρωτογενή και τη δευτερογενή ξήρανση. Στο στάδιο της κατάψυξης η πρώτη ύλη (υγρή ή στερεή) ψύχεται κάτω από το σημείο πήξης του νερού με σκοπό το ελεύθερο νερό να μετατραπεί σε πάγο. Στο στάδιο της πρωτογενούς ξήρανσης η πίεση μειώνεται κάτω από το τριπλό σημείο του νερού και προσφέρεται θερμότητα με σκοπό την εξάχνωση του πάγου που έχει δημιουργηθεί. Τέλος κατά τη δευτερογενή ξήρανση με διατήρηση της χαμηλής πίεσης και αύξηση της θερμοκρασίας απομακρύνεται μέσω εκρόφησης το προσροφημένο νερό.



Σχήμα 5. *Η πορεία της λυοφιλίωσης αποτυπωμένη σε ποιοτικό διάγραμμα P-T.*

Η διεργασία πραγματοποιείται σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και πίεσης με ελεγχόμενη παροχή θερμότητας εξασφαλίζοντας υψηλή ποιότητα προϊόντων διατηρώντας τη δομή και τη βιοδραστικότητά τους. Παρά τα πλεονεκτήματά της στην ποιότητα των προϊόντων, η λυοφιλίωση χαρακτηρίζεται από υψηλά κόστη και μεγάλη χρονική διάρκεια κυρίως στο στάδιο της πρωτογενούς ξήρανσης καθιστώντας απαραίτητη τη βελτιστοποίησή της μέσω της ανάπτυξης μοντέλων πρόβλεψης του χρόνου ξήρανσης συναρτήσει παραμέτρων που τον επηρεάζουν, όπως η δομή και οι ιδιότητες της πρώτης ύλης καθώς και οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης της διεργασίας.

Λόγω της φύσης της διεργασίας η μοντελοποίησή της είναι περίπλοκη καθώς συνδυάζει φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας αλλά και αλλαγές φάσεων. Ένας ακόμη βαθμός δυσκολίας για τη μοντελοποίηση είναι η μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών, οι οποίες είναι είτε σε υγρή είτε σε στερεή φάση με διαφορετικές γεωμετρίες και ιδιότητες, οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη βελτίωση της ακρίβειας του μοντέλου.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου το οποίο λαμβάνει υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας, τις συνθήκες της διεργασίας και τις ιδιότητες της πρώτης ύλης, με σκοπό την ακριβή περιγραφή της λυοφιλίωσης. Δίνεται έμφαση στο στάδιο της πρωτογενούς ξήρανσης το οποίο είναι το κρισιμότερο στη λυοφιλίωση λόγω της μεγάλης διάρκειάς του και των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεών του. Παρότι έχουν ήδη αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα για τη περιγραφή της λυοφιλίωσης, λόγω της πολυπλοκότητας της διεργασίας και της εξάρτησής της από τη πρώτη ύλη τα περισσότερα έχουν αναπτυχθεί για συγκεκριμένο προϊόν. Η συγκεκριμένη εργασία στοχεύει στην ανάπτυξη ενός γενικευμένου μοντέλου το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί για ποικιλία πρώτων υλών.

Υλικά και Μέθοδοι

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε στη συγκεκριμένη εργασία δίνει έμφαση στο στάδιο της πρωτογενούς ξήρανσης. Κατά τη μοντελοποίηση το προϊόν χωρίζεται σε δύο ζώνες, την παγωμένη ζώνη και την ξηρή ζώνη η οποία σχηματίζεται μετά την εξάχνωση. Οι δύο ζώνες διαχωρίζονται με μία κινούμενη διεπιφάνεια, της οποίας η θέση μεταβάλλεται με το χρόνο κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Το προτεινόμενο μοντέλο προβλέπει τη θέση της διεπιφάνειας μεταξύ των δύο ζωνών συναρτήσει του χρόνου με βάση τη θερμότητα που προσφέρεται στο σύστημα μέσω αγωγής από το ράφι στο οποίο τοποθετείται το προϊόν και ακτινοβολίας από το ράφι που βρίσκεται από πάνω. Για τον παραπάνω υπολογισμό, αξιοποιούνται τα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας, οι μηχανισμοί των οποίων διαφέρουν μεταξύ των δύο ζωνών, ενώ επίσης μεταβάλλεται χρονικά η αντίσταση του συστήματος στη μεταφορά θερμότητας διότι το πάχος της ξηραμένης ζώνης αυξάνεται. Επίσης, λήφθηκε υπόψιν η διάχυση των υδρατμών που δημιουργούνται κατά την εξάχνωση μέσα από το πορώδες στρώμα της ξηραμένης επιφάνειας, καθώς και η αύξηση της αντίστασης σε αυτή με την αύξηση του πάχους της ξηραμένης ζώνης. Για την ανάπτυξη του μοντέλου εξετάστηκε επιπλέον η επίδραση των ιδιοτήτων του προϊόντος όπως η γεωμετρία του, η αρχική υγρασία του και θερμοφυσικές ιδιότητές του και έγινε προσαρμογή του μοντέλου σε αυτές δίνοντας του τη δυνατότητα να εφαρμοστεί με ακρίβεια σε διαφορετικά προϊόντα περιορίζοντας την ανάγκη για πειραματικό προσδιορισμό παραμέτρων.

Συμπεράσματα

Το μοντέλο παρουσιάζει ικανοποιητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα που βρίσκονται στη βιβλιογραφία και έχει δυνατότητα εφαρμογής σε μεγάλο φάσμα προϊόντων. Τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας επηρεάζονται σημαντικά από το πάχος της ξηραμένης επιφάνειας που έχει δημιουργηθεί τη δεδομένη στιγμή, γεγονός που καθιστά κρίσιμο τον ακριβή προσδιορισμό της θέσης της διεπιφάνειας για την ακριβέστερη πρόβλεψη της πορείας της ξήρανσης και του χρόνου ολοκλήρωσής της.

Αναφορές

Fissore, D., Pisano, R., Barresi, A.A., 2011. Modeling of freeze-drying kinetics for apple, banana and strawberry. *J. Food Eng.*, 103, 47–56.

Chou, S.K., Chua, K.J., Mujumdar, A.S., Hawlader, M.N.A., 2000. Macroscopic modelling and parameter estimation of freeze-drying of blueberries. *J. Food Eng.*, 43, 151–158.

Μοντελοποίηση και προσομοίωση δυναμικής εκχύλισης υπό πίεση

Ν. Κωνσταντίνου[1] και Μ. Κροκίδα[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: nikoskon2003@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *Εκχύλιση στερεού-υγρού; Εκχύλιση υπό πίεση; Pressurized Liquid Extraction; Δυναμική μοντελοποίηση; Προσομοίωση.*

Εισαγωγή

Η εκχύλιση στερεού-υγρού είναι μια από τις βασικότερες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη βιομηχανία για την παραγωγή τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών και πολλών άλλων προϊόντων. Η αύξηση της απόδοσης και βελτιστοποίηση της διεργασίας αυτής αποτελεί προτεραιότητα για τη βιομηχανία προκειμένου να μειωθεί το κόστος της υπάρχουσας παραγωγής αλλά και να αναπτυχθούν νέα και καινοτόμα προϊόντα.

Μια σύγχρονη μέθοδος εκχύλισης στερεού-υγρού είναι η εκχύλιση υπό πίεση (Pressurized Liquid Extraction, PLE). Η βασική αρχή της μεθόδου αυτή είναι η συμπίεση του διαλύτη σε υψηλές πιέσεις πριν την εισαγωγή του σε έναν θάλαμο/στήλη με το στερεό προς εκχύλιση. Λόγω της αυξημένης πίεσης, η διεργασία αυτή παρουσιάζει δύο βασικά οφέλη. Το πρώτο είναι η αύξηση του σημείου βρασμού του διαλύτη με αποτέλεσμα τη δυνατότητα θέρμανσής του σε υψηλότερες θερμοκρασίες και συνεπώς την αύξηση του ρυθμού εκχύλισης. Το δεύτερο όφελος είναι η αύξηση της διαπερατότητας του διαλύτη εντός του στερεού, καθώς μέσω της υψωμένης πίεσης ξεπερνιέται η αντίσταση του στερεού και της αντίστασης των τριχοειδών φαινομένων.

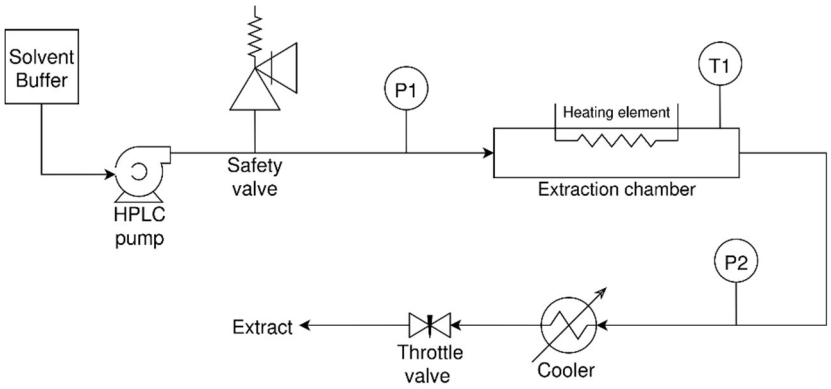
Η μέθοδος PLE μπορεί να λειτουργήσει με δύο βασικούς τρόπους - στατικά και δυναμικά. Η στατική λειτουργία είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη λόγω της πρακτικής ευκολίας της, όμως έχει μικρή παραγωγικότητα και απαιτεί συνεχή ανθρώπινη παρέμβαση. Αντιθέτως, η δυναμική είναι πιο σύνθετη στην πράξη, όμως η παραγωγικότητά της είναι αυξημένη, διότι ρέει συνέχεια νέος, καθαρός διαλύτης μέσω του στερεού, μεγιστοποιώντας έτσι τον ρυθμό εκχύλισης. Συνεπώς, η δυνατότητα χρήσης δυναμικής εκχύλισης υπό πίεση αποτελεί ζητούμενο της βιομηχανίας, όμως υπάρχει έλλειψη στην προβλεπτική μοντελοποίησή της.

Στόχος της εργασίας αυτής είναι η ανάπτυξη ενός γενικευμένου μοντέλου της δυναμικής διεργασίας PLE για τη δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς του συστήματος και την απόδοση της εκχύλισης στον χρόνο. Συγκεκριμένα, με τη χρήση βασικών αρχών των φαινομένων μεταφοράς και της θερμοδυναμικής μοντελοποιείται η εκχύλιση της επιθυμητής ουσίας από το εσωτερικό του στερεού στο εσωτερικό του διαλύτη και στη συνέχεια η μεταφορά της έως την έξοδο της διάταξης. Αξιοποιείται ένα διπλό μοντέλο που συνδυάζει τη διάχυση στο εσωτερικό του στερεού με το προφίλ συγκέντρωσης του εκχυλίσματος στη στήλη εντός μικρών κυλινδρικών διατομών, μεταβάλλοντας δυναμικά τις συνοριακές συνθήκες διεπαφής της στερεής με την υγρή φάση.

Τέλος, λαμβάνεται υπόψη το υδραυλικό σύστημα σωληνώσεων και αντλίας για την ακριβή εκτίμηση της πίεσης συναρτήσει του χρόνου, καθώς και των φαινομένων όπου προκαλεί η διαφορά πίεσης της στήλης τα οποία επηρεάζουν τον ρυθμό εκχύλισης, όπως η διακύμανση του πορώδους του υλικού. Το μοντέλο συγκρίνεται και προσαρμόζεται με πειραματικές μετρήσεις που λαμβάνονται από διάταξη PLE που έχει τροποποιηθεί από στατική σε δυναμική, προσθέτοντας τον κατάλληλο ηλεκτρομηχανολογικό εξοπλισμό.

Υλικά και Μέθοδοι

Αξιοποιείται η διάταξη PLE της εταιρίας FMS, η οποία έχει τροποποιηθεί για να λειτουργεί δυναμικά (Σχήμα 1). Η διάταξη αυτή έχει δύο αισθητήρες πίεσης εκατέρωθεν της στήλης εκχύλισης για τη μέτρηση της πτώσης πίεσης. Επιπλέον, η στήλη εκχύλισης διαθέτει θερμαντικό στοιχείο, το οποίο με χρήση ενός αισθητήρα θερμοκρασίας χρησιμοποιείται για την επιβολή της θερμοκρασίας εκχύλισης. Τέλος, προκειμένου να μπορεί να διατηρηθεί η πίεση στο εσωτερικό της διάταξης, εντάσσεται σε σειρά μια ειδική βάνα που αντιστέκεται στη ροή, ενώ προκειμένου να μην εκτονωθεί απότομα στο υγρό σε αέρια φάση, λόγω της πτώσης της πίεσης, ψύχεται με τη χρήση νερού πριν τη βάνα.



Σχήμα 1. *Πειραματική διάταξη δυναμικού PLE.*

Η πειραματική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με το φυσικό σύστημα ακολουθεί την τυπική ροή πειραμάτων εκχύλισης. Αρχικά, γίνεται προετοιμασία του δείγματος προς εκχύλιση και του διαλύτη, τα οποία τοποθετούνται στη στήλη εκχύλισης και σε ένα δοχείο, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, μετά την ενεργοποίηση της αντλίας για την έναρξη ροής και συμπίεσης του διαλύτη στην επιθυμητή πίεση, ρυθμίζεται η θερμοκρασία που πραγματοποιείται η εκχύλιση. Τέλος, λαμβάνονται συνεχώς μετρήσεις πίεσης και θερμοκρασίας από τα μετρητικά όργανα και μέσω συνεχών δειγματοληψιών και αναλυτικών τεχνικών του εκχυλίσματος κατασκευάζεται η καμπύλη απόδοσης εκχύλισης συναρτήσει του χρόνου.

Συμπεράσματα

Το μοντέλο έχει τη δυνατότητα να προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια την απόδοση της εκχύλισης συναρτήσει του χρόνου. Επιπλέον, μπορεί να εφαρμοστεί σε πλήθος συστημάτων εκχύλισης στερεού-υγρού, με σκοπό τη συνολική βελτιστοποίηση της διεργασίας μέσω προσομοιώσεων, καθώς και τη μεγιστοποίηση της απόδοσης μέσω ζωντανής διασύνδεσης με κατάλληλο σύστημα ρύθμισης.

Αναφορές

Sangaré, D., Caré, F., Buron, F., Lafite, P. and Bostyn, S., 2024. Numerical modeling and evaluation of solid-liquid extraction with pressurized hot water extraction applied to Robinia Pseudoacacia wood, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, Volume 195.

Koskinakis, S. E., Stergiopoulos, C., Vasileiou, C. and Krokida, M., 2025. Sustainable Valorization of Coffee Silverskin Waste: Pressurized Liquid Extraction of Bioactive Compounds. Foods, 14(4), 615.

Mustafa, A. and Turner, C., 2011. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review, Analytica Chimica Acta, Volume 703, Issue 1, 8-18.

Εκχύλιση Βιοδραστικών Συστατικών από Φλοιό Ροδιού μέσω Πράσινων Διεργασιών

Ε. Βαρέση, Β. Λούλη, Ν. Πρίνος, Κ. Μπαμπαλιούτας και Ε. Βουτσάς,

Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: riavaresi@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *Βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες; Φλοιός ροδιού, Αντιοξειδωτική δράση; Φαινολικές ενώσεις.*

Εισαγωγή

Ο φλοιός του ροδιού αποτελεί παραπροϊόν της βιομηχανίας χυμοποίησης και αντιστοιχεί περίπου στο 50% του συνολικού βάρους του φρούτου. Μελέτες έχουν δείξει ο φλοιός του ροδιού παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις με έντονη αντιοξειδωτική δράση. [1]

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέες πράσινες τεχνολογίες εκχύλισης με στόχο τη μείωση της χρήσης τοξικών οργανικών διαλυτών. Μεταξύ αυτών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (Deep Eutectic Solvents – DES), οι οποίοι σχηματίζονται με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου και χαρακτηρίζονται από χαμηλό σημείο τήξης, αμελητέα τάση ατμών, χαμηλή τοξικότητα και υψηλή ικανότητα διάλυσης βιοδραστικών ενώσεων. [2]

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της εκχύλισης φαινολικών ενώσεων από φλοιό ροδιού με τη χρήση συμβατικών και πράσινων διαλυτών και η αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής δράσης των παραγόμενων εκχυλισμάτων.

Υλικά και Μέθοδοι

Η ανάκτηση των βιοδραστικών συστατικών πραγματοποιήθηκε από αποξηραμένο και αλεσμένο φλοιό ροδιού με χρήση της συμβατικής εκχύλισης στερεού–υγρού και της υποβοηθούμενης από μικροκύματα εκχύλισης. Ως συμβατικοί διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν νερό, αιθανόλη και μίγματα αιθανόλης–νερού, ενώ ως πράσινοι διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν βαθιοί ευτηκτικοί διαλύτες αποτελούμενοι από χλωριούχο χολίνη/βουτανοδιόλη 1,2 και χλωριούχο χολίνη/βουτανοδιόλη 1,4 σε μοριακή αναλογία 1:4 και χλωριούχος χολίνη/αιθυλενογλυκόλη σε μοριακή αναλογία 1:2.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες συνθήκες. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, η αναλογία διαλύτη προς βιομάζα, ο χρόνος εκχύλισης και η ισχύς των μικροκυμάτων.

Η περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων σε ολικά φαινολικά προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Folin–Ciocalteu και εκφράστηκε σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (gallic acid equivalent, GAE), ενώ η αντιοξειδωτική δράση αξιολογήθηκε με τη μέθοδο DPPH χρησιμοποιώντας τον δείκτη IC50.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Από τις πειραματικές μετρήσεις προκύπτει ότι ο τύπος του διαλύτη επηρεάζει σημαντικά την απόδοση εκχύλισης και την αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων. Οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα εκχύλισης φαινολικών ενώσεων σε σύγκριση με τους συμβατικούς διαλύτες που δοκιμάστηκαν.

Συμπεράσματα

Η χρήση βαθέων ευτηκτικών διαλυτών (Deep Eutectic Solvents, DES) για την εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη και περιβαλλοντικά φιλική προσέγγιση για την ανάκτηση αντιοξειδωτικών συστατικών από τον φλοιό του ροδιού.

Αναφορές

[1] Li, Y., Guo, C., Yang, J., Wei, J., Xu, J. and Cheng, S. (2006). Evaluation of antioxidant properties of pomegranate peel extract in comparison with pomegranate pulp extract. *Food Chemistry*, 96(2), pp.254–260.
[2] Romanelli, M., Virginia, Maria, A. and Stanislau Bogusz Junior (2021). Utilization of pomegranate peel waste: Natural deep eutectic solvents as a green strategy to recover valuable phenolic compounds. *Journal of Cleaner Production*, 327, pp.129471–129471.

Model-Based Optimization of a Multi-Stack Alkaline Water Electrolysis Systems

Alexios-Spyridon Kyriakides[1,2], Dimitrios Trigkas[1], Aristeidis Stoikos[1,3], Simira Papadopoulou[1,4], Spyros Voutetakis[1]

[1] Center for Research and Technology Hellas (CE.R.T.H.), Thermi-Thessaloniki, Greece

[2] Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

[3] Department of Mechanical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

[4] Department of Industrial Engineering and Management, International Hellenic University, Sindos, Greece

Corresponding author email: alexkyr@certh.gr

keywords: *Multi-stack alkaline water electrolysis system, Renewable hydrogen, System performance analysis, Design optimization*

Introduction

The growing global emphasis on sustainable energy systems has intensified the demand for efficient hydrogen production technologies. This work presents the mathematical modeling and optimization of a multi-stack water electrolysis system that incorporates key separation and purification units and is powered by renewable electricity generated from photovoltaic sources. Such an approach enables the production of green hydrogen, supporting international efforts to reduce carbon emissions and accelerate the transition toward sustainable energy systems. The primary objective is to improve the efficiency and scalability of the electrolysis process through advanced computational modeling and optimization techniques.

Methodology

The proposed methodology integrates detailed modeling and simulation of electrochemical reactions with the associated separation and purification processes, with particular emphasis on large-scale system design. The adoption of multi-stack configurations enables increased hydrogen production capacity while preserving operational flexibility. Furthermore, model-based optimization techniques are applied to determine optimal operating conditions and system parameters, achieving an effective balance between energy consumption, hydrogen purity, and production rates.

The developed framework combines high-fidelity mathematical modeling with steady-state simulation and optimization to evaluate the performance of a multi-stack electrolysis system under realistic operating conditions. The electrochemical reactor, together with the separation and purification units, is described through mass and energy balances, electrochemical relations, and operational constraints, enabling a consistent evaluation of hydrogen production, purity, and energy efficiency. Design optimization is performed to investigate the influence of operating conditions, stack configuration, and system sizing on overall system efficiency and scalability. In addition, operational aspects such as start-up procedures, part-load operation, and variability in renewable power supply are considered at a supervisory planning level, allowing the identification of feasible operating envelopes and production flexibility without relying on closed-loop control formulations.

Results and Discussion

Simulation-based analysis demonstrates how the proposed framework can be used to evaluate the performance and operational flexibility of multi-stack electrolysis systems across a range of operating and design scenarios. The results highlight the impact of stack configuration, operating conditions, and separation performance on energy efficiency, hydrogen purity, and production capacity. Incorporating start-

up constraints and variability in renewable electricity availability at the planning level provides valuable insights into feasible operating regions and system adaptability. Overall, the framework provides a systematic basis for evaluating design and operational strategies for large-scale green hydrogen production.

Acknowledgements: The authors would like to acknowledge funding received within the framework of the EPHYRA project, funded by the Clean Hydrogen Partnership and its members Hydrogen Europe and Hydrogen Europe Research under Grant Agreement No. 101112220.

An efficient modelling and simulation framework of a decanter centrifuge for Solid-Liquid Separations

George Anesiadis[1], Margaritis Kostoglou[2], Eleftherios Charakleias[3], and Michael C. Georgiadis[1],

[1]Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, University Campus, Thessaloniki 54124, Greece

[2]Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, University Campus, Thessaloniki 54124, Greece

[3]Siemens Industry Software, London W6 7HA, United Kingdom

Corresponding author email: mgeorg@auth.gr

keywords: *Modeling of Decanter Centrifuge; Solid-Liquid Separations; Compartmental modeling.*

Introduction

Solid–liquid separation plays a foundational role in the design and operation of process industries across numerous industrial products, such as pharmaceuticals, chemicals, healthcare products, beverages, food or consumer goods. Whether in the recovery of valuable solids, purification of liquids, or the treatment of waste streams, the ability to efficiently and reliably separate suspended solids from a fluid phase is essential to both product quality and operational efficiency. Decanter centrifuges, which are part of the solid bowl centrifuges (SBCs), have been widely used in several industries due to their high reliability, continuous operation, low labor cost and small footprint. From a modelling perspective, decanter centrifuges sit between simple design correlations based on the Σ-theory (Records and Sutherland, 2001; Ambler, 1952) and full three-dimensional flow simulations. Classical design and scale-up are often based on kinematic sedimentation theory and hindered-settling correlations (Mirza and Richardson, 1979; Richardson and Zaki, 1954), which have been extended into empirical and mechanistic models for gravity settlers and centrifuges. More recently, hybrid “grey-box” frameworks combine such mechanistic descriptions with data-driven material functions or neural-network components to improve extrapolation to new operating conditions (Zhai et al., 2024; Menesklou et al., 2021). This creates a clear need for an intermediate framework grounded in physical understanding yet streamlined enough for process design and control.

Materials and methods

This work introduces a novel one-dimensional (1D) compartmental model for horizontal solid-bowl decanter centrifuges that balances accuracy with computational simplicity. The proposed framework conceptually separates the cylindrical bowl of the centrifuge into interconnected axial compartments, each consisting of a sedimentation zone and a deposit zone. To capture feed polydispersity, the model classifies suspended particles into discrete size classes based on experimentally measured particle size distributions. Particle settling velocities are evaluated using a centrifugal adaptation of Stokes’ law, which is further adjusted for local slurry conditions using a Richardson–Zaki hindered settling function. Cake compressibility under centrifugal force is modeled via an empirical compaction factor Φ(C). The full process was implemented in gPROMS^{TM}, utilizing a heteroscedastic weighted least-squares formulation to systematically estimate three model parameters: C_1, C_2 (empirical coefficients for the Φ(C) equation), and a separation efficiency correction parameter C_s. The discretization study showed rapid improvement from 15 to 60 compartments and from 1 to 5 size classes, with diminishing returns beyond these values. Selecting N = 60 and M = 5 therefore balances spatial fidelity, stability, and cost, consistent with the model’s linear O(N·M) scaling. These settings were used for estimation and validation.

Results and discussion

Parameter estimation was performed using experimental data sets involving polyvinyl chloride (PVC) slurries, referred to as Feeds A and B. The model demonstrated excellent predictive accuracy, closely matching the measured solid concentrations in the sediment with an average relative error of approximately 1.1%. The robustness of the model was further validated against independent blind experiments using a different PVC dataset (Feed C) and a highly compressible milk-calcium (MC) slurry (Feed D). In the clarified liquid (centrate) stream, the model yielded very small absolute deviations, generally keeping below 0.3% wt., even though corresponding relative errors could be larger due to the extremely low overall solids content present in the centrate. Table 1 summarizes the prediction error metrics for both streams across all four experimental feeds.

Table 1. Summary of prediction errors for sediment and centrate streams in calibration and blind validation tests.

Error Metric	Sediment (A & B)	Centrate (A & B)	Sediment (C & D)	Centrate (C & D)
Minimum rel. error	0.30%	1.88%	0.00%	4.13%
Maximum rel. error	2.66%	52.2%	1.34%	208%
Average rel. error	1.1%	25.7%	0.61%	47.3%
Average abs. error	0.7% wt	0.22% wt	0.31% wt	0.26% wt

Conclusions

The developed one-dimensional axial compartmental model successfully bridges the gap between overly simplified empirical formulas and computationally demanding CFD simulations. It accurately reproduces sediment composition with high fidelity, maintaining typical relative errors below 1.5%, and keeps low absolute deviations in the clarified liquid stream (generally below 0.3% wt.). The systematic deviations observed in centrate relative errors are consistent with the simplifying assumptions of the model (steady plug flow, laminar regime, no explicit re-entrainment) and with the fact that validation is limited to a laboratory-scale decanter and a relatively narrow operating window. Within this range, the proposed framework provides a robust, transparent and computationally efficient tool for design-space exploration and for analyzing how particle size distribution, operating conditions, and cake compressibility jointly influence decanter performance.

Acknowledgements: The model was implemented and executed within the gPROMS™ environment in collaboration with Siemens Industry Software.

References

1. Ambler, C., 1952. The evaluation of centrifuge performance. *Chem. Eng. Prog.*, 150–158.
2. Menesklou, P., et al., 2020. A computational model for the dynamic behavior of the decanter centrifuge. *Chem. Eng. Sci.*, 225, 115802.
3. Menesklou, P., et al., 2021. Grey-box modelling of decanter centrifuges. *Chem. Eng. Res. Des.*, 170, 35–46.
4. Mirza, S., Richardson, J.F., 1979. Sedimentation of suspensions of particles of two or more sizes. *Chem. Eng. Sci.*, 34, 447–454.
5. Records, A., Sutherland, K., 2001. *Decanter Centrifuge Handbook.* Elsevier.

6. Richardson, J.F., Zaki, W.N., 1954. Sedimentation and fluidisation: Part I. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 32, 35–53.
7. Zhai, Q., Ehret, N., Gleiss, M., 2024. Enhancing decanter centrifuge process design with data-driven material parameters in multi-compartment modeling. *J. Adv. Manuf. Process.*

A Model-based Approach of Combined Microalgae Cultivation and Hydrothermal Liquefaction Processes Supported with Renewable Energy Sources towards Advanced Biofuels Production.

E.Kostarellou[1], G.Pantoleontos[1], C. Poravou[1], N.Christodoulou[1], N.I. Tsongidis[1], G. Karagiannakis[1], G.Papapanagiotou[2], C.Samara[2], A.Karousis[2], A.Biziouras[2], C.Chatzidoukas[2]

[1]Laboratory of Advanced Renewable Technologies & Environmental Materials in Integrated Systems, Chemical Process & Energy Resources Institute, Centre for Research & Technology Hellas, 57001 Thermi, Greece.

[2]Laboratory of Biochemical and Biotechnological Processes (LB2P), Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Greece.

Corresponding author email: ntsongid@certh.gr

keywords: *Process simulation; Microalgae; Hydrothermal Liquefaction; Concentrated Solar Technologies.*

Introduction

This study presents a model-based approach for the integrated design and simulation of a microalgae cultivation process coupled with a hydrothermal liquefaction (HTL) system towards the production of sustainable biofuels. A macroscopic process model is developed to evaluate alternative flowsheet configurations and identify key design and integration challenges. Furthermore, innovative interventions, such as renewable energy sources, namely concentrated solar technologies (CST), are also examined, to bolster energy savings and environmental metrics, while thermal energy storage options are anticipated for "round-the-clock" operation. The proposed process framework constitutes a representative segment of the broader concept envisioned under the EU-funded Research Project SUNFUSION, which aims at the holistic and synergistic valorization of two oleaginous biomass types; namely microalgae and yeasts. Within this framework, the produced biomass is subsequently upcycled through HTL for biocrude generation and downstream upgrading, targeting the production of renewable marine and aviation fuels.

Materials and methods

The HTL process forms the core of the conversion pathway, wherein the wet microalgal biomass from the cultivation of the reference strain *T. obliquus* in pilot scale open ponds within a green house is thermochemically transformed into biocrude oil. Through simulation assisted design, these streams are systematically analyzed for their potential re-integration into the cultivation loop, thereby minimizing external resource demands and advancing the concept of a closed-loop, zero-waste biorefinery. In this study, the simulation model encompasses the microalgae cultivation, the HTL processing and the final Hydrotreatment (Biocrude upgrade) process sections, including the proposed recycled streams. The proposed scheme is implemented in the process simulation software SuperPro Designer v14 (Intelligen, Inc.), accounting for mass and energy balances including recycling streams to identify key driving forces governing the overall operation, which will in principle aid the optimal design, sizing of equipment, and eventually scaling-up of units operations and corresponding techno-economic and environmental assessment.

The proposed process flowsheet can be divided into three distinct sections beginning with microalgae cultivation, followed by biomass processing, and finally biocrude production (Figure 2). Regarding the first section (Figure 1) a pre-culture stage in laboratory-scale photobioreactors (PBRs) is carried out scheduling the entire cultivation period to last for nine months. The microalgal biomass is continuously collected and harvested via sedimentation, while the recovered aqueous stream is sterilized before being recycled back

into the ponds, promoting water conservation and process sustainability. In the subsequent stage, a potential cell wall disruption step of the wet, concentrated microalgal biomass using bead milling is explored as a pre-treatment step prior to HTL. Finally, the disrupted or untreated wet biomass undergoes HTL at elevated temperature and pressure, producing biocrude as visualized in Figure 2.

Results and discussion

The simulation results highlight the energy demand profiles of the individual process units and the overall integrated system. Particular emphasis is placed on the HTL stage, which accounts for 10–20% of the total process energy requirements [1], depending on the selected operating scenario, biomass feedstock characteristics and target products. Incorporation of renewable heat sources and options, notably through CST and thermal energy storage (TES) components, as envisaged in the EU Project SUNFUSION promotes further energy-savings of almost up to 40% plant-wise. This preliminary energy mapping can serve as an input for the sizing of major equipment, as well as for heat recovery and energy integration options, and operational scheduling within the framework of a fully solar-assisted biorefinery.

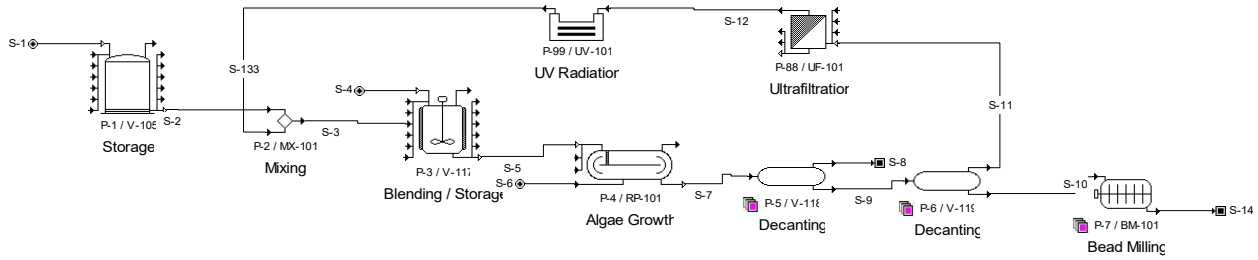


Figure 1. Microalgae cultivation & biomass process as implemented in the process simulation software

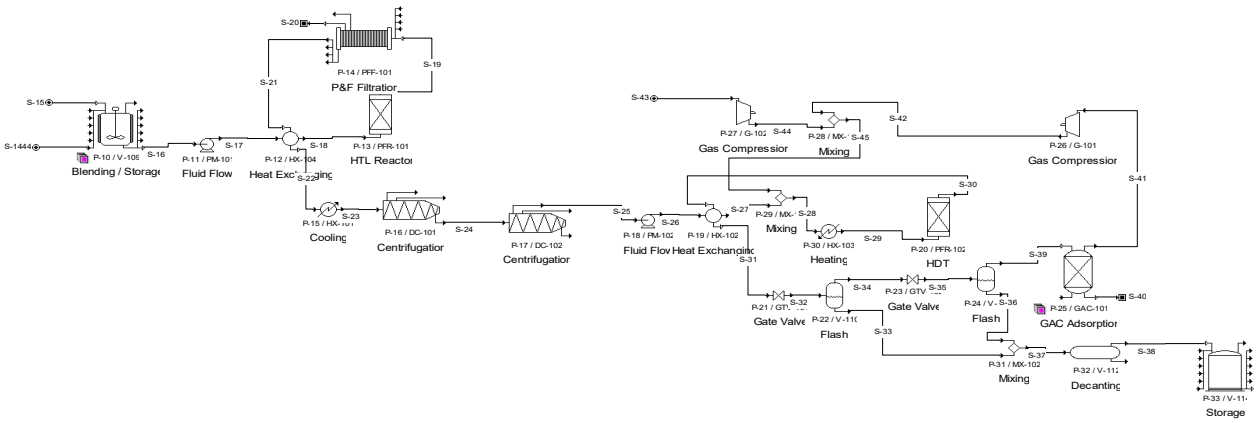


Figure 2. HTL and Biocrude upgrade process as implemented in the process simulation software

Conclusions

The present work establishes an integrated simulation platform for the analysis of microalgae-based biocrude production via hydrothermal liquefaction. By combining detailed modeling and appropriate sizing of the microalgae cultivation, harvesting, and processing with the HTL conversion stage, the study provides a comprehensive understanding of the interactions and dependencies among the subsystems. The results demonstrate that CST and TES technologies can substantially reduce fossil energy dependence and enhance overall system sustainability without sacrificing process economics. The proposed framework thus represents a promising pathway for the design and optimization of renewable energy integrated biorefineries, supporting the development of next-generation sustainable biofuels derived from microalgal biomass.

Acknowledgements: This project has received funding from the HORIZON Research and Innovation Actions program under grant agreement no 101172945 (SUNFUSION Project).

References

1. K. Koukovinos, G. Papapanagiotou, C. Samara, S. Bezergianni, C. Chatzidoukas, Techno-economic analysis of a small-capacity microalgae cultivation plant for co-production of nutritional products and biofuel precursors: A case study from Greece, Bioresour. Technol. Rep. 29 (2025) 102086 https://doi.org/10.1016/j.biteb.2025.102086

Υλικά, πολυμερή και νανοϋλικά

Innovative Porous Materials for Demanding Separation Processes

Georgios N. Karanikolos[1,2]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, GR 26504, Greece

[2]Foundation for Research and Technology-Hellas, Institute of Chemical Engineering Sciences (FORTH/ICE-HT), GR-26504, Patras, Greece

Email: karanikolos@chemeng.upatras.gr

Abstract

Addressing the increasing concentration of greenhouse gases in the atmosphere, ensuring sustainable availability of clean water, and minimizing the energy spent in current separation and purification processes are characteristic examples of intensive efforts by the scientific community to develop integrated capture/separation technologies for protecting the environment and ensuring sustainability. In this talk, results from my research group will be presented in the context of the above domains with emphasis on 3D-printed adsorbents for carbon capture, hybrid sorbents and process for solar-regenerated atmospheric water harvesting, and reverse selectivity – based separation of light olefins/paraffins at ambient conditions.

Ανάπτυξη καινοτόμων σύνθετων υλικών για εφαρμογή στην αντικαρκινική θεραπεία

Μ.-Α. Γάτου[1], Α. Σπαή[1], Μ. Σπύρου[1], Ε. Παπαγεωργοπούλου[1], Φ. Παναγιώτου[1], Ε.Α. Παυλάτου[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: pavlatou@chemeng.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *νανοσωματίδια MgO; poloxamer 407; ενθυλάκωση; νανοφορείς; αντικαρκινική θεραπεία*

Εισαγωγή

Στη παρούσα μελέτη σκοπός ήταν η σύνθεση ενός καινοτόμου σύνθετου υλικού για να δράσει ως σύστημα μεταφοράς φαρμάκων (Drug Delivery System-DDS) για αντικαρκινική θεραπεία. Αρχικά, έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων MgO και στη συνέχεια, ακολούθησε η ενθυλάκωσή τους σε πολυμερικούς νανοφορείς. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων MgO έγινε με τη μέθοδο της καταβύθισης, ενώ οι νανοφορείς σχηματίστηκαν με τη μέθοδο ενυδάτωσης λεπτού υμενίου. Για την ανάπτυξη των πολυμερικών νανοφορέων χρησιμοποιήθηκε το poloxamer 407, ένα συσταδικό συμπολυμερές που αποτελείται από ένα κεντρικό υδρόφοβο τμήμα προπυλενογλυκόλης και δύο υδρόφιλα τμήματα πολυαιθυλενογλυκόλης στα άκρα του. Τα νανοσωματίδια και το σύνθετο υλικό χαρακτηρίστηκαν μέσω μεθόδων XRD, DLS, FESEM, UV-Vis, FTIR, TGA και PL.

Υλικά και Μέθοδοι

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων MgO πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της καταβύθισης. Για την ενθυλάκωσή τους χρησιμοποιήθηκαν νανοφορείς του συσταδικού συμπολυμερούς poloxamer 407, οι οποίοι σχηματίστηκαν με τη μέθοδο ενυδάτωσης λεπτού υμενίου. Ο χαρακτηρισμός των υλικών έγινε με χρήση των τεχνικών XRD, DLS, FESEM, UV-Vis, FTIR, TGA και PL.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η ανάλυση XRD επιβεβαίωσε την κρυσταλλική δομή του MgO με διάμετρο νανοσωματιδίων 25.6 nm. Η σφαιρική μορφολογία τους διαπιστώθηκε μέσω εικόνων FESEM. Στο φάσμα UV-Vis, το MgO εμφάνισε κορυφή απορρόφησης στα 288 nm με ενεργειακό διάκενο της τάξης των 2.91 eV. Όσον αφορά τα ενθυλακωμένα σωματίδια, η υδροδυναμική διάμετρος υπολογίστηκε στα 151.4 nm με δείκτη πολυδιασποράς 0.512. Η τιμή του ζ-δυναμικού (-18.9 mV) υποδεικνύει μια σταθερή κολλοειδή διασπορά.

Συμπεράσματα

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων MgO και η ενθυλάκωση αυτών σε πολυμερικούς νανοφορείς ήταν επιτυχής. Το μέγεθος των νανοσύνθετων επιτρέπει τη χορήγησή τους ενδομυϊκά (intramuscular). Τα αποτελέσματα της μεθόδου ενθυλάκωσης δείχνουν πως με περεταίρω μελέτη και βελτίωση της πειραματικής διαδικασίας, μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματικότερο «size down» και καλύτερη μονοδιασπορά στο καινοτόμο υλικό. Το γεγονός αυτό θα επιτρέψει τη δυνατότητα χορήγησης και μέσω άλλων οδών, όπως ενδοφλέβια, προκειμένου να είναι ταχύτερη η δράση τους.

Μικροκυματική επεξεργασία βιομάζας και αποβλήτων σφαγείων για την παραγωγή ενεργού άνθρακα με υψηλή ειδική επιφάνεια.

Μ. Μπαϊκούση[1], Φ. Τσιόγκα[1], Α. Παρόδος[1], Ν. Παντίσκας[1], Κ.Η. Σαλμάς[1] και Μ.Α Καρακασίδης[1]

[1]Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών/Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα

Corresponding author email: mbaikou@uoi.gr

Λέξεις κλειδιά: *Βιομάζα; Απόβλητα σφαγείων; Ενεργός άνθρακας; Μικροκύματα; Χημική ενεργοποίηση.*

Εισαγωγή

Η αυξανόμενη περιβαλλοντική κρίση, στις μέρες μας, έχει εντείνει την ανάγκη για βιώσιμη διαχείριση αποβλήτων, οδηγώντας σε αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών μετατροπής τους σε υλικά υψηλής προστιθέμενης αξίας. Τα γεωργικά υπολείμματα και τα απόβλητα σφαγείων αποτελούν σημαντικές πηγές οργανικής ύλης, οι οποίες συχνά παραμένουν ανεκμετάλλευτες ή απορρίπτονται με περιβαλλοντικά επιβαρυντικό τρόπο. Η αξιοποίησή τους για την παραγωγή πορωδών υλικών άνθρακα συνιστά μια ελκυστική προσέγγιση κυκλικής οικονομίας. Τα πορώδη υλικά άνθρακα υψηλής ειδικής επιφάνειας χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές όπως η αποθήκευση ενέργειας (υπερπυκνωτές, μπαταρίες), η καταλυτική υποστήριξη, και την προσρόφηση ρύπων. Παραδοσιακές μέθοδοι παραγωγής τους, όπως η συμβατική πυρόλυση, χαρακτηρίζονται από υψηλή κατανάλωση ενέργειας και μεγάλο χρόνο επεξεργασίας. Αντίθετα, η μικροκυματική θέρμανση προσφέρει ταχεία και ομοιόμορφη μεταφορά ενέργειας, επιτρέποντας αποδοτικότερη μετατροπή της πρώτης ύλης. Στην παρούσα εργασία διερευνάται η χρήση μικροκυμάτων για την ανακύκλωση βιομάζας γεωργικών προϊόντων και αποβλήτων σφαγείων προς παραγωγή πορωδών υλικών άνθρακα με υψηλή ειδική επιφάνεια. Στόχος είναι η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης για την παραγωγής λειτουργικών υλικών.

Υλικά και Μέθοδοι

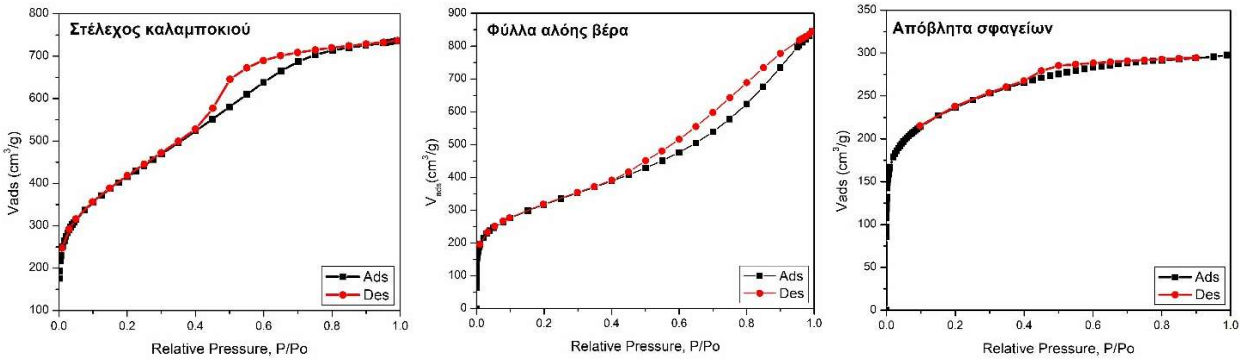
Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη, περιλαμβάνουν βιομάζα από γεωργικά προϊόντα (τα εξωτερικά φύλλα αλόης βέρα χωρίς το τζελ και το στέλεχος καλαμποκιού) και απόβλητα σφαγείων (πνευμόνια και καρδιές από χοιρινό κρέας). Τα υλικά αυτά υποβλήθηκαν σε προκατεργασία, η οποία περιλάμβανε ξέπλυμα με απεσταγμένο νερό, ξήρανση και άλεση. Στην περίπτωση των αποβλήτων σφαγείων τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν χωρίς ξήρανση. Τα δύο είδη γεωργικής βιομάζας εμποτίστηκαν με υδατικό διάλυμα χλωριούχου ψευδαργύρου ($ZnCl_2$) και πυρολύθηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων υπό ροή αδρανούς αερίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους. Στην περίπτωση των αποβλήτων σφαγείων, η πρώτη ύλη υπέστη αρχικά υδροθερμική επεξεργασία σε μικροκύματα και στη συνέχεια μετά από ξήρανση εμποτίστηκε με υδατικό διάλυμα $ZnCl_2$ και πυρολύθηκε όπως και τα δείγματα της γεωργικής βιομάζας. Οι μικροκυματικές διεργασίες πυρόλυσης και υδροθερμικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκαν σε ειδικούς εργαστηριακούς φούρνους μικροκυμάτων, με ελεγχόμενες συνθήκες ισχύος, θερμοκρασίας, πίεσης και χρόνου. Τα τελικά πορώδη υλικά προέκυψαν μετά από εκπλύσεις με υδροχλωρικό οξύ και ξήρανση. Ο χαρακτηρισμός των τελικών υλικών πραγματοποιήθηκε με τεχνικές προσρόφησης αζώτου, για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής του μεγέθους των πόρων, περίθλαση ακτίνων Χ και φασματοσκοπίες υπέρυθρου και Raman για τη μελέτη της κρυσταλλικότητας και της χημικής δομής των υλικών.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό των υλικών με μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου έδειξαν ότι η χημική ενεργοποίηση και πυρόλυση με μικροκύματα, οδηγεί στην παραγωγή πορωδών υλικών άνθρακα με υψηλή ειδική επιφάνεια (Πίνακας 1). Παρατηρήθηκαν μεταβολές στην ειδική επιφάνεια του παραγόμενου υλικού ανάλογα με τη θερμοκρασία πυρόλυσης και τον χρόνο ακτινοβόλησης με μικροκύματα και προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή υλικού με τη μέγιστη ειδική επιφάνεια σε όλες τις περιπτώσεις αποβλήτων. Συγκρίνοντας τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου (Σχήμα 1) παρατηρείται ότι οι διαφορετικές πρώτες ύλες οδήγησαν στην παραγωγή υλικών με διαφορετικές μορφολογίες πόρων (διαφοροποιήσεις στο σχήμα ισόθερμων) γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην διαφορετική μικροδομή και σύσταση των πρώτων υλών. Και στις τρεις περιπτώσεις, παρατηρείται η ύπαρξη μικροπόρων και μεσοπόρων, όπως φανερώνεται από τις τιμές του προσροφημένου όγκου σε χαμηλές σχετικές πιέσεις και την εμφάνιση βρόγχων υστέρησης. Παράλληλα η ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ, φασματοσκοπίας υπερύθρου και Raman φανέρωσαν την αύξηση των ανθρακοποιημένων πολυαρωματικών περιοχών στις δομές των υλικών καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης και ο χρόνος ακτινοβόλησης της πρώτης ύλης με μικροκύματα.

Πίνακας 1. *Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας και απόδοσης στερεού προϊόντος.*

Πρώτη ύλη	Μέγιστη Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	Απόδοση Στερεού προϊόντος (%)
Αλόη Βέρα	1120	23
Στέλεχος καλαμποκιού	1442	39
Απόβλητα σφαγείων	775	33



(α) (β) (γ)

Σχήμα 1. *Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου των ενεργών ανθράκων που προέκυψαν με μικροκυματική επεξεργασία (α, β) βιομάζας γεωργικών αποβλήτων και (γ) αποβλήτων σφαγείων.*

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό των υλικών με μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου έδειξαν ότι η χημική ενεργοποίηση και πυρόλυση με μικροκύματα αποτελεί ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδο για την παραγωγή πορωδών υλικών άνθρακα τόσο από βιομάζα γεωργικών προϊόντων όσο και από απόβλητα σφαγείων. Τα παραγόμενα υλικά παρουσίασαν υψηλές ειδικές επιφάνειες, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για εφαρμογές προσρόφησης, αποθήκευσης ενέργειας, κατάλυσης κ.α.. Επιπλέον, η μικροκυματική μέθοδος μείωσε σημαντικά τη θερμοκρασία πυρόλυσης, τον χρόνο επεξεργασίας (σε λεπτά αντί για ώρες) και κατά συνέπεια την ενεργειακή κατανάλωση σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους.

Συνολικά, η τεχνολογία αυτή εμφανίζει σημαντικές προοπτικές για βιομηχανική εφαρμογή, ενισχύοντας τη βιώσιμη παραγωγή προηγμένων υλικών από χαμηλού κόστους και άφθονες πρώτες ύλες.

Ευχαριστίες: Η μελέτη χρηματοδοτήθηκε στο πλαίσιο του έργου «Προηγμένα Υλικά για Βιώσιμη Ανάπτυξη: Παραγωγή και Αποθήκευση Πράσινης Ενέργειας, Εξοικονόμηση Ενέργειας και Εφαρμογές Αντιρρύπανσης» (GreenMat, κωδικός έργου TAEDR-0535821), το οποίο υλοποιείται στο πλαίσιο της Δράσης «Εμβληματικές δράσεις σε διαθεματικές επιστημονικές περιοχές με ειδικό ενδιαφέρον για τη σύνδεση με τον παραγωγικό ιστό» και χρηματοδοτείται από το Εθνικό Σχέδιο Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0», με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU.

Αναφορές

Tawfik A. Saleh, 2024. A review on the technologies for converting biomass into carbon-based materials: sustainability and economy. *Bioresource Technology Reports*, 25, 101771.

R. K. Mishra, B. Singh, B. Acharya, 2024. A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment. *Carbon Resources Conversion*, 7, 100228.

Design and development of Boron-doped graphene materials for environmental applications

M. Angeli[1,2], K. Maroulas[3], C. Drosou[1,2], G. Kenanakis[4], I.V. Yentekakis[1,2], G.Z. Kyzas[3], D.P. Gourmis[1,2]

[1] Institute of GeoEnergy, Foundation for Research and Technology-Hellas (FORTH), GR- 73100 Chania, Crete, Greece

[2] School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete (TUC), GR-73100 Chania, Crete, Greece

[3] Hephaestus Laboratory, School of Chemistry, Faculty of Sciences, Democritus University of Thrace, GR-65404 Kavala, Greece

[4] Institute of Electronic Structure and Laser, FORTH, 70013 Heraklion, Crete, Greece

Corresponding author email: dgournis@tuc.gr

Keywords: *Boron-doped graphene, Borographane, 2D materials, Zintl phase, Environmental applications*

Introduction

Boron engineering of graphene-based materials has emerged as a powerful approach to modulate the intrinsic physicochemical limitations of pristine graphene.[1] While graphene exhibits outstanding electrical conductivity and high specific surface area, its chemically inert basal plane restricts its performance in catalysis, photocatalysis, sensing, and environmental remediation.[2] Substitutional boron doping introduces electron-deficient sites within the carbon lattice, alters charge density distribution, induces p-type characteristics, and generates structural defects that act as catalytically active centers.[3] Such electronic and structural perturbations have been shown to significantly enhance electrochemical activity, surface reactivity, and pollutant degradation efficiency, highlighting boron incorporation as a key strategy for next-generation graphene-based environmental materials.[4] In this work, we develop a systematic materials platform spanning low, medium, and ultra-high boron concentrations in two-dimensional carbon frameworks. Three distinct classes of boron-containing graphene-based materials were synthesized, spanning a broad compositional range from ~1.6 and ~6.5 at% up to 50 at% boron. Beyond conventional boron-doped graphene systems, we investigate a next-generation 2D boron–carbon material inspired by the Zintl phase CaB_2C_2, targeting the experimentally unrealized hydrogenated structure $H_2B_2C_2$. This graphene-analogue material, denoted as borographane, represents a boron-rich 2D network with anticipated high surface area and unique electronic properties. By bridging controlled boron doping with the development of a highly boron-enriched 2D framework, this study elucidates structure–composition–function relationships and advances the implementation of boron-engineered graphene materials in environmental technologies.

Among the contaminants that influence the hazardousness of wastewater, organic pollutants such as pharmaceuticals and dyes, as well as heavy metals are regarded as particularly concerning due to their toxicity, persistence, and potential to bioaccumulate in the environment. Thus, removing these dangerous substances from water is critical because they impair both human health and water quality. Several treatment techniques have been employed, but adsorption has shined out as an easy, efficient and effective method. As model pollutants Rhodamine B, Ketoprofen and Cr(VI) have been selected, due to their toxicity and persistence in wastewaters.

Experimental

Synthesis of B-doped graphene oxide (1.6 at% B). GO was synthesized from graphite via a modified Staudenmaier method .[5] The as-prepared GO was dispersed in water and ultrasonicated to ensure

homogeneous suspension. Boric acid was added under continuous stirring, and the mixture was subsequently dried and thermally annealed under vacuum to promote boron incorporation into the graphene oxide framework. The resulting material was redispersed, acid-treated to remove residual boron oxide species, and thoroughly washed to obtain purified B-doped graphene oxide. [2]

Synthesis of B-doped graphene oxide (6.5 at% B). GO was dispersed in water and mixed with boron anhydride under ultrasonication to achieve uniform distribution of the precursor. The mixture was freeze-dried and thermally treated in a vacuum furnace to induce high-level boron doping. The final product was repeatedly washed with hot distilled water to eliminate residual boron oxide, as schematically illustrated in Fig. 1(a). [1]

Synthesis of Borographane (50 at% B). Borographane was pursued via a top-down route from the Zintl phase CaB_2C_2, synthesized by solid-state reaction of Ca, B, and C. [6] Calcium was removed by acid-mediated deintercalation, followed by EDTA purification. The resulting layered boron–carbon material was exfoliated using biomolecule-assisted liquid-phase exfoliation (lysozyme, glucose oxidase, or caffeic acid), yielding stable aqueous dispersions without toxic organic solvents.

Results and Discussion

A systematic platform of boron-engineered graphene materials was developed, covering low (1.6 at%), medium (6.5 at%), and ultra-high (50 at%) boron concentrations. Low and medium boron-doped graphene oxide materials were successfully synthesized via solution-based and thermal annealing methods, yielding stable black powders with tunable structural and electronic properties (Fig.1a). Representative XRD patterns of pristine graphite, intermediate graphene oxide and the boron-doped graphene (6.5 at%B) are shown in Fig. 1b that reveal the successful synthesis. The novel boron–carbon 2D material, borographane, was obtained from the Zintl phase CaB_2C_2 (Fig. 1c) through acid-mediated deintercalation and biomolecule-assisted liquid-phase exfoliation, producing few-layer boron-rich nanosheets (Fig. 1d).

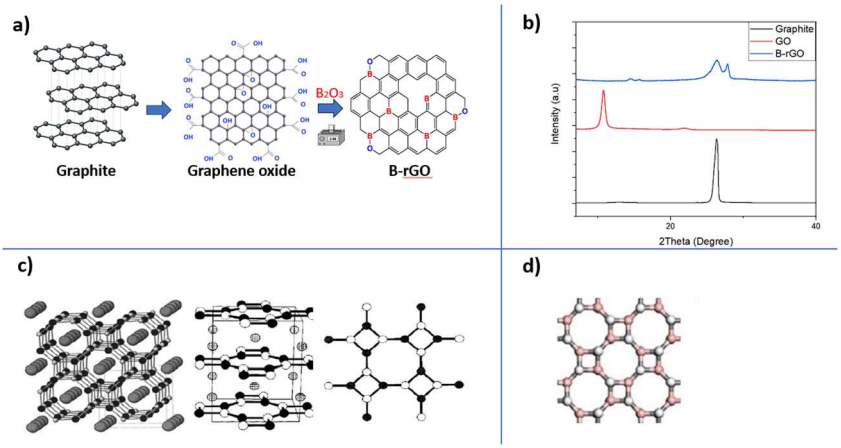


Figure 1. *(a)* Schematic illustration of the preparation of B-rGO. (*b)* XRD patterns of graphite, GO, B-GO. (c*)* Structure of CaB_2C_2 (crystallizes in I4/mcm with Z = 4). (*d)* Theoretical structure of $H_2B_2C_2$

In order to find the optimal conditions for the removal of the aforementioned pollutants, batch studies have been conducted, and several parameters have been examined. These include the effect of pH, contact time, initial concentration of the adsorbate, temperature and the dosage of the adsorbent. The results demonstrated a strong dependence on surface interactions, indicating favorable adsorption behavior. These findings can lead to a better understanding of the adsorption mechanism and the potential application of boron-doped graphene materials for environmental remediation.

Conclusions

This work demonstrates that precise boron incorporation enables controlled modulation of graphene-based materials and provides a foundation for advanced environmental applications, including catalysis, adsorption, and pollutant degradation.

Acknowledgements

This study is supported by the Theodore Papazoglou FORTH Synergy Grant 2025 ‘Bor2D-TECH’ (Prop. No. 6).

References

1 D. Y. Yeom, W. Jeon, N. D. K. Tu, S. Y. Yeo, S. S. Lee, B. J. Sung, H. Chang, J. A. Lim and H. Kim, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 1–10.

2 M. Singh, S. Kaushal, P. Singh and J. Sharma, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2018, **364**, 130–139.

3 M. A. Mannan, Y. Hirano, A. T. Quitain, K. M and T. Kida, *J. Mater. Sci. Eng.*, DOI:10.4172/2169-0022.1000492.

4 B. Li, F. Song, Y. Qian, J. Shaw and Y. Rao, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, 9924–9930.

5 N. Chalmpes, M. Patila, A. Kouloumpis, C. Alatzoglou, K. Spyrou, M. Subrati, A. C. Polydera, A. B. Bourlinos, H. Stamatis and D. Gournis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 26204–26215.

6 B. Albert and K. Schmitt, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 6159–6163.

Comparative study of ex-situ and in-situ synthesized Cu_2O/TiO_2 heterostructures for photocatalytic H_2 evolution

P. P. Falara[1, 2], A. Zourou[1], A. Kansou[1], E. Sakellis[2, 3], K. V. Kordatos[1] and M. Antoniadou[2, 4*]

[1]School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, 9 Iroon Polytechniou St., Athens 15780, Greece

[2]Institute of Nanoscience and Nanotechnology, National Center for Scientific Research "Demokritos", Athens 15341, Greece

[3]Department of Physics, National Kapodistrian University of Athens, Athens 15784, Greece

[4]Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani 50100, Greece

Corresponding author email: mantoniadou@uowm.gr

keywords: *green H_2 production; Cu_2O/TiO_2 heterostructures; ex-situ synthesis; in-situ synthesis; photocatalysis.*

Introduction

Global energy demand continues to rise due to technological progress, economic growth and population expansion. Despite the increasing use of renewable technologies, fossil fuels still dominate the global energy demand, leading to significant greenhouse gas emissions and environmental concerns. Hydrogen (H_2) has emerged as a promising energy carrier owing to its high gravimetric energy density (≈33 kWh·kg^{-1}). Among the emerging green H_2 technologies, photocatalysis has attracted significant interest. However, photocatalytic water splitting faces thermodynamic and kinetic limitations. To address these challenges, photocatalytic reforming of organic compounds has been widely investigated, where organic substrates act as sacrificial agents. Various photocatalytic materials have been explored for H_2 production via photoreforming, with TiO_2 receiving particular attention. However, TiO_2 suffers from a wide band gap, restricting absorption mainly to UV light, and from rapid e^-/h^+ recombination, which limits its photocatalytic efficiency. To overcome these limitations, several strategies have been examined, including doping, coupling with carbon-based materials, and the formation of heterostructures.

In this work, the synthesis of Cu_2O/TiO_2 heterostructures via ex-situ and in-situ strategies was investigated. The produced hybrid materials were characterized using FT-IR and HR-TEM/EDS techniques and evaluated for their photocatalytic activity toward H_2 evolution via ethanol photoreforming.

Materials and methods

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ and NaOH pellets were purchased by Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich, Germany), whereas L(+)-Ascorbic Acid was obtained by Carlo Erba (Carlo Erba, Italy). TiO_2 powder (Degussa P25) and Ethanol absolute were provided by Evonik (Evonik, Germany) and Thermo Scientific (Thermo Scientific, USA), respectively.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) spectra were obtained via a Jasco FT-IR 4200 spectrometer in the range of 400-4000 cm^{-1} and resolution of 4 cm^{-1}, using KBr pellets (Jasco, Japan).

High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) were conducted using a FEI Talos F200i field-emission scanning transmission electron microscope (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) operating at 200 kV and integrated with a Bruker 6T/100 windowless energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) system (Hamburg, Germany).

For the photocatalytic H_2 production experiments, a 300 W Xenon lamp (Oriel, Stratford, CT, USA) was used. H_2 detection was conducted using a TCD gas chromatograph (SRI instruments, Torrance, CA, USA), with Ar utilized as the carrier gas.

Results and discussion

Cu_2O/TiO_2 heterostructures were synthesized via an ex-situ hydrothermal method by dispersing pre-synthesized Cu_2O and TiO_2 in a water/ethanol mixture, followed by hydrothermal treatment at 140 °C for 4 h, washing, and drying at 60 °C. In the in-situ approach, TiO_2 was first dispersed in the same solvent mixture, after which $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, NaOH, and ascorbic acid were added to generate Cu_2O directly on the TiO_2 surface under identical hydrothermal conditions, followed by washing and drying.

The FT-IR spectra of pristine TiO_2, Cu_2O, ex-situ Cu_2O/TiO_2, and in-situ Cu_2O/TiO_2 are shown in **Figure 1**. Both of the pure oxides exhibit a broad band at ≈3440 cm^{-1} and a peak at ≈1630 cm^{-1}, attributed to the stretching and bending vibrations of surface hydroxyl groups from adsorbed water. TiO_2 shows a strong Ti–O stretching band at 615 cm^{-1}, Cu_2O displays a Cu-O vibration at 627 cm^{-1}. The FT-IR spectra of the Cu_2O/TiO_2 hybrids maintain the characteristic Ti-O band, whereas the Cu_2O peak is not clearly observed, likely due to the predominance of TiO_2. However, the Ti-O band shifts to higher wavenumbers (≈640 cm^{-1}), indicating modification after Cu_2O incorporation.

The Cu_2O/TiO_2 heterostructures prepared via both ex-situ and in-situ methods were further investigated by HR-TEM equipped with EDS, and the results are exhibited in **Figures 2** and **3**, respectively.

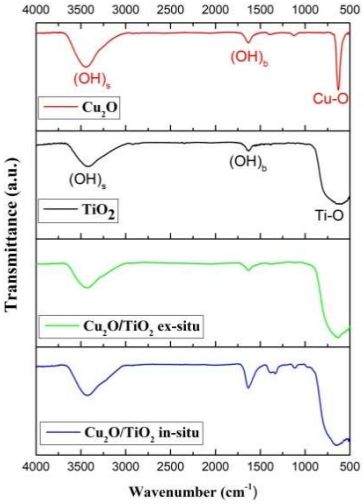


Figure 1. *FT-IR spectra of Cu_2O, TiO_2, ex-situ Cu_2O/TiO_2 and in-situ Cu_2O/TiO_2.*

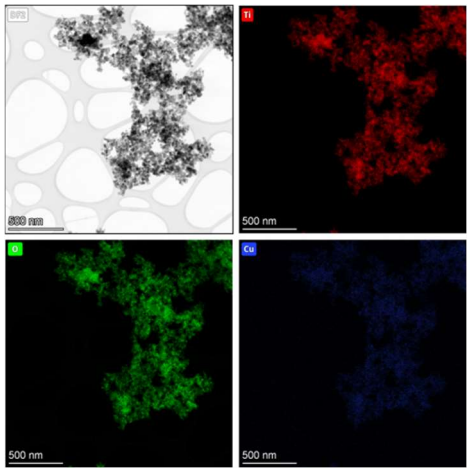


Figure 2. *STEM image and corresponding elemental maps of Ti (red), O (green), and Cu (blue) for the ex-situ Cu_2O/TiO_2 heterostructure.*

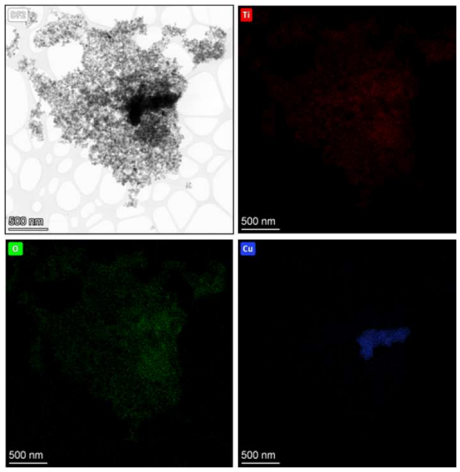
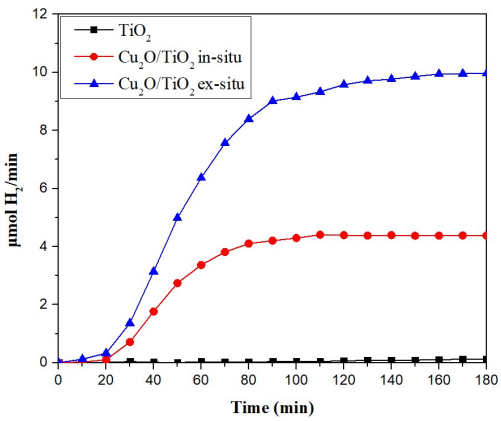


Figure 3. *STEM image and corresponding elemental of Ti (red), O (green), and Cu (blue) for the in-situ Cu_2O/TiO_2 heterostructure.*

EDS analysis performed on the ex-situ Cu_2O/TiO_2 sample reveals a uniform dispersion of Cu_2O nanoparticles throughout the hybrid material. In contrast, EDS mapping of the in-situ Cu_2O/TiO_2 clearly indicates a non-uniform distribution of Cu, suggesting aggregation and uneven coverage. The performance of Cu_2O/TiO_2 hybrid materials toward photocatalytic H_2 evolution via ethanol reforming was investigated, and the results are presented in **Figure 4**. Cu_2O/TiO_2 hybrid synthesized via ex-situ synthesis exhibited superior H_2 evolution performance, reaching a maximum rate of



≈9.96 μmol H_2/min, while the in-situ synthesized Cu_2O/TiO_2 achieved a rate of ≈4.39 μmol H_2/min.

Conclusions

Ex-situ synthesis approach formed hybrid materials that exhibited high homogeneity and superior photocatalytic activity for H_2 evolution.

Figure 4. *Photocatalytic evolution of H_2 via ethanol reforming in the presence of TiO_2 and Cu_2O/TiO_2 hybrid materials.*

Acknowledgements: The research project is implemented in the framework of H.F.R.I call "3rd Call for H.F.R.I.'s Research Projects to Support Faculty Members & Researchers" (H.F.R.I. Project Number: **26657**).

References

Megia, P.J., Vizcaíno, A.J. et al., 2021. Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. Energy Fuels, 35, 20, 16403–16415.

Falara, P.P., Ibrahim, I., Zourou, A. et al., 2023. Bi-functional photocatalytic heterostructures combining titania thin films with carbon quantum dots (C-QDs/TiO_2) for effective elimination of water pollutants. Environ Sci Pollut Res 30, 124976–124991

Inclusion Complexes of Laurel Essential Oil (*Laurus nobilis*) in β-Cyclodextrin: a Potential Biopesticide Against *Tetranychus urticae* and *Tuta absoluta*

Zacharoula Zampeti[1*], Ioanna Pitterou[1], Anna Karantoni[1], Aikaterini Barouni[1], Sofia Vichou[1], Sofia Dervisoglou[2], Theodoros Stathakis[2], Evangelos Fytas[2], Dionysios Perdikis[2], Anastasia Detsi[1]

[1]*Laboratory of Organic Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece*

[2]*Laboratory of Agricultural Zoology & Entomology, Department of Crop Science, School of Plant Sciences, Agricultural University of Athens, Greece*

Email: chara.zambeti@hotmail.com

keywords: *Essential oils; β-Cyclodextrin; Nanosystems; Biopesticides*

Introduction

The growing demand for sustainable agricultural practices has stimulated interest in environmentally friendly alternatives to synthetic pesticides. Among natural products, essential oils (EOs) derived from aromatic plants have attracted considerable attention due to their insecticidal, repellent, and antimicrobial properties. Despite their promising biological activity, the practical application of EOs in crop protection is often restricted by their high volatility, chemical instability, and rapid degradation under environmental conditions. Nanoencapsulation has emerged as an effective strategy to overcome these limitations. By incorporating EOs into suitable carrier systems, their stability can be improved while enabling controlled release of bioactive compounds and enhancing their biological effectiveness. Among the EOs of aromatic plants laurel (*Laurus nobilis*) EO is known for its pesticidal potential. Encapsulation in β-cyclodextrin (β-CD), a biodegradable and biocompatible carrier molecule capable of forming inclusion complexes with hydrophobic compounds, represents a promising approach to improve laurel EO's stability and performance. The aim of this study was to evaluate the pesticidal potential of inclusion complexes of laurel EO in β-cyclodextrin (β-CD-LAUREL ICs) against two important agricultural pests: the two-spotted spider mite, *Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae), and the tomato pinworm, *Tuta absoluta* Meyrick (Lepidoptera: Gelechiidae).

Materials and methods

The EO from fresh laurel (*Laurus nobilis*) leaves was obtained via hydrodistillation using a Clevenger apparatus. The chemical composition of the EO was analyzed by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). Eucalyptol was identified as one of the main constituents. The β-CD–LAUREL inclusion complexes (ICs) were prepared using the kneading method. The resulting nanosystem exhibited an average particle size of 356.9 ± 44.5 nm, a polydispersity index (PDI) of 0.344 ± 0.013, and a zeta potential of −24.2 ± 4 mV. The nanosystem was further evaluated for its pesticidal properties. Bioassays were conducted to assess its toxicity and repellent activity against both nymphs and adults of the two-spotted spider mite, *Tetranychus urticae*. In addition, ovicidal activity was evaluated against eggs of the tomato pinworm, *Tuta absoluta*, using tomato leaflets as the experimental substrate. Mortality rates and behavioral responses were recorded and compared between treatments in order to determine the biological effectiveness of the encapsulated essential oil.

Results and discussion

The GC–MS analysis confirmed the characteristic chemical profile of laurel essential oil, revealing the presence of several bioactive compounds associated with pesticidal activity. Encapsulation in β-cyclodextrin successfully produced a stable inclusion complex suitable for biological evaluation. The developed

formulation exhibited notable pesticidal activity against *Tetranychus urticae*, showing both toxic and repellent effects toward nymph and adult stages. In addition, the β-CD-LAUREL ICs demonstrated significant ovicidal activity against eggs of *Tuta absoluta* on tomato leaflets. The improved performance observed in the encapsulated formulation suggests that β-cyclodextrin enhances the stability and availability of the active compounds, allowing a more controlled release compared with non-encapsulated essential oil. These findings support the potential use of cyclodextrin-based delivery systems to improve the practical applicability of essential oils in pest management strategies.

Conclusions

The present study demonstrates that encapsulation of laurel (*Laurus nobilis*) essential oil in β-cyclodextrin can significantly enhance its pesticidal effectiveness against two important agricultural pests, *Tetranychus urticae* and *Tuta absoluta*. The developed formulation showed promising toxicity as well as repellent and ovicidal activity, indicating that β-cyclodextrin encapsulation can improve the stability and controlled release of the essential oil's bioactive compounds. Overall, β-cyclodextrin–based nanoformulations of laurel essential oil represent a promising and environmentally friendly approach for the development of next-generation biopesticides, contributing to more sustainable crop protection strategies.

Acknowledgements:

This work has been produced with the financial assistance of the European Union under the Interreg NEXT MED Programme within the framework of Project No. A_T_1.1_0167-EONANOBIOPS "Essential Oil-derived Next Generation Nano-Biopesticides for Sustainable Eco-Friendly Agriculture".

Recycled short carbon fiber-reinforced polypropylene filaments for additive manufacturing with improved mechanical and thermal properties

Nikos Koutroumanis[1], Panagiotis Nektarios Pappas[1], Stefanos Matsalis[2] and Costas Galiotis[2]

[1]Application Driven Research & Innovative Engineering (ADRINE), Patras Science Park, GR 265 04 Patras, Greece

[2]Department of Chemical Engineering, University of Patras, 265 04 Patras, Greece

Corresponding author email: nkoutrou@adrine.gr

keywords: *carbon fiber composite; thermoplastic; additive manufacturing; mechanical properties.*

Introduction

Carbon fiber (CF) reinforced thermoplastic composites combine the high strength and stiffness of fibers with the processing flexibility of polymer matrices, making them attractive for a wide range of engineering applications [1,2]. Incorporating CF into thermoplastics can substantially enhance mechanical performance while also improving resistance to moisture, chemicals, and other environmental conditions. Among thermoplastics, polypropylene (PP) is widely used due to its balanced combination of low cost, good processability, chemical resistance, and satisfactory mechanical properties [3.4].

In recent years, polypropylene reinforced with recycled carbon fibers (CF) has attracted increasing interest as a more sustainable composite material for additive manufacturing. Previous studies indicate that adding short recycled CF to PP can significantly increase stiffness and strength, although ductility may decrease. Fiber content and orientation can also influence thermal behaviour, including thermal stability and conductivity.

The present work examines the influence of fiber orientation in extrusion-based additive manufacturing of polypropylene composites reinforced with recycled short carbon fibers (SCF). Attention is given to the resulting mechanical and thermal performance, including flexural strength and thermal conductivity, for different fiber loadings.

Materials and methods

A commercial polypropylene filament (PP:PLUS, NEEMA3D, Greece) was pelletized and mixed with recycled short carbon fibers (SCF) to produce PP/SCF composites. The SCFs (Procotex S.A., France) had a diameter of 7 μm, an average length of 0.5 mm.

Results and discussion

The performance of the PP/SCF composites was evaluated in terms of mechanical and thermal properties. Figure 1a presents the flexural stress–strain curves of 3D-printed composites with varying SCF content. Increasing fiber concentration led to higher flexural strength and modulus, although the composites became slightly more brittle at higher loadings. Notably, samples with 15–20 wt.% SCF exhibited a stress drop at strains of 6.5%, indicating crack initiation under applied loading. Both flexural modulus and strength improve as the volume fraction of SCF is increased.

Furthermore, the effect of carbon fiber orientation on the thermal conductivity of 3D-printed composites was investigated via infrared (IR) thermography. To assess this effect, thermal measurements were performed in two different directions. As shown in Figure 1b, fiber alignment along the printing direction significantly enhances heat transfer within the material. Specimens containing 10 and 20 wt.% fibres reached surface temperatures of 48.3 °C and 51.5 °C, respectively, while higher values of 55.5 °C and 61.9 °C

were recorded during in-plane measurements. Slight fluctuations in the heated plate temperature were observed, indicating that the measured surface temperatures do not directly correspond to the calculated thermal conductivity values.

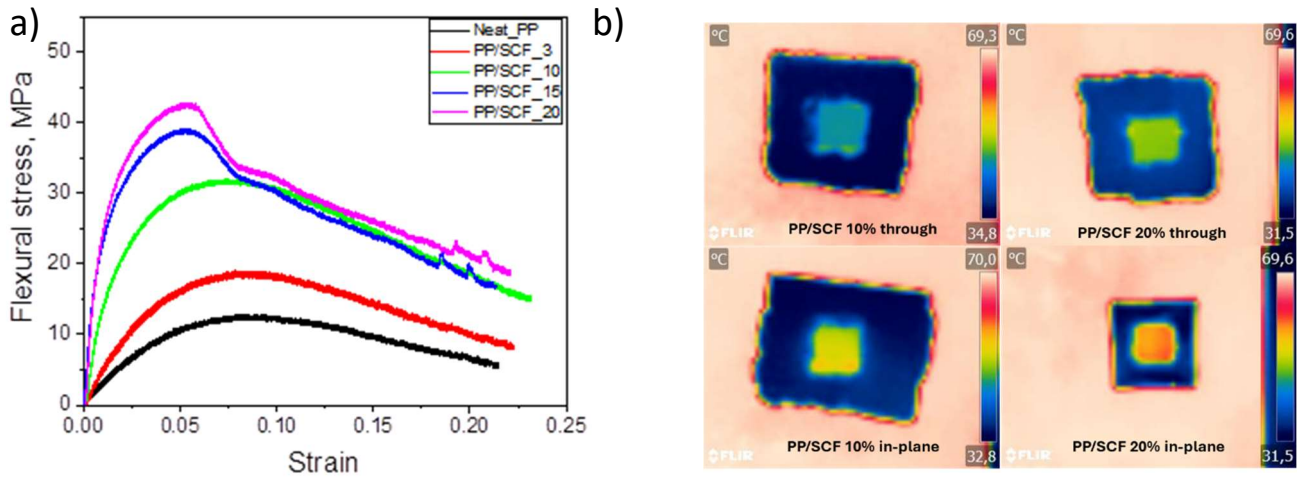


Figure 1. *a) Flexural test curves for different SCF content and b) thermal imaging of composite samples with different SCF content for through and in plane printing orientation.*

Conclusions

This study demonstrates the benefits of FDM 3D printing in preserving fiber morphology and avoiding the skin–core structures commonly observed in conventional molding, thereby improving the efficiency of fiber reinforcement. A rapid, non-destructive thermal characterization method using a thermal camera was also introduced.

The improved mechanical and thermal performance, together with good processability and design flexibility, suggests that PP/SCF composites are promising for applications such as automotive components, electronic housing, and lightweight functional parts. The effective incorporation of recycled fiber further supports the development of more sustainable high-performance polymer composites.

Acknowledgements: The authors acknowledge financial support from Research & Innovation Center for Graphene and 2D Materials, Khalifa University of Science and Technology for Project No. 123188, “Lightweight composites with 2D-material enhancement for plastic, construction, and aerospace industries” (2D-ENHANCED).

References

[1] A. M. Almushaikeh et al., “Manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastics and its recovery of carbon fiber: A review,” Polym. Test., vol. 122, no. March, p. 108029, 2023.

[2] P. Parandoush and D. Lin, “A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites,” Compos. Struct., vol. 182, pp. 36–53, 2017.

[3] D. D. Chung, Composite materials: Science and applications, 2nd ed. Springen, 2010.

[4] A. Alsabri, F. Tahir, and S. G. Al-ghamdi, “Materials Today : Proceedings Environmental impacts of polypropylene (PP) production and prospects of its recycling in the GCC region,” Mater. Today Proc., vol. 56, pp. 2245–2251, 2022.

Growth of large-area 2D transition metal dichalcogenides and heterostructures via chemical vapor deposition

D. Maratos[1,2], V. Tagoulis[2], and J. Parthenios[2,*]

[1]Institute of Chemical Engineering Sciences, FORTH/ ICE-HT, Patras 26504, Greece

[2]Department of Chemistry, University of Patras, Patras 26504, Greece

Corresponding author email: jparthen@iceht.forth.gr

keywords: *2D materials; Chemical Vapour Deposition; Transition Metal Dichalcogenides.*

Introduction

After the discovery of graphene, 2D transition metal dichalcogenides (TMDs) have become a captivating group of materials. Their diverse and adjustable electronic, optical, and chemical properties have attracted significant research interest. Additionally, combining various individual TMDs in 2D material-based heterostructures offers limitless possibilities for creating new materials and exhibiting unique physical phenomena, properties, and applications. However, to meet these high expectations, it is crucial to develop scalable and cost-effective methods for producing high-quality 2D TMDs and their heterostructures. Chemical vapor deposition (CVD) is a powerful technique that has been extensively used in recent years to grow 2D materials and their heterostructures, despite some remaining challenges.

The traditional process of chemical vapor deposition (CVD) typically utilizes a transition metal precursor, often a metal oxide, that undergoes a vapor-phase reaction with sulfur at high temperatures, around 800°C. The resulting 2D transition metal dichalcogenide (TMD) material grows on a substrate like SiO2 or sapphire. However, this method restricts the surface area of the crystal growth to a few tens of square micrometers. To enhance and expand the surface area, alternative CVD recipes involving the assistance of alkali halides have been suggested [1-3].

Materials and methods

In this study, we propose a set of novel recipes for the growth of 2D TMD materials. These recipes involve the reaction between a sodium metalate precursor (NaMO4, M = transition metal), which is predeposited on the growth substrate, and sulfur vapors at high temperatures (fig. 1a). Recent observations indicate that the presence of sodium significantly enhances the growth rate of the crystals, transitioning from a vapor-vapor reaction to a vapor-liquid-solid mechanism [2,4]. Utilizing this method, we successfully obtain continuous 2D TMD films comprising monolayer and few-layer domains, as well as exceptionally large monolayers with lateral dimensions exceeding 500 μm (fig. 1b). Additionally, by blending the precursors in different concentration ratios, we are able to fabricate extremely large 2D TMD heterostructures, both vertically and laterally (fig. 1c).

Results and discussion

The production of 2D MoS2 and WS2, along with their heterostructures, is tested using these various recipes. The resulting material is thoroughly characterized through a range of experimental techniques, including optical, atomic force, and scanning electron microscopies, as well as Raman and photoluminescence spectroscopies.

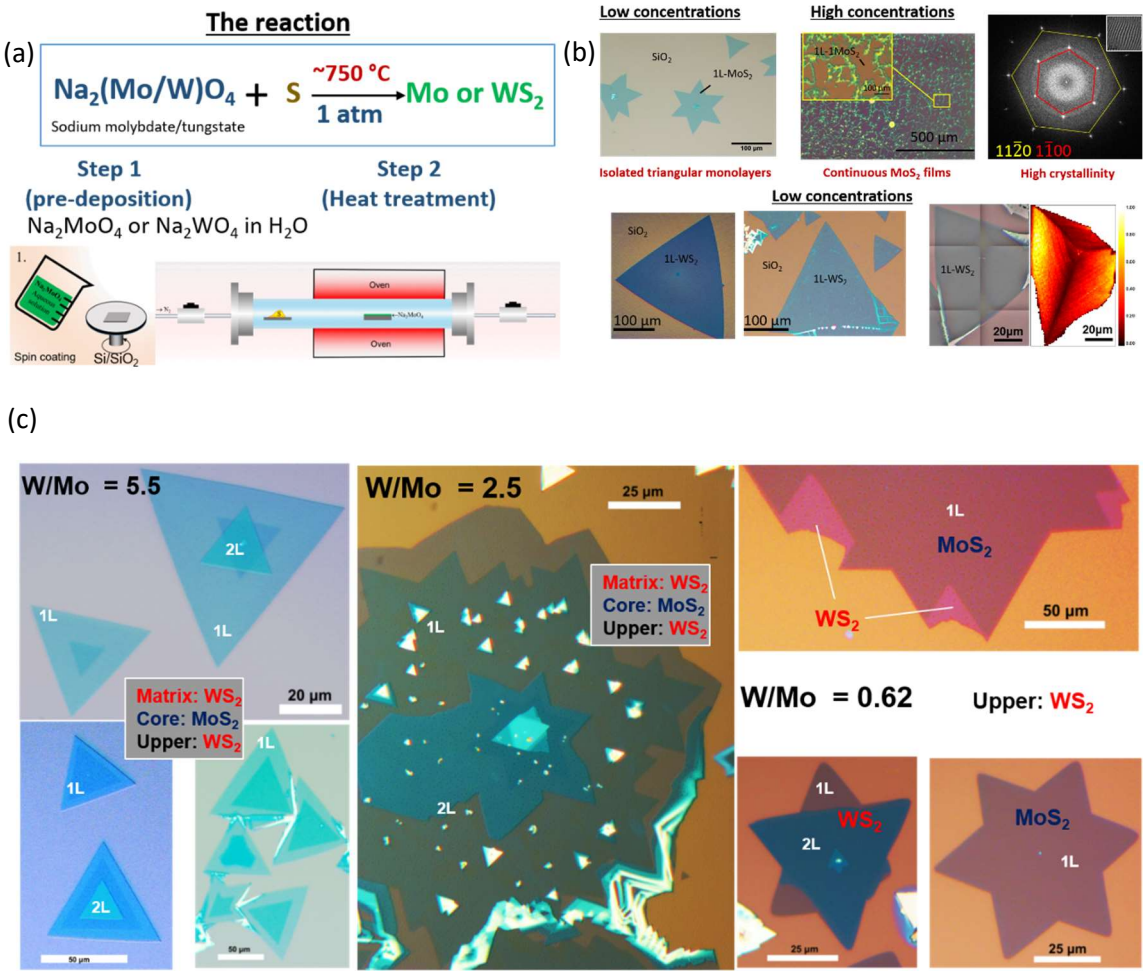


***Figure 1**. (a) The CVD crowth process, (b) A variety of 2D MoS2 and WS2 crystals grown on SiO2 along with their crystal quality fingerprints and (c) a variety of 2D MoS2 and WS2 vertical or lateral heterostructures grown on SiO_2*

References

1. Zhou, J. et al. Nature 556, 355–359 (2018).

2. Li, S. et al. Nat. Mater 17, 535–542 (2018).

3. Wang, Z. et al. Nanotechnology 28, 325602 (2017).

4. A. Michail et al. 2D Mater., vol. 5, 035035 (2018).

Wet-chemistry synthesis incorporating Me^{3+} and Me^{4+} ions with surfactants of different polarity

I .Y. Nikolaou[1], C. N. Panagiotou[1], and M. Menelaou[1]

[1]Department of Mechanical Engineering and Materials Science and Engineering,
Cyprus University of Technology, Limassol 3036, Cyprus

Corresponding author email: iy.nikolaou@edu.cut.ac.cy & cn.panagiotou@edu.cut.ac.cy

keywords: *Inorganic Nanomaterials, Wet-chemistry synthesis, Oxides, Hydrothermal synthesis, Surfactants.*

Introduction

Recent advances in inorganic and hybrid materials have attracted significant attention due to their expanding role in technological and biomedical applications. To meet the demands of rapid technological progress, there is an increasing need for materials that exhibit high thermal stability, robust mechanical integrity, and strong chemical resistance (Rani et al., 2022). In this context, particular emphasis has been placed on binary oxide systems such as silicon-oxygen (Si-O) and zirconium-oxygen (Zr-O), as well as on materials incorporating trivalent rare-earth metal ions (Chakhtouna et al., 2023). The present study forms part of a broader research effort focused on the rational design and synthesis of metal ion (III, IV) oxides with tailored structural and functional characteristics. Such materials demonstrate remarkable adaptability in terms of crystallization behavior and phase evolution, while allowing systematic investigation of key parameters including morphology, particle size, and microstructural features (Garanin et al., 2024). To address these challenges, the current research employs wet-chemistry approaches to isolate oxide materials with controlled crystallinity, porosity, and morphology. By carefully tuning synthesis parameters, including pH, precursor chemistry, and reaction conditions, the study aims to establish clear correlations between processing routes and resulting physicochemical properties.

Materials and methods

This work is based on hydro/solvothermal reactions and/or microwave-assisted synthesis. Aqueous solutions of NaOH or KOH or NH_4OH inorganic bases are adjusting the pH value to ~10-11 to enhance hydrolysis. Also, surfactants of different polarity are incorporated. Namely, the cationic cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), the anionic sodium dodecyl sulfate (SDS), and the non-ionic polyethylene glycol of different molecular weight (400, 4000, and 6000). The hydrothermal synthesis is for four days at 100 °C (Figure 1). The isolated materials are then calcined at 600 °C before microstructural characterization using either Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) for identifying the chemical bonds, X-ray Diffraction (XRD) to identify the composition, and Scanning Electron Microscopy (SEM) for morphological evaluation.

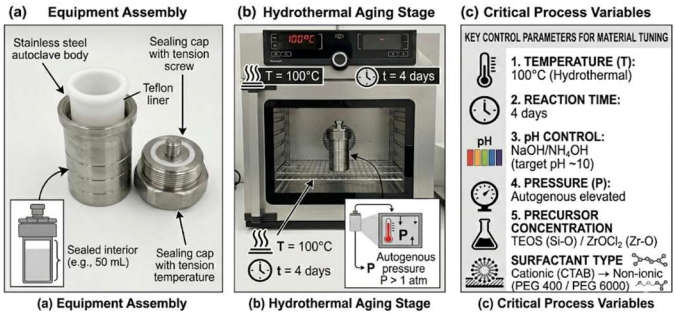


Figure 1: Hydrothermal Synthesis in autoclave reactors

Results and discussion

Analytical studies confirm that the choice of surfactant and pH-regulating agent dictates the final phase formation and particle organization of the isolated materials (Guo et al., 2019). The transition from ionic to non-ionic surfactants fundamentally alters the material architecture. Using the cationic surfactant (CTAB) typically forces the condensation of highly ordered rigid mesoporous frameworks. The results showed and proved in FTIR spectroscopy that the synthesized Si–O–Si and Zr–O bonds are formed. Calcination produced an effective removal of the organic surfactants from each system. The synthesis parameters used to create the Si-O system caused a significant variation in crystallinity and the phase composition (amorphous silica and crystalline forms such as tridymite and cristobalite β). For the Zr–O system, the influence of surfactant type on phase selectivity were highly variable, and the use of a cubic or monoclinic zirconia phase depended on the particular surfactant used for the synthesis. Morphology of the particles observed using SEM indicated a significant difference based on the charge of the surfactant and the pH agent. Overall, both the surfactant type and alkaline solution influenced the development of the phases and the structure of the two oxides systems. Thus, transitioning to low-molecular-weight PEG 400 results in weak steric stabilization, which is expected to yield broader, less defined XRD diffraction peaks, indicative of amorphous networks, and highly agglomerated primary particles under SEM (Gorbunova et al., 2014). Conversely, high-molecular-weight PEG 6000 provides massive steric bulk that physically buffers the condensing inorganic oligomers, is hypothesized to be producing sharper XRD peaks and well-dispersed, highly distinct non-agglomerated particles. Also, the use of a strong base (NaOH) drives rapid hydrolysis and condensation that can outpace steric stabilization. In contrast, ammonia is believed to slow the reaction kinetics (Gorbunova et al., 2014). These experiments along with the incorporation of rare-earth ions are currently ongoing in our labs.

Conclusions

This research employs wet-chemistry techniques to synthesize inorganic materials based on Me3+ and Me4+ metal ions in the presence of surfactants of with varying polarity, followed by a systematic investigation of their composition, spectroscopic response, morphology, and related physicochemical properties. Highly basic pH conditions appear to promote the formation of phase-pure oxide materials, while the specific nature of the metal ion plays a decisive role in determining the final composition and structural characteristics of the products. In addition, the study examines how surfactant type influences material properties, comparing electrostatic stabilization mechanisms (e.g., CTAB) with steric stabilization effects (e.g., PEG). These differences significantly impact nucleation, particle growth, and agglomeration behavior, ultimately affecting microstructure and functional performance. We consider this approach a meaningful step toward the rational design of tailored inorganic nanomaterials based on Me^{3+} and Me^{4+} systems. Moreover, the incorporation of polymers with different chain lengths, combined with controlled pH kinetics, enables tunable regulation of particle growth without the strict limitations typically associated with purely ionic surfactants (Gorbunova et al., 2014). Overall, the research emphasizes a direct structural and comparative evaluation of microwave-assisted versus hydro/solvothermal synthesis routes under carefully controlled pH and surfactant conditions, aiming to establish clear correlations between synthesis parameters and final material properties.

References

Chakhtouna, H., Benzeid, H., Zari, N., Qaiss, A. E. K. and Bouhfid, R., 2023. Microwave-assisted synthesis of MIL-53(Fe)/biochar composite from date palm for ciprofloxacin and ofloxacin antibiotics removal. *Separation and Purification Technology, 308, 122850.*

Garanin, Y., Shakirzyanov, R., Borgekov, D., Kozlovskiy, A., Volodina, N., Shlimas, D. and Zdorovets, M., 2024. Study of morphology, phase composition, optical properties, and thermal stability of hydrothermal zirconium dioxide synthesized at low temperatures. *Scientific Reports, 14(1), 29398.*

Gorbunova, O. V., Baklanova, O. N., Gulyaeva, T. I., Trenikhin, M. V. and Drozdov, V. A., 2014. Poly(ethylene glycol) as structure directing agent in sol–gel synthesis of amorphous silica. *Microporous and Mesoporous Materials, 190, 146-151.*

Guo, C., Wang, P., Liao, S., Si, H., Chen, S., Fan, G. and Wang, Z., 2019. Morphology-Controllable Hydrothermal Synthesis of Zirconia with the Assistance of a Rosin-Based Surfactant. *Applied Sciences, 9(19), 4145.*

Rani, V., Sharma, A., Kumar, A., Singh, P., Thakur, S., Singh, A., Le, Q. V., Nguyen, V. H. and Raizada, P., 2022. ZrO_2-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment: From Novel Modification Strategies to Mechanistic Insights. *Catalysts, 12(11), 1418.*

Hierarchical Assembly of Microgels Enabled by On-Demand Crosslinking toward Macroscopic Smart Hydrogels

Anastasia Anagnostou and George Pasparakis

Department of Chemical Engineering, University of Patras, Greece 265 04

Corresponding author email: gpasp@chemeng.upatras.gr

keywords: *smart hydrogels; polymer networks; biorthogonal crosslinkin*

Introduction

Hierarchical assembly of colloidal building blocks into macroscopic soft materials offers a powerful strategy to deconvolute microscale design from bulk properties. Here, we report a percolation-driven approach toward robust smart hydrogels based on two complementary microgel populations synthesized via precipitation polymerization of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) precursors. The microgels (<200 nm) were orthogonally functionalized with either boronic acid or aryl iodide moieties, enabling catalyst-triggered interparticle coupling.

Methods

Upon simple mixing of the two dispersions, no spontaneous gelation occurred. However, addition of a palladium-based catalyst initiated bioorthogonal Suzuki–Miyaura cross-coupling between complementary microgels, driving interparticle bond formation and rapid macroscopic gelation through a percolation-mediated mechanism. This on-demand covalent crosslinking strategy yielded mechanically robust polymer networks in presence of polymer additives as fillers resulting in macrogels of different compositions.

Results and Discussion

Importantly, the bulk mechanical properties of the resulting hydrogels could be finely tuned by adjusting the stoichiometric ratio of the microgel populations, providing a facile means to control network connectivity and stiffness. Beyond simple stiffness modulation, this system enables precise regulation of percolation thresholds and network homogeneity through compositional design.

Conclusions

Overall, this work establishes catalyst-triggered inter-microgel Suzuki–Miyaura coupling as a versatile platform for translating nanoscale chemical functionality into programmable macroscopic materials. The concept opens new opportunities for injectable, in situ-forming, and structurally defined soft matter systems where network formation can be activated on demand with high chemical specificity.

Acknowledgements: This study is supported by the European Digital Innovation Hub, easyHPC.

References

1. Bioorthogonal Suzuki–Miyaura Cross-linking: Transforming Responsive Hydrogels into Permanent Polymer Networks, A Anagnostou, G Pasparakis, Biomacromolecules 26 (12), 8389-8395
2. Multiresponsive polymers: nano-sized assemblies, stimuli-sensitive gels and smart surfaces G Pasparakis, M Vamvakaki, Polymer Chemistry 2 (6), 1234-1248

QSAR Modeling for Biodegradable Packaging Innovation

D. A. Sarigiannis[1,2,3,4*], A. Agalliadou[1,2], A. Karakoltzidis[1,2], S. Karakitsios[1,2,4,5]

[1] Aristotle University of Thessaloniki, Department of Chemical Engineering, Environmental Engineering Laboratory, University Campus, Thessaloniki 54124, Greece

[2] HERACLES Research Center on the Exposome and Health, Center for Interdisciplinary Research and Innovation, Balkan Center, Bldg. B, 10th km Thessaloniki – Thermi Road, 57001, Greece

[3] National Hellenic Research Foundation, Athens, Athens, Greece

[4] School for Advanced Study (IUSS), Science, Technology and Society Department, Environmental Health Engineering, Piazza della Vittoria 15, Pavia 27100, Italy

[5] EnvE.X, K. Palama 11, Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: sarigiannis@eie.gr

keywords: *QSAR modeling, Biodegradable polymers, Biodegradability, Computational toxicology*

Introduction

Conventional plastic packaging appears to be a significant source of ongoing environmental contamination, increasing human exposure to chemical additives and breakdown products, accumulating in food chains, and producing microplastics in soils and oceans. Therefore, transitioning to biodegradable packaging materials (BDPMs) is of great importance for both the environment and public health. Conventional plastic packaging appears to be a significant source of ongoing environmental contamination, increasing human exposure to chemical additives and breakdown products, accumulating in food chains, and producing microplastics in soils and oceans. Therefore, transitioning to biodegradable packaging materials (BDPMs) is of great importance for both the environment and public health. To accelerate this transition, the Horizon Europe project BioPackMan aims to develop an end-to-end digital toolset for the virtual screening and discovery of tailored compounds. A core component of this toolset is the implementation of computational prediction models to estimate the biodegradation behavior and ecotoxicity of novel polymers and additives. These *in-silico* methods correlate molecular structural descriptors with toxicological profiles to understand both primary and ultimate biodegradation rates.

Materials and methods

The methodological approach centers on the development of Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) algorithms. Initially, a targeted literature review was conducted to identify existing computational approaches and available datasets related to polymer biodegradation and toxicity prediction. The review highlighted that, compared to traditional small-molecule toxicity modeling, relatively few studies have focused on computational prediction of polymer biodegradability. Data acquisition involves the systematic integration of physical and chemical properties from scientific literature, open – source databases, and experimental campaigns into structured datasets. To ensure high data quality and reproducibility, PubChem identifies are utilized to retrieve canonical molecular representations, including SMILES and InChi strings. Key molecular descriptors influencing environmental fate are extracted and analyzed using RDKit to compute a comprehensive set of 2D physicochemical features. Robust Machine Learning (ML) techniques and statistical methods are employed for model training, followed by rigorous validation using separate test datasets and 5-fold cross-validation to ensure accuracy.

Results and discussion

Initial efforts have resulted in the creation of a harmonized biodegradability dataset containing over 3350 chemicals with consistent structural identifiers. A similarity based read across workflow, utilizing molecular fingerprints and Tanimoto similarity, has been implemented to assess how relevant polymer building blocks relate to established data. Discussion focuses on identifying the specific molecular factors that dictate biodegradation pathways across various environmental endpoints, such as soil, freshwater, and marine ecosystems. Furthermore, the models are designed for iterative refinement, with training sets continuously updated as new experimental results become available throughout the material development phase.

Conclusions

The development of advanced QSAR models offers a predictive digital foundation that significantly simplifies sustainable packaging design. These *in-silico* methodologies reduce the dependence on costly and time-consuming experimental procedures by allowing the theoretical estimation of environmental impacts. In the end, the verified models will be included into a single digital platform, enabling stakeholders to make data driven choices regarding material selection and end of life management.

Acknowledgements: This work is part of the project *Biodegradable Packaging Materials* (BioPackMan), funded by the European Union's Horizon Europe Research and Innovation Program under grant agreement no. 101178576.

References

Andréia da Silva, S., Faccin, D. J. L., & Cardozo, N. S. M. (2024). A Kinetic-Based Criterion for Polymer Biodegradability Applicable to Both Accelerated and Standard Long-Term Composting Biodegradation Tests. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *12*(32), 11856-11865. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c03837

Kim, J. R., Thelusmond, J.-R., Albright, V. C., & Chai, Y. (2023). Exploring structure-activity relationships for polymer biodegradability by microorganisms. *Science of The Total Environment*, *890*, 164338. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164338

Rocha, W. F. C., & Sheen, D. A. (2016). Classification of biodegradable materials using QSAR modelling with uncertainty estimation. *SAR QSAR Environ Res*, *27*(10), 799-811. https://doi.org/10.1080/1062936x.2016.1238010

Yin, H., Lin, C., Tian, Y., & Yan, A. (2023). Prediction and Structure–Activity Relationship Analysis on Ready Biodegradability of Chemical Using Machine Learning Method. *Chemical Research in Toxicology*, *36*(4), 617-629. https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.2c00330

Hierarchical Assembly of Microgels Enabled by On-Demand Crosslinking toward Macroscopic Smart Hydrogels

Anastasia Anagnostou and George Pasparakis

Department of Chemical Engineering, University of Patras, Greece 265 04

Corresponding author email: gpasp@chemeng.upatras.gr

keywords: *smart hydrogels; polymer networks; biorthogonal crosslinking*

Introduction

Hierarchical assembly of colloidal building blocks into macroscopic soft materials offers a powerful strategy to deconvolute microscale design from bulk properties. Here, we report a percolation-driven approach toward robust smart hydrogels based on two complementary microgel populations synthesized via precipitation polymerization of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) precursors. The microgels (<200 nm) were orthogonally functionalized with either boronic acid or aryl iodide moieties, enabling catalyst-triggered interparticle coupling.

Methods

Upon simple mixing of the two dispersions, no spontaneous gelation occurred. However, addition of a palladium-based catalyst initiated bioorthogonal Suzuki–Miyaura cross-coupling between complementary microgels, driving interparticle bond formation and rapid macroscopic gelation through a percolation-mediated mechanism. This on-demand covalent crosslinking strategy yielded mechanically robust polymer networks in presence of polymer additives as fillers resulting in macrogels of different compositions.

Results and Discussion

Importantly, the bulk mechanical properties of the resulting hydrogels could be finely tuned by adjusting the stoichiometric ratio of the microgel populations, providing a facile means to control network connectivity and stiffness. Beyond simple stiffness modulation, this system enables precise regulation of percolation thresholds and network homogeneity through compositional design.

Conclusions

Overall, this work establishes catalyst-triggered inter-microgel Suzuki–Miyaura coupling as a versatile platform for translating nanoscale chemical functionality into programmable macroscopic materials. The concept opens new opportunities for injectable, in situ-forming, and structurally defined soft matter systems where network formation can be activated on demand with high chemical specificity.

Acknowledgements: This study is supported by the European Digital Innovation Hub, easyHPC.

References

3. Bioorthogonal Suzuki–Miyaura Cross-linking: Transforming Responsive Hydrogels into Permanent Polymer Networks, A Anagnostou, G Pasparakis, Biomacromolecules 26 (12), 8389-8395
4. Multiresponsive polymers: nano-sized assemblies, stimuli-sensitive gels and smart surfaces G Pasparakis, M Vamvakaki, Polymer Chemistry 2 (6), 1234-1248

Σχεδιασμός Βιώσιμων Υβριδικών Νανοσύνθετων Κυτταρίνης/Fe_3O_4 σε Πράσινη Πολυμερική Μήτρα για Προηγμένες Διηλεκτρικές και Ενεργειακές Εφαρμογές

Α. Χ. Πατσίδης[1,2]*, M. H. Rahnama [2], και Γ. Χ. Ψαρράς[2]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα

[2]Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα

Corresponding author email: patsidis@upatras.gr

Λέξεις κλειδιά: *Βιώσιμα Σύνθετα; Πράσινη Εποξειδική Ρητίνη; Νανοσωματίδια CNCs & Fe_3O_4; Αποθήκευση/ Ανάκτηση Ενέργειας; Πολυλειτουργική Συμπεριφορά.*

Εισαγωγή

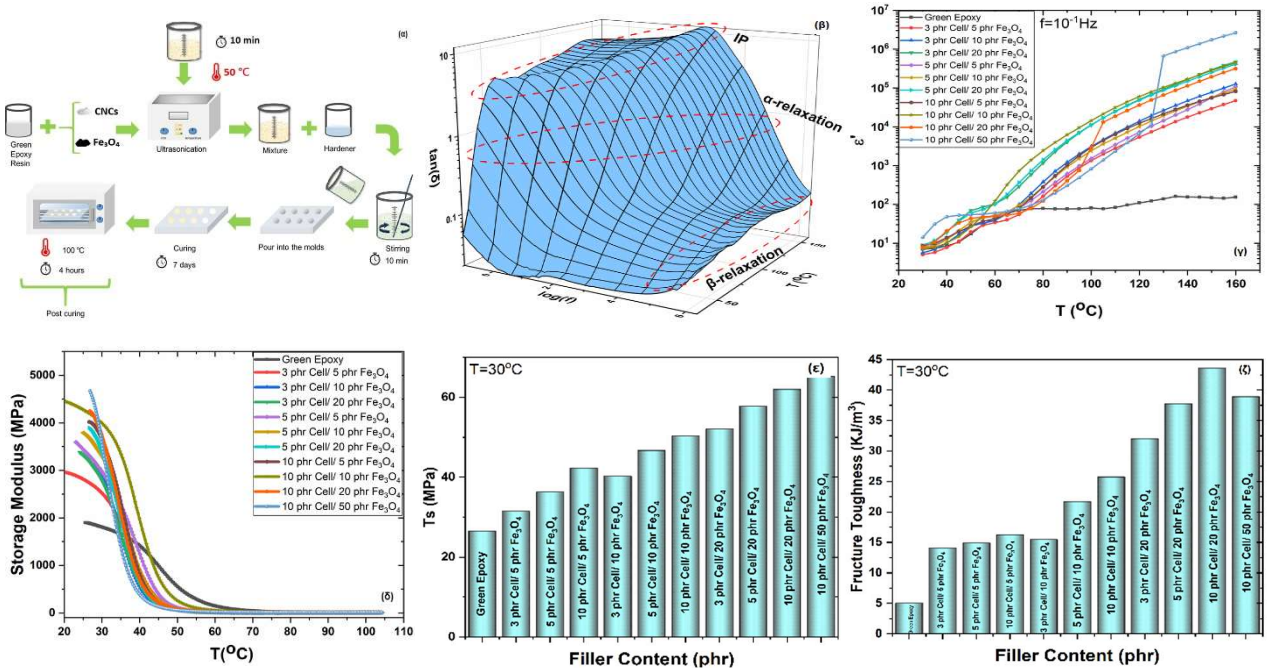
Τα υβριδικά νανοσύνθετα υλικά αποτελούν μια ιδιαίτερα υποσχόμενη κατηγορία πολυλειτουργικών υλικών με εφαρμογές στην ηλεκτρονική, την αποθήκευση ενέργειας και τη βιώσιμη μηχανική. Ο συνδυασμός πολυμερικών μητρών με λειτουργικά νανοσωματίδια επιτρέπει τον σχεδιασμό υλικών με βελτιωμένες μηχανικές, ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανάπτυξη νανοσύνθετων που βασίζονται σε βιογενή υλικά. Η κυτταρίνη, και ειδικότερα οι νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης (CNCs), αποτελούν ανανεώσιμα και περιβαλλοντικά φιλικά υλικά με υψηλή μηχανική αντοχή, ενώ τα νανοσωματίδια μαγνητίτη (Fe_3O_4) παρουσιάζουν αξιοσημείωτες μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Ο συνδυασμός τους σε βιο-βασισμένες εποξειδικές μήτρες μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη προηγμένων υβριδικών νανοσύνθετων με προσαρμοσμένες διηλεκτρικές και λειτουργικές ιδιότητες. Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν υβριδικά νανοσύνθετα κυτταρίνης/Fe_3O_4 σε μήτρα πράσινης εποξειδικής ρητίνης. Η διηλεκτρική απόκριση και οι λειτουργικές ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν συστηματικά, αξιολογώντας την καταλληλότητά τους για εφαρμογές σε προηγμένα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας και ηλεκτρονικές διατάξεις.

Υλικά και Μέθοδοι

Στην παρούσα μελέτη παρασκευάστηκε μια σειρά υβριδικών νανοσύνθετων βασισμένων σε πράσινη εποξειδική ρητίνη και δύο ενισχυτικές φάσεις, τους νανοκρύσταλλους κυτταρίνης (CNCs) και τα νανοσωματίδια μαγνητίτη (Fe_3O_4). Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμες. Ως πολυμερική μήτρα χρησιμοποιήθηκε εποξειδική ρητίνη υψηλής βιογενούς προέλευσης (ONE High Bio-Based Laminating Epoxy Resin, Entropy Resins, ΗΠΑ), σε συνδυασμό με συμβατό βιογενές σκληρυντή βραδείας σκλήρυνσης (ONS High Bio-Based Slow Epoxy Hardener, Entropy Resins, ΗΠΑ). Οι CNCs είχαν πλάτος 10–20 nm και μήκος 300–900 nm (Nanografi NanoTechnology, Γερμανία), ενώ τα νανοσωματίδια Fe_3O_4 είχαν διάμετρο 50–100 nm (Sigma-Aldrich, Η.Π.Α.). Ο συνδυασμός των τριών αυτών συστατικών επιλέχθηκε ώστε να προσφέρει ταυτόχρονα βιωσιμότητα μέσω της πράσινης εποξειδικής μήτρας, μηχανική ενίσχυση μέσω των CNCs και λειτουργική μαγνητική/διηλεκτρική απόκριση μέσω των νανοσωματιδίων Fe_3O_4, οδηγώντας στην ανάπτυξη πολυλειτουργικών υβριδικών νανοσύνθετων υλικών. Ο δομικός χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων πραγματοποιήθηκε μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD) (Bruker AXS D8 Advance). Η μορφολογία των δειγμάτων και η ποιότητα διασποράς των νανοσωματιδίων στη μήτρα εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) (Carl Zeiss EVO MA 10). Οι θερμομηχανικές ιδιότητες διερευνήθηκαν μέσω δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) σε διάταξη κάμψης τριών σημείων (TA Instruments Q800). Οι στατικές μηχανικές ιδιότητες προσδιορίστηκαν μέσω δοκιμών εφελκυσμού (Instron 5582). Οι διηλεκτρικές ιδιότητες διερευνήθηκαν μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέος φάσματος (BDS) με σύστημα Novocontrol Technologies (Alpha-N Analyzer, Phecos, BDS 1200). Η ικανότητα αποθήκευσης/ανάκτησης ηλεκτρικής ενέργειας αξιολογήθηκε μέσω μετρήσεων των χρονικά εξαρτώμενων DC ρευμάτων φόρτισης/εκφόρτισης (Agilent 4339B).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η ανάλυση της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των υβριδικών νανοσύνθετων CNCs/Fe_3O_4 σε πράσινη εποξειδική μήτρα έδειξε σημαντική βελτίωση του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (ε΄) σε σχέση με την καθαρή μήτρα. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία (BDS) ανέδειξε τρεις διακριτές διεργασίες χαλάρωσης: την α-χαλάρωση, που σχετίζεται με τη μετάβαση από την υαλώδη στην ελαστομερική φάση της μήτρας, τη β-χαλάρωση που αποδίδεται σε τοπικές κινήσεις πλευρικών ομάδων και επηρεάζεται από την παρουσία των CNCs, και τη διεπιφανειακή πόλωση (IP), η οποία οφείλεται σε φαινόμενα Maxwell–Wagner–Sillars στα όρια μήτρας–νανοπληρωτικών. Η ανάλυση της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς έδειξε αύξηση του μέτρου αποθήκευσης (E’) στα υβριδικά νανοσύνθετα σε σχέση με την καθαρή εποξειδική μήτρα, υποδηλώνοντας αποτελεσματική ενίσχυση λόγω της παρουσίας των CNCs και των Fe_3O_4 νανοσωματιδίων. Η βελτίωση αυτή αποδίδεται στην καλή διασπορά των νανοπληρωτικών και στις ισχυρές διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις με την πολυμερική μήτρα. Τα αποτελέσματα των στατικών μηχανικών δοκιμών επιβεβαιώνουν την ενίσχυση των νανοσύνθετων, καθώς αυξάνεται η μηχανική αντοχή τους.



Σχήμα 1. *α) Απεικόνιση της παρασκευής των νανοσύνθετων, β) Η εφαπτομένη των απωλειών tan(δ) συναρτήσει της συχνότητας και της θερμοκρασίας για το σύνθετο epoxy/ 10 phr Cell/ 10 phr Fe_3O_4, γ) Η ηλεκτρική διαπερατότητα (ε΄) συναρτήσει της θερμοκρασίας, δ) Το μέτρο αποθήκευσης (E’) συναρτήσει της θερμοκρασίας, ε), Η αντοχή σε εφελκυσμό (Ts) ως συνάρτηση της περιεκτικότητας CNCs/Fe_3O_4, ζ) Η αντοχή σε θραύση ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε ενισχυτική φάση.*

Συμπεράσματα

Τα υβριδικά νανοσύνθετα CNCs/Fe_3O_4 σε πράσινη εποξειδική μήτρα παρουσιάζουν βελτιωμένες διηλεκτρικές και θερμομηχανικές ιδιότητες σε σχέση με την καθαρή μήτρα. Η ενσωμάτωση των νανοπληρωτικών ενισχύει τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις και τη μηχανική ακαμψία του συστήματος. Τα υλικά αυτά εμφανίζουν προοπτικές για εφαρμογές σε πολυλειτουργικά συστήματα και τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας.

Ευχαριστίες: Η παρούσα μελέτη υποστηρίχθηκε οικονομικά από το "Εμπειρίκειον Ίδρυμα» μέσω του προγράμματος υποστήριξης της επιστημονικής έρευνας του έτους 2024.

Αναφορές

Patsidis, A. C. and Souliotis, M., 2023. End-Of-Use Fly Ash as an Effective Reinforcing Filler in Green Polymer Composites. *Polymers*, 15(16), 3418.

Gioti, S., Sanida, A., Mathioudakis, G. N., Patsidis, A. C., Speliotis, T. and Psarras, G. C., 2022. Multitasking Performance of Fe_3O_4/$BaTiO_3$/Epoxy Resin Hybrid Nanocomposites. *Mater.*, 15(5), 1784.

Patsidis, A. C., Koufakis, E. I., Mathioudakis, G. N., Vryonis, O., Psarras, G. C., 2024. Development, Dielectric Response, and Functionality of $ZnTiO_3$/$BaTiO_3$/Epoxy Resin Hybrid Nanocomposites. *J. Compos. Sci.*, 8(6), 225.

Mechanical performance and thermal stability of reinforced Aleppo Pine Gum Rosin Adhesives

S. Bousios[1], A. Krestou[2] and A. Stimoniaris[1]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

[2]Department of Mechanical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

Corresponding author email: spyrusbousios@gmail.com

keywords: *gum rosin, carbon black, nanoclay, TGA, lap shear & tensile.*

Introduction

Rising demand for bio-derived materials in industrial applications has intensified efforts to develop natural adhesives with improved performance. This study investigates Aleppo pine gum rosin (Pinus halepensis colophony, RPH) and reinforced rosin-based composites containing nano and microscale additives, evaluating their potential as non-toxic, sustainable, and renewable adhesive systems for wood bonding.

Materials and methods

The materials used in this study included natural Aleppo pine gum rosin (RPH). Gum rosin (colophony) is the solid, non-volatile residue of natural pine resin obtained after distillation. Three types of fillers were incorporated into the gum rosin: carbon black (CB) nanoparticles, organo-modified montmorillonite clay (CL), and biomass-derived ash (BA) at low concentrations (1 & 2 wt%). Ethanol was used as the solvent.

Their effect on the thermal stability and mechanical performance of gum rosin was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM), as well as tensile and lap-shear tests conducted on wooden specimens in accordance with ASTM D1002 standard.

Results and discussion

The lap shear test results (Table 1) showed that all modified Aleppo pine gum rosin formulations exhibited better performance than neat RPH. The highest bonding strength was recorded for RPH/CB 2% (20.44% increase), followed by RPH/CL 2% (15.54% increase). The BA-filled systems showed smaller improvements, with increases of 2.03% and 6.99% for RPH/BA 1% and RPH/BA 2%, respectively. Overall, the results suggest that CB- and CL-based composites are more effective reinforcing fillers than BA-filled formulations.

Table 1: Lap shear test results

Sample	Mean Smax (Mpa)	SD	Percentage (%) Mean Smax increase
RPH	1,037	0,030	-
RPH/BA 1%	1,058	0,039	2,03
RPH/BA 2%	1,110	0,043	6,99
RPH/CB 1%	1,189	0,053	14,64
RPH/CB 2%	1,249	0,052	20,44
RPH/CL 1%	1,154	0,056	11,24
RPH/CL 2%	1,198	0,065	15,54

Tensile test results (Table 2) revealed that all modified Aleppo pine gum rosin formulations improved the ultimate tensile strength (σmax) relative to solid wood. The greatest increase was observed for RPH/CB 1%

(28.42%), followed by RPH/CL 1%, which also exhibited high performance (24.71%). Moreover, the stress at break (σb) increased in all reinforced formulations, with the highest value again observed for RPH/CB 1%. In terms of strain behavior, the 1 wt% composites generally showed greater deformability than the corresponding 2 wt% systems, while RPH/BA 1% exhibited the highest elongation at break (16.376%). Overall, these results indicate that a low filler loading (1 wt%) provides the most favorable balance between mechanical strength and deformability.

Table 2: Tensile test results

Sample	σmax (MPa)	Percentage (%) σmax increase	σb (MPa)	εmax (%)	εb (%)
Massive wood	40,823	-	39,633	9,987	10,033
RPH	45,697	11,94	42,600	15,021	15,475
RPH/BA_1%	50,054	22,61	45,668	16,070	16,376
RPH/BA_2%	47,557	16,50	44,527	14,211	14,285
RPH/CB_1%	52,427	28,42	48,071	16,019	16,286
RPH/CB_2%	50,711	24,22	47,273	15,654	15,917
RPH/CL_1%	50,908	24,71	46,508	14,785	15,450
RPH/CL_2%	47,901	17,34	45,432	15,253	15,526

Thermogravimetric analysis (Table 3) indicated that all samples follow a consistent three-stage degradation pathway. The first stage (<120 °C) involved only minor mass loss (0–6%), attributed to volatile components and/or residual solvent. In the second stage (120–260 °C), weight loss was filler-dependent, with the BA- and CL 2%-modified systems showing the highest intermediate losses (17%). The main degradation step occurred between 260 and 450 °C, where total mass losses reached 84–96%. Relative to neat RPH (T_5% = 252 °C), all composites exhibited lower onset decomposition temperatures (115–225 °C). Tmax values remained confined to 311–329 °C, while the residual mass at 600 °C (0.6–11.0%) increased in formulations containing inorganic fillers.

Table 3: Thermal stability measurements and results

Weight-loss stages	RPH	RPH/BA1%	RPH/BA2%	RPH/CB1%	RPH/CB2%	RPH/CL1%	RPH/CL2%
First (below 120 °C)	0%	4%	6%	0%	5%	0%	5%
Second (120-260 °C)	7%	17%	17%	10%	16%	12%	17%
Third (260-450 °C)	90%	84%	89%	91%	89%	85%	96%
$T_{5\%}$(°C)	252	127	115	225	121	212	123
T_{max}(°C)	311	319	327	322	329	320	326
Residual weight%(600°C)	3,2	11,0	7,2	4,2	7,0	9,6	0,6

Conclusions

Overall, the results indicate that reinforced Aleppo pine gum rosin can function as a sustainable, high-performance alternative to conventional synthetic adhesives for wood and wood-composite applications, combining environmental advantages with improved mechanical performance.

Acknowledgements: The authors gratefully acknowledge financial support from the project “Support of research, educational and operational activities of the Department of Chemical Engineering”, University of Western Macedonia (Project No: 80978).

References

Bousios, S., Krestou, A., Klonos, P., Kanapitsas, A., Stimoniaris, A., 2025. Sustainable Adhesive Systems Based on Reinforced Aleppo Pine Resin: A Thermal and Mechanical Study, XXXIX Panhellenic Conference on Solid State Physics & Materials Science,14-17 September, Paphos. Cyprus.

De Luca, P., Roberto, B., Vuono, D., Siciliano, C., Nagy, JB., 2018. Preparation and optimization of natural glues based on laricio pine resin. IOP Conf Ser Mater Sci Eng., 374(1):012071.doi:10.1088/1757-899X/374/1/012071.

Kozowyk, PRB., Langejans, GHJ., Poulis, JA., 2016. Lap shear and impact testing of ochre and beeswax in experimental Middle Stone Age compound adhesives. PLoS One. 11(3): e0150436. doi: 10.1371/journal.pone.0150436.

Tsanaktsidis, C., Stimoniaris, A., Bousios, S., Spinthiropoulos, K., Tzilantonis, G., Scaltsoyiannes, A., 2018. Effect study of modulation of molecules of natural resin from Black and Halepensis Pinus in the removal of humidity from diesel fuel. Pet Sci Technol. 36(17), 1332–1339. doi:10.1080/10916466.2016.1170848.

Tsanaktsidis, C., Favvas, E., Scaltsoyiannes, A., Christidis, S., Katsidi ,E., Scaltsoyiannes, A., 2013. Natural resins and their application in antifouling fuel technology: Part I: Improving the physicochemical properties of diesel fuel using natural resin polymer as a removable additive. Fuel Process Technol. 114, 135–143. doi:10.1016/j.fuproc.2013.03.043.

Αποστείρωση Αέρα και Αντιμικροβιακή Προστασία στις Βιομηχανίες Επεξεργασίας Τροφίμων

Μ.Κ. Αρφάνης[1,2], Α. Βλαχογιάννη[1], Κ.Π. Τσατσάρα[1], Δ. Κουρούνης[1], Β.Βουμβουράκης[3], Χ.Δ. Τσακίρογλου[4], Γ.Κ. Νικολαΐδης[2] και Ι. Ράμπιας[1]

[1]Τμήμα Ποιοτικού Ελέγχου, Ελληνικό Ινστιτούτο Παστέρ, Αθήνα, Ελλάδα

[2]Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Αιγάλεω, Ελλάδα

[3]Τμήμα Έρευνας και Ανάπτυξης, Κρετα Φαρμ Τροφίμων Α.Β.Ε.Ε., Ρέθυμνο, Ελλάδα

[4]Ινστιτιούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Πάτρα, Ελλάδα

Corresponding author email: m.arfanis@pasteur.gr

Λέξεις κλειδιά: *Αποστείρωση αέρα; Διήθηση; Ακτινοβολία UVC; Φωτοκατάλυση.*

Εισαγωγή

Η αντιμικροβιακή προστασία και ο υψηλής ποιότητας αέρας σε εσωτερικούς χώρους παραγωγής και επεξεργασίας τροφίμων είναι ένα ζήτημα που απασχολεί σταθερά τη σύγχρονη βιομηχανία. Σε αυτό το πλαίσιο, προτείνεται η πατενταρισμένη συσκευή αποστείρωσης αέρα UVC ULTRAPURE, η οποία συνδυάζει τις δύο καθιερωμένες μεθόδους της διήθησης και της υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας αποδεικνύουν ότι η αποστείρωση αέρα επιτυγχάνεται και διατηρείται για μεγάλα χρονικά διαστήματα, καθώς οι αερομεταδιδόμενοι μικροοργανισμοί που συλλέγονται στα φίλτρα της συσκευής αποικοδομούνται πλήρως υπό την επίδραση του UVC φωτισμού.

Υλικά και Μέθοδοι

Η συσκευή UVC ULTRAPURE περιέχει ένα κατάλληλο σύστημα ακτινοβολίας UVC και ένα τριβάθμιο φίλτρο στο εσωτερικό της, αποτελούμενο από ένα εξωτερικό μεταλλικό πλέγμα ως προ-φίλτρο, ένα στρώμα ενεργού άνθρακα (AC) στη μέση και ένα εσωτερικό φίλτρο σωματιδίων υψηλής απόδοσης (HEPA) ευρυγώνιας (WA) δέσμης 14 [1]. Απώτερος στόχος της μελέτης είναι η ενίσχυση της συνολικής απόδοσης του συστήματος μέσω της εναπόθεση φωτοκαταλυτικών υλικών TiO_2 και ZnO στα φίλτρων HEPA με τεχνικές υγρής χημείας και ψυχρού ψεκασμού.

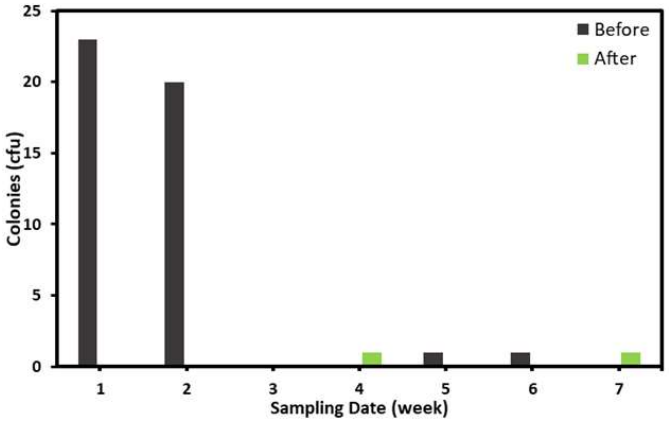
Η ποιότητα αέρα στον επιλεγμένο χώρο μελέτης προσδιορίζεται με τη παθητική μέθοδο δειγματοληψίας, εκθέτοντας τρυβλία Petri 90-100mmm με θρεπτικό μέσο Tryptic Soy Agar (TSA) πλησίον της συσκευής για 3 ώρες. Εβδομαδιαίως, προγραμματίζεται μία αρχική δειγματοληψία προτού εκκινήσει η διάταξη (before), ενώ μία δεύτερη γίνεται αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία επεξεργασίας του αέρα (after) [2]. Στην συνέχεια ακολουθεί η επώαση των θρεπτικών, σύμφωνα με τα πρότυπα EN-ISO 14698-1:2003, και ο υπολογισμός του μικροβιακού φορτίου μέσω μακροσκοπικής παρατήρησης [3].

Αποτελέσματα και συζήτηση

Ως χώρος μελέτης, ορίστηκε ένα δωμάτιο – ψυγείο έκτασης 59 m^2 και όγκου 190 m^3 (Σχήμα 1), στο οποίο επικρατούν σταθερές τιμές θερμοκρασίας 4 ^oC και σχετική υγρασία RH 100%. Το συγκεκριμένο δωμάτιο είναι ελεγχόμενος χώρος, με συγκεκριμένα πρωτόκολλα καθαριότητας, ενώ η κυκλοφορία του αέρα καθορίζεται αποκλειστικά από το ψυκτικό μηχάνημα και την συσκευή αποστείρωσης που έχουν εγκατασταθεί.

Με βάση τα έως τώρα δεδομένα παρατηρείται ότι τις δύο πρώτες εβδομάδες ο χώρος ήταν επιβαρυμένος με μικροβιακό φορτίο της τάξεως των 20 cfu (Column Forming Units – CFU), ενώ στη συνέχεια λαμβάνονται

τιμές από 0 έως 2 cfu (Σχήμα 1). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα τονίζουν ότι: i) Οι καταμετρημένες αποικίες είναι πολύ χαμηλότερες από τις μέγιστες επιτρεπτές της υφιστάμενης νομολογίας, ii) Ο χώρος μελέτης ήταν εξαρχής υψηλής καθαρότητας, χάρις στη πιστή τήρηση των υφιστάμενων πρωτοκόλλων καθαριότητας, iii) Η μονάδα UVC ULTRAPURE επιφέρει ουσιαστική και άμεση πτώση στο μικροβιακό φορτίο του μελετώμενου χώρου, iv) η μελλοντική ενσωμάτωση των φωτοκαταλυτικών υλικών στη συσκευή αναμένεται να μηδενίσει άμεσα την διάδοση παθογόνων στον αέρα.



Σχήμα 1. *Αποτελέσματα εβδομαδιαίων δειγματοληψιών μελετώμενου χώρου.*

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας αποδεικνύουν την αντιμικροβιακή δράση της συσκευής UVC ULTRAPURE, καθώς η συνεχής της λειτουργία εξάλειψε άμεσα τη διάδοση παθογόνων, εξασφαλίζοντας την σταθερή κυκλοφορία καθαρού αέρα στο χώρο. Παράλληλα, επιβεβαιώνεται η αποτελεσματικότητα της προτεινόμενης τεχνολογίας στην βελτίωση της ποιότητας του αέρα και την σημασία της για τη βιομηχανία τροφίμων.

Ευχαριστίες:

Η έρευνα έχει υποστηριχθεί από το Εθνικό Σχέδιο Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» και τη χρηματοδότηση του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGeneration EU, στα πλαίσια της Δράσης «SUB1.1 Συμπράξεις Ερευνητικής Αριστείας» – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: «Αποστείρωση Αέρα και Αντιμοκροβιακή Προστασία στις Βιομηχανίες Επεξεργασίας Τροφίμων» με κωδικό: ΤΑ 5180519.

Αναφορές

Arfanis, M.K., Vlachogianni, A, Tsatsara, K.P., Nicolaidou, K.I., Evangelidou, M., Kourounis, D., Atanasova, A., Nicolaides, G.K. and Rabias I., 2026. Long-term outstanding performance of a new air purifying technology in real-life conditions in public hospital units, Infect. Prev. Pract. (Under revision).

Kourounis, D., Bobolaki, N., Sipsas, N.V., Atanasova, Y.K., Nicolaides, G.K., Evangelidou, M. and Rabias I., 2024. A Study on the Reduction of Airborne Microbial Bioaerosols at Indoor air of Hospital's Intensive Care Unit by Using Novel Air Filtration and UV Irradiation Technology, Clin. Res. Rev. 2(1), 1-6.

Kourounis, D., Doukas, A. and Rabias I., 2022. Substantial Reduction of Airborne Microbial Bioaerosols by using a novel combination of Air Filtration and UV irradiation technology in areas of public interest, Int. J. Biotech. & Bioeng. 8(2), 1-12.

.

Crystallinity Enhancement in HDPE Mixed Matrix Membranes with Graphene-Based Nano-Fillers and Correlation with Hydrogen Permeability

G.P. Tsouvaltzi[1], K. Papadopoulos[1], S. Matsalis[1], G. Paterakis[1], M.G. Pastore Carbone[2], N. Koutroumanis[3], G. E. Romanos[4], R. K. Abu Al-Rub[5,6], C. Galiotis[1,7] and G.N. Karanikolos[1,7]*

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, GR 26504, Greece

[2] Department of Mechanical Engineering, University of the Peloponnese, Patras, GR 22100, Greece

[3] Application Driven Research & Innovative Engineering (ADRINE), Patras Science Park, GR 265 04 Patras, Greece

[4]Institute of Nanoscience and Nanotechnology, National Center for Scientific Research "Demokritos", Aghia Paraskevi, 15341, Athens, Greece

[5]Department of Mechanical and Nuclear Engineering, Khalifa University of Science and Technology, P.O. Box 2533, Abu Dhabi, UAE

[6]Advanced Digital & Additive Manufacturing Group, Khalifa University of Science and Technology, P.O Box 127788, Abu Dhabi, UAE)

[7]Foundation for Research and Technology Hellas, Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes, University of Patras, Patras, GR 26504, Greece

Corresponding author email: karanikolos@chemeng.upatras.gr

keywords: *HDPE; graphene; nano-inclusions; permeability; composites.*

Introduction

Hydrogen is a clean and sustainable energy carrier with immense potential [1], yet its corrosivity to metals and permeability through polymers create major challenges in storage, transport, and distribution, limiting large-scale use [2]. Graphene-based nanomaterials have been used as fillers and show a high hydrogen barrier potential owing to the carbon lattice that does not allow hydrogen molecules to pass through due to its compact hexagonal structure, and their two-dimensional morphology and high aspect ratio that, upon proper dispersion, can provide a tortuous path resulting in reduced permeability [3]. Additionally, hydrogen permeability can be affected by the crystallinity of semicrystalline polymers [4]. High-density polyethylene (HDPE) is a widely used plastic in the pipeline industry for its high crystallinity, low permeability, durability [5] and use at a broad temperature range [6].

Materials and methods

The polymer used in this research was a non-commercial HDPE grade provided by Borouge, and the nano-fillers were graphene nanoplatelets (GNPs) BeD G-LEAF 09900, with approximately 20 μm lateral size, provided by BeDimensional, and Levidian G3, with approximately 100 nm lateral size, provided by Levidian. Batch materials were loaded at 10% w/w GNPs with the use of a melt mixer, and they were subsequently diluted with neat pellets to create films with concentrations of 0.1%, 0.25%, 0.5%, 1%, 2.5% and 5% w/w GNPs, respectively. For the final mixing and formation, a hot press was utilized.

Results and discussion

In this study, HDPE/graphene composites were synthesized, and their effects on crystallinity and permeability were investigated directly, where the fillers function as impenetrable inclusions, and indirectly, as nucleators or inhibitors of crystallites formation.

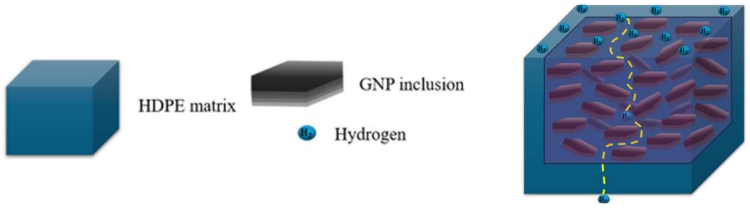


Figure 1. *Hydrogen tortuous path through the composite membrane due to the existence of high aspect ratio GNP nanofillers.*

Specifically, the crystallinity degree was investigated by DSC, XRD, FTIR, and Raman spectroscopy. The hydrogen permeability was evaluated utilizing the time-lag method.

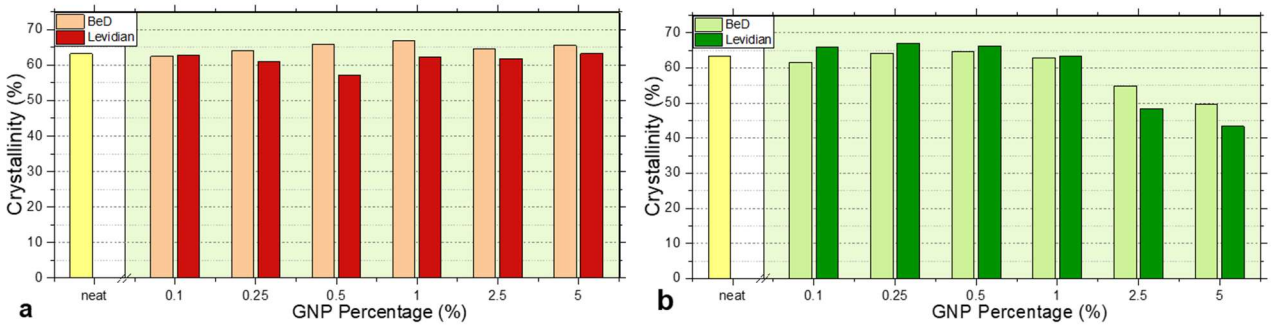


Figure 2. *Crystallinity degree for HDPE/GNPs composites calculated by a) DSC and b) FTIR.*

Each method provides insights into different structural scales: DSC yields bulk thermal transitions, whereas XRD, FTIR, and Raman spectroscopy reveal how graphene inclusions reorganize the polymer matrix to impede hydrogen diffusion. FTIR shows lamellar growth and surface ordering, so increasing content increases nucleation points and, therefore, crystallinity degree increases with content up to 0.5% w/w GNPs. DSC, on the other hand, shows that bulk crystallinity can be affected by GNP content. While larger flakes (BeD) optimize bulk crystalline integrity and lamellar growth, smaller flakes (Levidian) induce a high degree of localized surface ordering at lower concentrations.

Conclusions

A multi-analysis approach has been utilized for crystallinity assessment, and the effect on hydrogen barrier properties of the composite membranes has been investigated using the time-lag membrane permeance method.

Acknowledgements: The authors acknowledge financial support from the Research & Innovation Center for Graphene and 2D Materials, Khalifa University of Science and Technology, for Project No. 123188, “Lightweight composites with 2D-material enhancement for plastic, construction, and aerospace industries” (2D-ENHANCED).

References

[1] A. M. Varghese and G. N. Karanikolos, “CO2 capture adsorbents functionalized by amine – bearing polymers: A review,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 96, p. 103005, May 2020.

[2] S. Ahmad *et al.*, “Hydrogen production, storage, transportation and utilization for energy sector: A current status review,” *J. Energy Storage*, vol. 101, p. 113733, Nov. 2024.

[3] V.S. Revathy, S. H. Menon, S. C. M., and S. N., “High performance helium and hydrogen barrier liners from graphene nanoplatelet reinforced HDPE composites: Synthesis, characterization and properties,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 162, p. 113198, Feb. 2026.

[4] H. Kanesugi, K. Ohyama, H. Fujiwara, and S. Nishimura, “High-pressure hydrogen permeability model for crystalline polymers,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 2, pp. 723–739, Jan. 2023.

[5] H. Fujiwara, H. Ono, K. Ohyama, M. Kasai, F. Kaneko, and S. Nishimura, “Hydrogen permeation under high pressure conditions and the destruction of exposed polyethylene-property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (2)-,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 21, pp. 11832–11848, Mar. 2021.

[6] K. A. Esaklul and J. Mason, “Nonmetallics applications in oil and gas production (pipes, liners, rehabilitations),” in *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, Elsevier, 2017, pp. 627–660.

Pneumatic Switching of Drop Mobility on Air-Permeable Superhydrophobic Surfaces

I. E. Markodimitrakis, A. G. Sourais, and A. G. Papathanasiou

School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

Corresponding author email: pathan@chemeng.ntua.gr

keywords: *Superhydrophobic surfaces; reversible drop mobility; programmable drop control; air-permeable porous materials.*

Introduction

Manipulating small liquid volumes such as drops is essential for digital microfluidics, bioassays, and chip-based chemical analysis[1]. Functional surfaces with controllable wettability have therefore attracted considerable attention for enabling precise drop handling, either passively or actively. Passive control relies on surface energy gradients arising from variations in surface topography or chemistry, whereas active control involves external stimuli such as electric fields, magnetic fields, or temperature gradients[2]. Achieving controllable drop mobility while minimizing fabrication complexity and cost is essential for portable microfluidic systems.

Here, we present a simple and low-cost method for programmable drop control on air-permeable superhydrophobic porous substrates using controlled air injection and suction. Using commercially available hydrophobic sintered PTFE sheets, superhydrophobicity is achieved through a simple wet sanding treatment that reduces intrinsic roughness, eliminating the need for micropatterning or chemical modification. By applying moderate pressure differences across the porous sheet (-45 to 120 mbar), via either air suction or injection, reversible wetting transitions are induced while avoiding both complete levitation and liquid intrusion into the porous structure[3]. Air suction induces a “sticky” wetting state that pins drops in place, whereas air injection restores mobility. Switching between suction and injection enables real-time toggling between pinned and mobile states.

Materials and methods

A commercially available sintered PTFE hydrophobic sheet (BM40 - POREX Virtek®, Porex Corporation) is used. The sheet consists of pure PTFE, with a thickness of 1.5 ± 0.25 mm and a nominal pore size of 6 μm. The porous sheets are cut into 1.4 × 2.8 cm rectangles and attached using super glue to SLA-printed boxes, leaving one porous face exposed and providing an inlet for air injection or suction.

Surface roughness is characterized using an optical profilometer, while contact angle (CA) and contact angle hysteresis (CAH) are measured using a commercial goniometer with an automated dispensing system. Air permeability is evaluated using a floating-ball airflow meter combined with a digital manometer.

Airflow is controlled using a Y-connector linked to a vacuum pump and a compressor, enabling switching between air suction and injection via pneumatic valves. Drop deposition and valve actuation are controlled using an Arduino microcontroller.

Results and discussion

Air injection (positive pressure across the porous superhydrophobic substrate) creates a lubricating air layer beneath the drop, inducing depinning and partial levitation, closely resembling the Leidenfrost effect. The onset of depinning was investigated by determining the minimum pressure difference required for depinning as a function of drop volume.

In contrast, air suction (negative pressure across the porous substrate) increases pinning without liquid penetration into the microstructure, immobilizing drops depending on tilt angle and volume. The dependence of the apparent contact angle (ACA), contact angle hysteresis (CAH), and roll-off angle (ROA) on the applied pressure difference, ΔP, was evaluated, together with the effect of air suction on drop mobility. Mobility can be restored either by a short positive pressure pulse or by increasing the substrate inclination.

Using this principle, two programmable drop manipulation schemes are demonstrated.

Stepwise drop transport on inclined surfaces: A programmable microfluidic conveyor-belt concept is implemented by transporting drops across an inclined (7.5°) superhydrophobic surface. Under continuous air suction, drops remain pinned in place, while short positive pressure pulses (160-250 ms) trigger motion. By adjusting the pulse duration, the travel distance can be controlled, enabling discrete transport of one to three drops.

Directional drop transport on horizontal surfaces: Pressure pulses are combined with 2 Hz horizontal oscillations to induce directional drop transport. The drop remains pinned while the substrate moves in the desired direction and levitates when the substrate moves in the opposite direction. During levitation the drop remains nearly stationary in space while the substrate slides beneath it. Once the substrate reaches its extreme position, the drop re-pins at a forward-shifted location, resulting in directional movement without relying on surface asymmetry or gravity. By adjusting the oscillation phase, bidirectional transport is demonstrated for drops of 40, 60, and 80 µL.

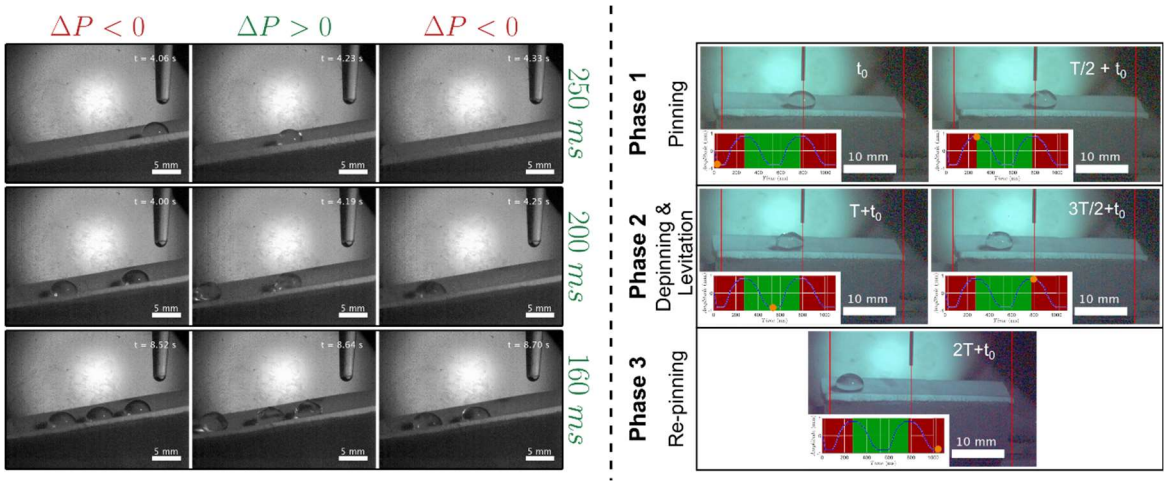


Figure 1. *(Left panel): Stepwise drop transport on an inclined superhydrophobic porous substrate. A constant negative pressure difference immobilizes 40 µL drops, while short-duration positive pressure pulses trigger motion. The travel distance depends on pulse duration, allowing up to three drops to remain spatially separated at 160 ms. (Right panel): Directional drop motion on a horizontal substrate, achieved by combining pressure pulses with synchronized substrate oscillations. Time-lapse images show one full transport cycle of a 60 µL water drop.*

Conclusions

In summary, we present a simple method for programmable drop manipulation on superhydrophobic porous surfaces through air pressure modulation. By relying solely on controlled air injection and suction, implemented with an Arduino based pneumatic setup and a commercially available porous PTFE sheet, we achieve reversible mobility switching. In this way, we decouple drop mobility control from sophisticated lithography or electrowetting stacks and avoid complex surface patterning or chemical functionalization.

This approach enables low cost pneumatic open-surface microfluidics with remarkable simplicity. Two programmable drop manipulation schemes, stepwise transport and directional motion, are demonstrated, highlighting the versatility of the method. By combining accessible fabrication with active wetting control, this work contributes to the development of programmable open-surface fluidic modules for lab-on-chip applications.

References

1. Malinowski, R., Parkin, I. P., Volpe, G., 2020. Advances towards programmable droplet transport on solid surfaces and its applications. *Chem. Soc. Rev.*, 49, 7879-7892.
2. Yang, C., Zeng, Q., Huang, J., Guo, Z., 2022. Droplet manipulation on superhydrophobic surfaces based on external stimulation: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 306, 102724.
3. Markodimitrakis, I. E., Sourais, A. G., Papathanasiou, A. G., 2026. Reversible Mobility Switching and Programmable Liquid Drop Transport on Air-Permeable Superhydrophobic Surfaces. ACS Applied Materials & Interfaces (submitted for publication).

3D Printed Flexible Electrodes based on High Density Polyethylene/ Graphene Nanoplatelets for Sensing Applications

S. Matsalis[1,2], S. Maroudas[1], G. Paterakis[1,2], N. Koutroumanis[3], C. Galiotis[1,2]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, 26504, Patras, Greece

[2]Institute for Chemical Engineering Sciences, Foundation for Research and Technology Hellas, Platani, 26504, Patras, Greece

[3]Application Driven Research & Innovative Engineering (ADRINE), Patras Science Park, Stadiou Street, Platani, Patras, 26504 Greece

Corresponding author email: matsalis@chemeng.upatras.gr

keywords: *Composites, 3D printing, Metal Organic Frameworks, Graphene Oxide, Sensors.*

Introduction

Humidity and gas sensors are a vital part of our daily life, being widely implemented in environmental monitoring, industrial processes, and household systems. Fast and accurate detection of humidity levels and harmful gases provides essential information for maintaining safe and comfortable conditions and preventing detrimental health and environmental effects [1]. Therefore, the development of reliable and versatile sensing devices has become an important research direction.

In recent years, a technique that has gained a lot of attention is the additive manufacturing (AM), and particularly 3D printing via the Fused Deposition Modeling (FDM) approach, for the production of electrochemical sensing systems. This technique offers several benefits compared to conventional manufacturing methods, including low production cost, the use of recyclable thermoplastics, and the ability to fabricate complex and customized architectures [2].

For this reason, high density polyethylene (HDPE) was mixed with graphene nanoplatelets (GNPs) to fabricate conductive composite electrodes. Different GNPs lateral sizes were investigated in order to study their effect on the mechanical and electrical properties of the composites. The optimal composite concentration was selected for the fabrication of the 3D printed interdigitated electrodes (IDEs). Subsequently, Graphene Oxide (GO) and metal organic frameworks (MOF) based on iron (Fe) and terephthalic acid (BDC) were synthesized and deposited as sensing layers providing excellent humidity and gas sensing capabilities.

Materials and methods

For the fabrication of the composite electrodes, GNPs were used as filler within a HDPE matrix. According to the manufacturer, the initial lateral size of GNPs was approximately 20 μm. In order to modify the lateral size, the GNPs underwent either shear mixing at 6000 rpm or tip sonication for 2 h. The HDPE/ GNPs composites were premixed using a hot press, pelletized and then introduced in a single screw extruder to produce composite filaments. The filament was then inserted in the FDM 3D printer, and the composite electrode was printed over a neat HDPE substrate. As humidity sensor GO was synthesized following a modified Hummer's method, while for gas sensing MOF based on the Fe and BDC were synthesized in an autoclave reactor, and coatings were applied over the 3D printed electrodes.

Results and discussion

Initially, the mechanical properties of the composite HDPE/ GNPs were evaluated through tensile testing. Figure 1 (i) presents the stress strain curves of the HDPE composites for the different GNPs concentration.

The incorporation of GNPs significantly increased the stiffness of the material, as it is evident by the increase of the slope in the elastic region, and the stress at yield of the composite. However, the elongation at break was reduced, indicating that the material is more brittle.

Figure 1 (ii) shows the electrical conductivity of the composites for the different GNPs flake sizes. As the GNPs concentration increases, the conductivity of the composite increases as well. The percolation threshold was observed at 30wt% GNPs where the sheet resistance reached the MΩ/sq range. Furthermore, the treated GNPs with reduced lateral size have overall lower sheet resistance, which can be attributed to the improved dispersion and the enhanced ability of the smaller flakes to form conductive networks within the HDPE.

Finally, Figure 1 (iii) presents the humidity sensing performance of the 3D printed electrode coated with Polyvinyl Alcohol (PVA) and GO. The PVA/ GO sensing layer exhibited excellent sensitivity across the entire range of relative humidity (RH) with a sensitivity of 300 pF/%RH, producing distinct values of capacitance for the different RH levels [3]. Additionally, the MOF coatings based on Fe-BDC applied over the 3D printed electrodes demonstrated promising sensing behavior towards various gas analytes, highlighting the potential of the developed 3D printed electrodes for multifunctional sensing applications.

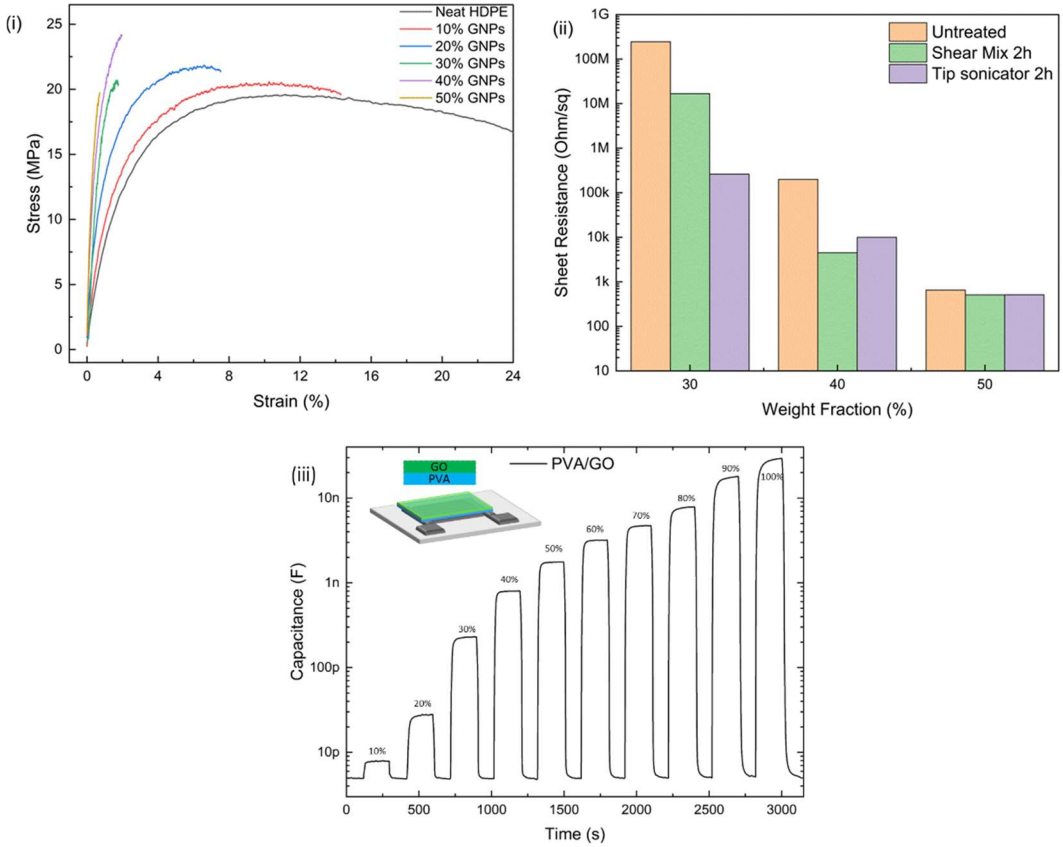


Figure 1. (i) Tensile stress-strain curves of HDPE/ GNPs composites for different nanofiller concentrations, (ii) sheet resistance of the HDPE/ GNPs composites for different GNPs concentrations and flake sizes and (iii) humidity sensing performance of 3D printed electrode coated with PVA/GO.

Conclusions

The effect of GNPs nanofiller on both mechanical and electrical properties of HDPE composites was examined. The GNPs greatly improved the modulus and the stress at yield of the material, while increasing

the electrical conductivity. The 40wt% GNPs with reduced lateral size was selected and 3D printed electrodes were produced through FDM approach. Finally, PVA/GO coatings exhibited excellent humidity sensing performance with high sensitivity across the entire RH range, while the MOFs showed sensitivity towards specific gas analytes.

Acknowledgements: The authors would like to acknowledge the funding from 2D ENHANCED: “Lightweight composites with 2D-material enhancement for plastic, construction and aerospace industries”.

References

[1] H. Faharani et al, Sensors, 14(5), 7881-7939 (2014)

[2] M. S. Carvalho et al, Electrochimica Acta, (2024), 506, 144995

[3] S. Matsalis et al, Sensors International, Volume 5, 2024, 100272

Adjuvanted PLGA Nanocarriers for the Effective Delivery of *Leishmania* Antigens

E. Tsanaktsidou, M. Margaroni[3], O. Kammona[1], E.Karagouni[3], C. Kiparissides[1,2]

[1]Chemical Process & Energy Resources Institute, CERTH, Thessaloniki, Greece

[2]Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

[3]Immunology of Infection Laboratory, Hellenic Pasteur Institute, Athens, Greece

Corresponding author email: kammona@certh.gr

keywords: *Vaccination; PLGA NPs; Soluble Leishmania Antigen; Multiepitope chimeric protein; MPLA.*

Leishmaniasis is a vector-borne disease caused by an intracellular parasite of the genus *Leishmania* with different clinical manifestations that affect millions of people worldwide. Since the available chemotherapeutic agents are not satisfactory, vaccination emerges as the most promising strategy for confronting the disease. The development of an effective vaccine strongly depends on the selection of the appropriate antigen and also the right adjuvant and/or delivery vehicle. Poly(lactide-co-glycolide) nanoparticles (PLGA NPs), approved by FDA and EMA as drug carriers, represent a promising approach for vaccine delivery due to their biocompatibility/biodegradability, sustained antigen release, co-encapsulation of adjuvants and ability to be taken up by phagocytes and activate immune responses.

In the present study, *Leishmania* infantum antigens such as SLA (i.e., soluble *Leishmania* antigen) and LeishChim (i.e., a multi-epitope chimeric protein constructed via fusion of selected epitopes of five parasite proteins) were successfully encapsulated in PLGA NPs adjuvanted with monophosphoryl lipid A (MPLA) a TLR4 ligand. The PLGA NPs were prepared via the double emulsion method. A water-in-oil (w/o) emulsion was initially formed by adding the aqueous antigen solution to a chloroform solution of PLGA. A double emulsion (w/o/w) was subsequently formed by the addition of the w/o emulsion to an aqueous PVA solution.

Following solvent evaporation, the NPs were collected, purified by means of successive centrifugation cycles and subsequently lyophilized. The NPs were characterized with respect to average particle size, particle size distribution, zeta potential, antigen/adjuvant loading and release as well as storage stability. They were found to have an average diameter between 270-345 nm and zeta potential values between -35 and -27 mV, and to exhibit sustained antigen/MPLA release and stability for four weeks in PBS at 4°C. The adjuvanted PLGA NPs containing the *Leishmania* antigens were found to induce antigen-specific humoral and cellular immune responses following subcutaneous administration to BALB/c mice. The protective efficacy of the PLGA-SLA-MPLA NPs was also evaluated against challenge with *L. infantum* parasites in BALB/c mice. Vaccination with these PLGA nanoformulations was found to provide significant protection against parasite infection in vaccinated mice. Subsequent assessment of the vaccine in 5 dogs (pilot study) revealed its safety and immunogenicity and opened the door for a clinical trial studying the efficacy of the vaccine regarding the prevention & treatment of *L. infantum* infection in a large number of dogs. Further translational research on the proposed vaccine formulation may contribute to the development of an experimental vaccine for confronting different clinical forms of leishmaniasis.

Acknowledgements: This research has been co-financed by the European Regional Development Fund of the European Union and Greek national funds through the Operational Program Competitiveness, Entrepreneurship and Innovation, under the call RESEARCH—CREATE—INNOVATE (project code: T1EDK-03902). Funding has been also received by the Project StopLeish (Avances en el desarrollo de una vacuna e inmunoterapia en la infección canina por *L. infantum*).

References

1. Margaroni, et al., 2017. Vaccination with poly(D,L-lactide-co-glycolide) nanoparticles loaded with soluble Leishmania antigens and modified with a TNFα-mimicking peptide or monophosphoryl lipid A confers protection against experimental visceral leishmaniasis. *Int. J. Nanomed.,* 12, 6169-6183, https://doi.org/10.2147/IJN.S141069

2. Margaroni, et al., 2023. Immunoinformatics Approach to Design a Multi-Epitope Nanovaccine against Leishmania Parasite: Elicitation of Cellular Immune Responses. *Vaccines*, 11, 304, https://doi.org/10.3390/vaccines11020304

3. Margaroni, et al., 2016. PLGA nanoparticles modified with a TNFa mimicking peptide, soluble Leishmania antigens and MPLA induce T cell priming in vitro via dendritic cell functional differentiation. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 105, 18-31, https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2016.05.018

4. Kammona and Tsanaktsidou, 2021, Nanotechnology-aided diagnosis, treatment and prevention of leishmaniasis, Int. J. Pharm. 605, 120761, https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120761

Scalable microfluidic production of drug-loaded microparticles: Controlled synthesis, characterisation, and CFD-assisted design

A. Tsitouridou[1], M. Parhizkar[2], C.-Y. Wu[1], T.Chen[1] and D. Tsaoulidis[1]

[1]School of Chemistry & Chemical Engineering, University of Surrey, Guildford GU27XH, UK

[2]School of Pharmacy, University College London, WC1E 6BT, London, UK

Corresponding author email: d.tsaoulidis@surrey.ac.uk

keywords: *PLGA microparticles; Drug delivery systems; Microfluidics; CFD simulations.*

In recent years, novel strategies have been developed to provide efficient drug delivery, with enhanced bioavailability, and optimized therapeutic impact. Amongst them, the use of microparticles (1-1000 μm) as multi-drug carriers has considerably progressed, due to their remarkable benefits, including enhanced biocompatibility, uniform encapsulation, and controlled and sustained drug release (Vargason et al., 2021). However, their commercialization faces major challenges. Their fabrication heavily relies on conventional small-scale batch methods, which suffer from insufficient mixing, lack of quality control, low reproducibility, and insufficient throughput.

Microfluidics represents a promising solution to these challenges, offering outstanding advantages. Microfluidic systems are mainly characterized by controllability, flexibility, and portability, whilst they reduce manufacturing time, and increase efficiency (Tomeh M.A. et al. 2020). Adjusting operating parameters and geometric features allows for precise control over the synthesis process. This is particularly beneficial for the production of drug-delivery systems, which require customized and controllable properties to increase therapeutic efficiency.

In this work, droplet-based microfluidic devices (flow-focusing) are used to synthesize Poly(lactic-co-glycolic-acid) (PLGA) microparticles for drug (i.e, Levosimendan) delivery. The system was optimized to accurately control the final particle size, uniformity, drug-loading efficiency, and drug-release profile by manipulating operating parameters (i.e., flow rate ratio of the two phases, surfactant and polymer concentration). The process was performed at two distinct scales (30 & 100 μm ID) to assess the system's scalability. Flow pattern characteristics (e.g., droplet size) were captured using high-speed imaging, whilst Scanning Electron Microscopy (SEM) and UV-vis spectrometry were applied to characterise microparticle morphology and evaluate drug release profiles. Computational Fluid Dynamics (CFD) simulations were performed to reveal complex flow patterns (i.e., internal circulations) and predict droplet formation dynamics.

Controllable synthesis of microparticles (1-25 μm) was achieved with high uniformity (PDI ~0.3) and an average encapsulation efficiency of ~48%. Droplet sizes ranged from 5.6 to 110 μm. The flow rate ratio was identified as the dominant factor influencing droplet and particle sizes (Figure 1A), with increased ratios leading to smaller droplets due to enhanced shear forces and supersaturation. This trend also correlated with faster drug release (Figure 1B), attributed to the higher surface area-to-volume ratio of smaller particles. Scaling down to a 30 μm channel yielded a threefold reduction in droplet and particle size (Figure 1C), enhancing mass transfer but slightly limiting throughput. Nevertheless, particle productivity in the 30 μm device remained nearly constant, with an average production rate of 9.4×10-4 g/h. CFD simulations were in good agreement with experimental results (10% max deviation) and were successfully implemented to analyse the particle formation process and predict droplet formation (Figure 1D).

This study demonstrates how tuning operating conditions enables precise control over particle features and drug release profiles. CFD-assisted design supports the optimization and scalability of these systems, paving the way toward industrial translation.

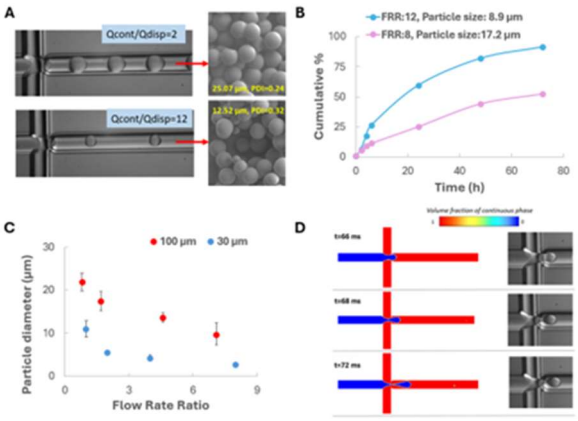


Figure 1. *Mass and energy flows of biosolids microsieving-gasification pilot plant.*

References

Vargason et al., (2021) Nat Biomed Eng 5, 951–967

Tomeh M.A. et al. (2020) Mol. Pharmaceutics; 17: p. 4421-4434

Investigating Polyethylene Crystallization under Quiescent and Stretching Conditions: A Computational Analysis of Crystallite Shape and Orientation

F. Venetsanos[1], S. D. Anogiannakis[1] and D. N. Theodorou[1,2]

[1]School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

[2]Academy of Athens, Athens, Greece

Corresponding author email: doros@central.ntua.gr

keywords: *polyethylene crystallization; atomistic simulations; Molecular Dynamics; stretch-induced crystallization; recyclable packaging materials.*

Introduction

One of the most remarkable properties of crystallizable polymers is their ability to form complex semi-crystalline morphologies, which are responsible for their excellent barrier and very good mechanical properties. Both are essential in one of the most widespread materials applications in the modern world, plastic packaging, where Polyethylene (PE) is the undisputed champion. These morphologies are sensitive to various processing and material-dependent factors such as the temperature, the flow type and strain rate, the molecular architecture and the size distribution of polymer chains; their prediction is challenging. Atomistic simulations can offer unique insight into the mechanisms that govern polymer crystallization, elucidating aspects of nucleation and growth under different processing conditions.

Materials and methods

In this work, starting from Monte Carlo equilibrated entangled linear polyethylene melts of a uniform molecular weight distribution, we perform isothermal molecular dynamics simulations of crystallization under two different protocols, i.e., under (a) quiescent and (b) stretching conditions. Under quiescent conditions of temperature T = 340 K and pressure p = 1 atm, each specimen is left to relax in the NpT ensemble for several hundreds of nanoseconds, the total time depending on how fast nucleation occurs. For stretching we apply an external uniaxial flow field to our cooled, initially amorphous structures, performing isothermal MD simulations under constant temperature, T = 340 K, and constant strain rate $\dot{\varepsilon}$ = 10^7 s^{-1}, in the x-direction, with the y and z directions exposed to an ambient pressure of p = 1 atm.

Results and discussion

Comparing between the two abovementioned protocols, we quantify, using home-made algorithms, how the presence of a flow field affects the emerging semi-crystalline morphology. We calculate the evolution of the degree of crystallinity over time (Figure 1), immediately highlighting the effect of flow on the magnitude and scatter of the induction times, determining their stochastic, log-normal distribution. Via a mean first-passage time analysis, we calculate how important crystallization parameters, namely the critical nucleus size, the nucleation and growth rates, change between the two different crystallization scenarios. Flow accelerates both nucleation and growth, resulting in a second, faster growth rate, attributed to the merging of crystalline clusters. We establish a methodology for quantifying the shape and orientation of the emerging crystallites and of their constituent segments through a radius of gyration tensor and **Q**-tensor analysis and highlight differences in their evolution between the two different crystallization protocols. Crystallites created under stretching are strongly oriented along the drawing direction, merging and ultimately adopting a more cylindrical symmetry indicative of a micro-shish morphology, as opposed to the quasi-spherical clusters generated under quiescent conditions, whose orientation is random (Figure 2). We quantify–via the eigenvalues of the diagonalized radius of gyration tensor–the growth rate along the principal axes of the crystallites (Figure 2), as well as their volumetric growth rate. Finally, we investigate our

quiescent specimens at long times, presenting evidence of morphological features such as bridging between different crystallites and curving of the lamellar planes.

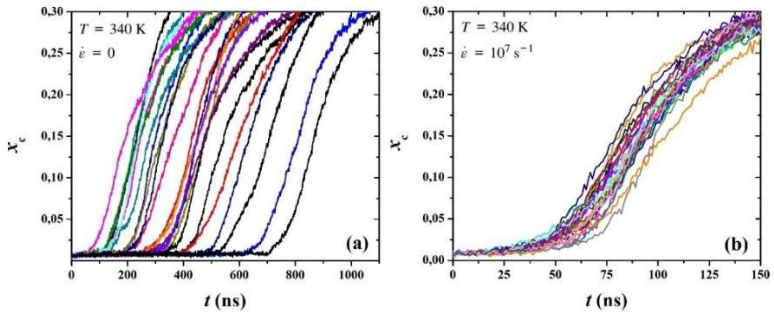


Figure 1. *Degree of crystallinity, x_c, as a function of time, for all PE systems, under (a) quiescent and (b) stretching conditions.*

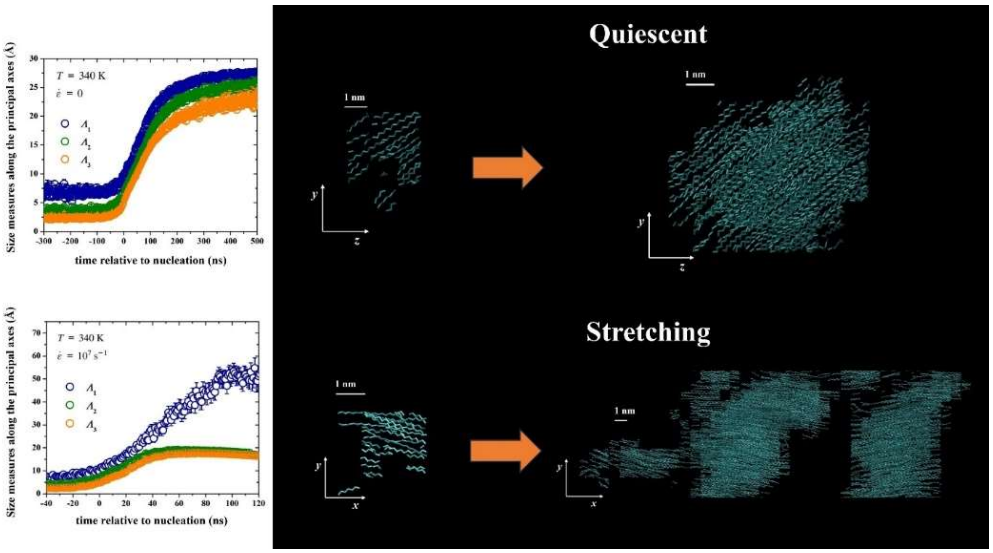


Figure 2. *Size measures of the largest crystal nucleus as functions of time, accompanied by 3D visualizations of the evolution of crystalline morphology, under quiescent and stretching conditions.*

Conclusions

We illuminate the strong impact of a flow field on linear PE nucleation and growth, quantifying how it accelerates the emergence of the crystalline phase and how it radically alters the crystallite morphology, as well as the stages of nucleation and growth. The stretched specimens evolve into fractal-like networks of clusters, strongly oriented along the pulling direction and indicative of a micro-shish morphology, as opposed to the more compact, randomly oriented quasi-spherical clusters formed under quiescent conditions. The data obtained allow us to shed additional light on the mechanisms which govern polymer crystallization.

Acknowledgements: This work was supported by computational time granted by the National Infrastructures for Research and Technology S.A. (GRNET S.A.) on the National HPC facility-ARIS-under project IDs pr015005_thin and pr017005_thin. The research work of Mr. Fotis Venetsanos was supported by

the Hellenic Foundation for Research and Innovation (HFRI) under the 4th Call for HFRI PhD Fellowships (Fellowship Number: 10646).

References

Anogiannakis, S. D., Venetsanos F. and Theodorou, D. N., 2024. Simulating Stretch-Induced Crystallization of Polyethylene Films: Strain Rate and Temperature Effect on the Kinetics and Morphology, *Macromolecules*, 57, 7331–7346.

Venetsanos, F., Anogiannakis, S. D. and Theodorou, D. N. 2025. A Computational Analysis of Crystallite Shape under Quiescent and Stretch-Induced Polyethylene Crystallization, *Macromolecules*, 58, 12448–12465.

Structure, Thermomechanical and Antibacterial Performance of Graphene Oxide/PLLA Nanocomposites Prepared by Twin-Screw Extrusion

I.-G. Athanasoulia[1], N. Todorova[2], T. Giannakopoulou[2], C. Trapalis[2]

and P. A. Tarantili[1]

[1]Polymer Technology Lab., School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece

[2]Institute for Nanoscience and Nanotechnology, National Center for Scientific Research 'Demokritos', Athens, Greece

Corresponding author email: joanna.athanasoulia@gmail.com

keywords: *PLLA; graphene oxide; thermo-mechanical properties; antibacterial behaviour.*

Introduction

Poly(L-lactic acid) (PLLA) is a widely used biocompatible and biodegradable aliphatic polyester in controlled drug delivery systems, screws, pins, plates and tissue-engineering (composite) scaffolds for small bone fracture reconstruction and non-load bearing fixation[1]. Graphene oxide (GO), an oxidized derivative of graphite enriched with oxygen-containing functional groups[2,3], exhibits a uniquely versatile defect bearing high surface area, exceptional water dispersibility, mechanical reinforcement capability, and intrinsic antibacterial activity (mechanically or photothermal heating), making it a bioactive nanofiller for biomedical polymer systems. In this work, GO/PLLA nanocomposites were fabricated via melt twin-screw extrusion to achieve solvent-free dispersion, and their structural characteristics, thermomechanical performance, and antibacterial behavior (with and without UV irradiation)[4] were investigated.

Materials and methods

Materials: PLLA (Ingeo 4032D, NatureWorks, USA; L/D ratio 98:2) was used as the polymer matrix. GO was prepared from natural graphite (100 mesh, Alfa Aesar) via a modified Hummers method[5].

Preparation of GO/PLLA Nanocomposites: Nanocomposites containing 0.1–0.8 wt% GO were fabricated by melt blending in a co-rotating twin-screw extruder (L/D = 25, D = 16 mm) at 30 rpm. The barrel temperature profile was 180–195 °C for neat PLLA and 185–190 °C for the composites. Prior to processing, PLLA pellets were cryogenically ground (0.05–0.6 mm), GO was micronized, and both components were vacuum-dried at 80 °C for 4 h before dry mixing and extrusion[2].

Structural/Thermal/Mechanical Characterization

X-ray diffraction (XRD) was performed (Cu Kα, λ = 1.5418 Å) over 2θ = 5°–40°. Raman spectra were recorded using a 532 nm laser in the range 700–2000 cm^{-1}. FTIR-ATR spectra (650–3100 cm^{-1}, 4 cm^{-1} resolution) were obtained to probe functional groups and GO–PLLA interactions. Differential scanning calorimetry (DSC) was conducted at a heating rate of 10 $^{o}Cmin^{-1}$ under nitrogen. The degree of crystallinity (X_c) was calculated from melting and cold-crystallization enthalpies using ΔH°_m = 93.1 J g^{-1} for 100% crystalline PLLA. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed from 25 to 600 °C at 10 °C min^{-1} under nitrogen. Tensile testing properties were measured using an Instron 4466 according to ASTM D638 at 10 mm min^{-1}. Dog-bone specimens from compression-moulded sheets were tested (n = 6) to determine tensile strength, Young's modulus, and elongation at break. Antibacterial Activity of PLLA and GO/PLLA nanocomposite films against *Escherichia coli* (Dh5α) was evaluated via viable cell counting [2,3,4]. Film samples (30 × 30 × 0.4 mm) were inoculated with bacterial suspension (~2 × 10^6 CFU mL^{-1}) (Figure 1(a,b)) and incubated in the dark or under UV/black-light exposure (Figure 1(c)). After incubation (4 and 24 h), bacteria were detached, serially diluted, plated on nutrient agar, and counted after 16 h at 37 °C.

Antibacterial efficiency was expressed as percent reduction relative to neat PLLA. All tests were performed in triplicate.

Results and discussion

The incorporation of 0.1 to 0.8 wt% graphene oxide (GO) into poly(L-lactic acid) (PLLA) represents an effective strategy for modulating the expression of the polymer's structural properties thus supporting the adjustment of its mechanical performance, and imparting antibacterial functionality. GO/PLLA nanocomposites containing 0.1–0.8 wt% GO were successfully fabricated via melt extrusion. Fourier-transform infrared spectroscopy confirmed the formation of intermolecular hydrogen bonding between GO and the PLLA matrix, indicating interfacial interactions. Differential scanning calorimetry revealed that GO acted as an heterogeneous nucleating agent, promoting PLLA crystallization and generating a pronounced crystallization exotherm during cooling. The presence of GO promoted PLLA's crystallization, evidenced by the emergence of a crystallization peak during cooling and the progressive decrease of cold-crystallization temperature with increasing GO content. Concurrently, the cold-crystallization temperature of the nanocomposites progressively decreased with increasing GO loading. Tensile testing along with TGA analysis showed that GO incorporation enhanced the tensile strength, Young's modulus and thermal stability of PLLA. Neat PLLA exhibited a slight reduction in bacterial population due to its inherent hydrophobicity (Figure 1(c)); however, the incorporation of GO generated an effective antibacterial surface that inhibited *E. coli* attachment and proliferation. The antibacterial efficacy increased with GO loading but diminished after prolonged dark exposure (Figure 1(c)). More importantly, GO retained its functional integrity after melt extrusion and compression moulding, enabling the nanocomposites to preserve antibacterial activity. The antibacterial effect was significantly more pronounced under simulated sunlight irradiation compared to dark conditions. Continuous UV irradiation (Figure 1(b)) further enhanced the antibacterial performance, particularly at higher GO contents, while UV pre-treatment (Figure 1(a)) did not adversely affect normal cell compatibility. The persistence of oxygen-containing functional groups after processing introduced beneficial surface reactivity for biomedical use. Notably, the nanocomposite containing 0.8 wt% GO demonstrated promising potential for biomedical applications, combining robust thermomechanical performance with effective inhibition of *Escherichia coli* adhesion and proliferation.

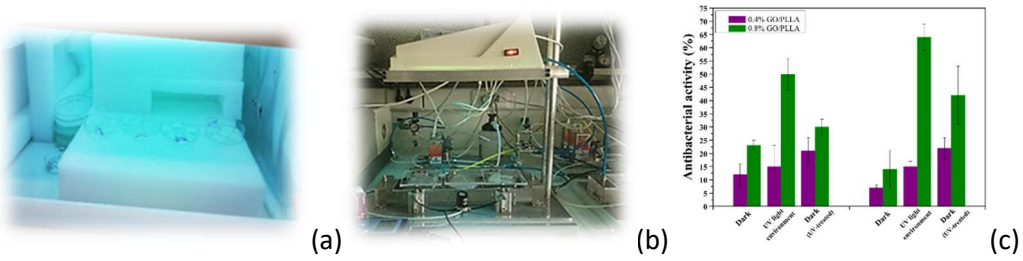


Figure 1. *(a,b) Application of ISO 27447:2019[4], (c) Comparative histogram of the antibacterial rate of 0.4 and 0.8% GO/PLLA nanocomposites, after 4 and 24h exposure in the examined conditions.*

Conclusions

In the present study, GO/PLLA nanocomposites were fabricated via twin-screw melt extrusion, and their thermomechanical properties together with antibacterial activity were systematically evaluated. FTIR analysis confirmed intermolecular hydrogen bonding between GO and PLLA, while XRD and DSC results demonstrated that GO altered the crystalline structure and acted as an efficient heterogeneous nucleating agent. Overall, the GO/PLLA nanocomposites demonstrated a synergistic combination of improved thermomechanical properties and tunable antibacterial behavior, highlighting their strong potential for implant surface modification and tissue engineering applications.

References

[1] Khouri, N. G., et al. 2024. Polylactic acid (PLA): Properties, synthesis, and biomedical applications – A review of the literature. *J. Molec. Struct.*, 1309, 138243.

[2] Athanasoulia, I.-G., et al. 2020. Study of thermomechanical, structural and antibacterial properties of PLLA reinforced with graphene oxide nanoparticles via melt mixing. *Polym. Internat.*,1–15.

[3] Veerapandian, M., et al. 2013. Surface activation of graphene oxide nanosheets by ultraviolet irradiation for highly efficient anti-bacterials. *Nanotechnology*, 24(39), 395706.

[4] ISO 27447:2019 — Test method for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic materials.

[5] Trapalis A., Todorova N., Giannakopoulou T., Boukos N., Speliotis T., Dimotikali D. et al. 2016. TiO_2/graphene composite photocatalysts for NOx removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide. *Appl. Catal. B*, 180, 637–647.

Ανάκτηση ανθρακονημάτων από σύνθετα υλικά μέσω σολβόλυσης ενισχυμένης με πλάσμα

Ε. Φαρσάρη, Δ. Μαρίνης και Ε. Αμανατίδης

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πλάσματος, University of Patras, Greece

Corresponding author email: efarsari@upatras.gr

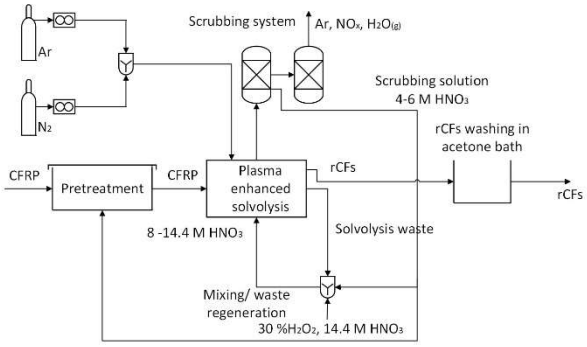
Keywords: *σολβόλυση ενισχυμένη με πλάσμα, ανάκτηση ανθρακονημάτων*

Εισαγωγή

Η ευρεία χρήση των ενισχυμένων με ανθρακονήματα πολυμερών (Carbon-Fiber Reinforced Polymers – CFRPs) την τελευταία τριακονταετία, έχει οδηγήσει στο μεγάλο πρόβλημα της διαχείρισης των υλικών που έχουν υπερβεί τον χρόνο ζωής τους. Οι συμβατικές μέθοδοι διαχείρισης των υλικών, όπως η υγειονομική ταφή και η αποτέφρωση αποτελούν μη βιώσιμες λύσεις καθώς αφ' ενός τα χημικά αδρανή CFRPs θα παραμείνουν αναλλοίωτα στο έδαφος για χιλιετίες και αφ' ετέρου εκλύονται μεγάλες ποσότητες CO_2 ενώ παράλληλα έχουμε σημαντική απώλεια πόρων. Για τη βέλτιστη διαχείριση των αποσυρόμενων υλικών έχουν προταθεί διαφορετικές τεχνικές ανακύκλωσης μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται μηχανικές, χημικές και θερμικές διεργασίες.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι δυνατότητες χρήσης της ενισχυμένης με πλάσμα σολβόλυσης σε διαλύματα HNO_3 για την ανάκτηση μεγάλου μήκους ανθρακονημάτων από σύνθετα υλικά. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η διάσπαση κυλινδρικών δοκιμίων CRFP με εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία δίνοντας έμφαση στην ανάκτηση συνεχών ινών μήκους ~100 m ελαχιστοποιώντας τον χρόνο επεξεργασίας και τους παραγόμενους ρύπους.

Πειραματικό μέρος



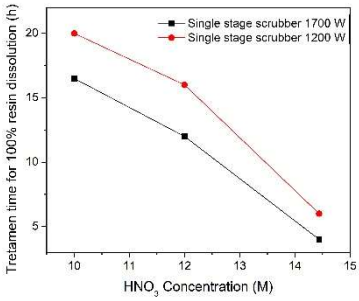
Σχήμα 9. Διάγραμμα Ροής

Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα ροής της διεργασίας. Τα σύνθετα αρχικά εμβαπτίζονται σε διάλυμα 4-6 M HNO_3 και στη συνέχεια υφίστανται επεξεργασία με πλάσμα Ar-N_2 εντός διαλύματος HNO_3 μέχρι την πλήρη αποδέσμευση των ινών από την πολυμερική μήτρα. Στη συνέχεια τα ανθρακονήματα συλλέγονται μηχανικά και εκπλένονται με ακετόνη. Τα αέρια που παράγονται διέρχονται από σύστημα πληντρίδων για τη δέσμευση των παραγόμενων NO_x. Το υγρό των πληντρίδων χρησιμοποιείται για την προκατεργασία των σύνθετων υλικών και για την παρασκευή του διαλύματος της σολβόλυσης. Το υγρό διάλυμα που παραμένει στον αντιδραστήρα αναγεννάται με προσθήκη H_2O_2 και αναμιγνύεται με φρέσκο διάλυμα HNO_3 ή με το υγρό των πληντρίδων και επαναχρησιμοποιείται σε επόμενους κύκλους σολβόλυσης. Αμέσως μετά τη διεργασία τα υλικά εξετάζονται ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και ανάλυσης ενεργειακής

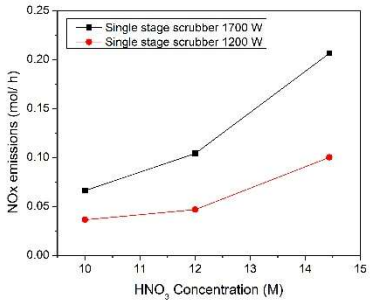
διασποράς με ακτίνες X (EDX) και ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες με δοκιμές μονής ίνας (ASTM C1557-14).

Αποτελέσματα

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται ενδεικτικά αποτελέσματα που αφορούν τόσο στην απόδοση της διεργασίας όσο και στις μηχανικές ιδιότητες των ανακτημένων ανθρακονημάτων. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται ο απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη διάσπαση της ρητίνης σύνθετων υλικών μάζας ~35 g συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύτη για δύο διαφορετικές τιμές ισχύος. Η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος οδηγεί σε ραγδαία μείωση του χρόνου που απαιτείται για την πλήρη διάλυση της ρητίνης και την ανάκτηση του συνόλου των ανθρακονημάτων του σύνθετου υλικού. Η αύξηση της ισχύος οδηγεί σε περαιτέρω μείωση του απαιτούμενου χρόνου και μάλιστα ο χρόνος ελαχιστοποιείται στις 4 h για διάλυμα 14.4 M HNO_3. Ωστόσο, η χρήση υψηλότερης ισχύος οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή αέριων ρύπων (Σχήμα 3).

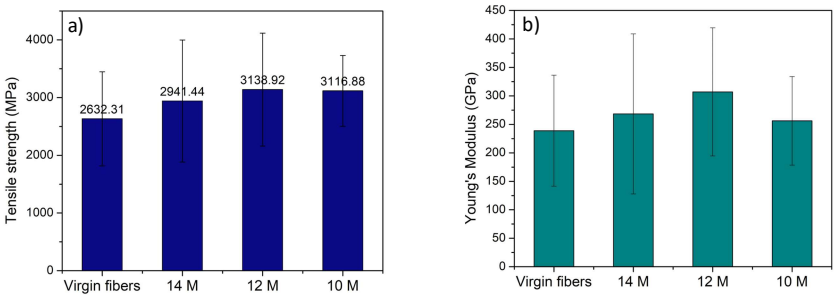


Σχήμα 10. Χρόνος που απαιτείται για την πλήρη διάλυση της ρητίνης συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύτη.



Σχήμα 11. Αέριοι ρύποι ανά ώρα λειτουργίας συναρτήσει της συγκέντρωσης

Δεδομένου ότι σε χαμηλότερη ισχύ περιορίζονται οι αέριοι ρύποι, υλικά που ανακτήθηκαν σε ισχύ 1200 W μελετήθηκαν ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η εφελκυστική αντοχή και το Μέτρο ελαστικότητας του Young των υλικών που ανακτήθηκαν σε διαφορετική συγκέντρωση. Όλα τα υλικά εμφανίζουν υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες από τις μητρικές ίνες υποδεικνύοντας ότι ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του διαλύτη, ανακτώνται υψηλής ποιότητας ανθρακονήματα.



Σχήμα 12. a) Εφελκυστική αντοχή και b) Μέτρο του Young ανθρακονημάτων ανακτημένων και μητρικών ανθρακονημάτων

Συμπεράσματα

Η χρήση της ενισχυμένης με πλάσμα σολβόλυσης για την ανάκτηση ανθρακονημάτων από σύνθετα υλικά αποτελεί μια υποσχόμενη λύση για την ανακύκλωση των σύνθετων υλικών καθώς επιτυγχάνει ταχεία ανάκτηση μεγάλου μήκους ανθρακονημάτων τα οποία εμφανίζουν υψηλές μηχανικές ιδιότητες. Με βάση τη μέχρι τώρα παραμετρική μελέτη της διεργασίας προκύπτει ότι η λειτουργία του συστήματος σε ισχύ

1200 W και συγκέντρωση 14.4 M HNO_3 δίνει τη δυνατότητα ανάκτησης υψηλής ποιότητας ανθρακονημάτων σε σχετικά μικρούς χρόνους (~6 h) με μειωμένη παραγωγή αέριων ρύπων.

Ευχαριστίες

Οι συγγράφεις θα ήθελαν να ευχαριστήσουν θερμά την κα Η. Τουρκαντώνη και τον καθ. Κ. Τσερπέ, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών και Αεροναυπηγών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών για τις μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών και την κα Θ. Τιριακίδου, B&T Composites για την παροχή των σύνθετων υλικών.

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της δράσης του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. «Χρηματοδότηση της Βασικής Έρευνας (Οριζόντια υποστήριξη όλων των Επιστημών)» του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU (Αριθμός Έργου ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. 15231).

Metal Doping Effects on Hydrogen Interaction with Lindqvist-Type Polyoxometalates

N. Papadopoulou[1], A. Towarnicky[2] and G. Mpourmpakis[1]
[1]Department of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

[2]Department of Chemical Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA, USA

Corresponding author email: ch21091@mail.ntua.gr

keywords: *Polyoxometalate; Lindqvist clusters; density functional theory; metal doping; nanocatalysis.*

Introduction

Polyoxometalates (POMs) are metal-oxo clusters with highly tunable electronic structures and redox properties, making them promising candidates for applications in catalysis, energy storage, and materials science.[1] Among them, Lindqvist-type clusters are particularly suitable for computational studies[2] because they provide a compact, well-defined framework for the systematic investigation of heterometal substitution. Understanding these effects is especially important for hydrogen atom transfer reactions, which play a key role in catalytic hydrogenation and energy conversion processes. In this work, we compute the Bond Dissociation Free Energies (BDFEs) of O–H bonds formed at the bridging oxygen atoms of the clusters, which have been reported to be the most reactive sites.[3],[4] BDFE is widely used as a descriptor of hydrogen interaction and has been shown to effectively describe electrocatalytic reduction processes.[2] By investigating how different dopants influence cluster substitution energetics, electronic structure, and O–H bond strength, this study provides insights that help guide the rational design of POM-based nanomaterials with improved catalytic efficiency and selectivity.

Materials and methods

BDFEs of O–H bonds were calculated for two Lindqvist POM systems with the general formulas $[W_{6-x}V_xO_{19}]^{-n}$ (x = 0, 1, 2; n = 2, 3, 4) and $[V_{6-y}W_yO_{13}[TRIOL^{NO_2}]_2]^{-m}$ (TRIOL = tris(hydroxymethyl)methane) (y = 0, 1, 2; m = 0, 1, 2). In all cases, tetramethylammonium (NMe_4^+) counterions were included explicitly to accurately capture the experimental systems. Density functional theory (DFT) calculations were employed using the Gaussian 16 program package.[4] The hybrid functional B3LYP was applied in combination with the LANL2DZ basis set.[4] Implicit solvation was included via the self-consistent reaction field (SCRF) approach, using acetonitrile as the solvent (SCRF = SMD, acetonitrile), reflecting typical experimental conditions. Geometry optimizations were performed without symmetry constraints to locate the lowest-energy structures.

The BDFE for individual O–H bonds were calculated according to:

$$\mathrm{BDFE(O-H)} = \mathrm{G_{PO\ _{0H}}} + \mathrm{G_{H_{atom}}} - \mathrm{G_{POM_{1H}}} \qquad \text{(Eqn. 1)}$$

where $\mathrm{G_{POM_{1H}}}$ and $\mathrm{G_{POM_{0H}}}$ correspond to the Gibbs free energies of the hydrogenated and non-hydrogenated clusters, respectively, and $\mathrm{G_{H_{atom}}}$ represents the free energy of a hydrogen atom, with all species implicitly solvated in acetonitrile.

Results and Discussion

The BDFE calculation procedure was applied to all POM bridging oxygens with unique connectivities, including V–O–V, W–O–W, and V–O–W linkages. The resulting BDFE values were then correlated with the computed atomic charges of the corresponding bridging oxygens in order to identify trends in hydrogen atom transfer reactivity.

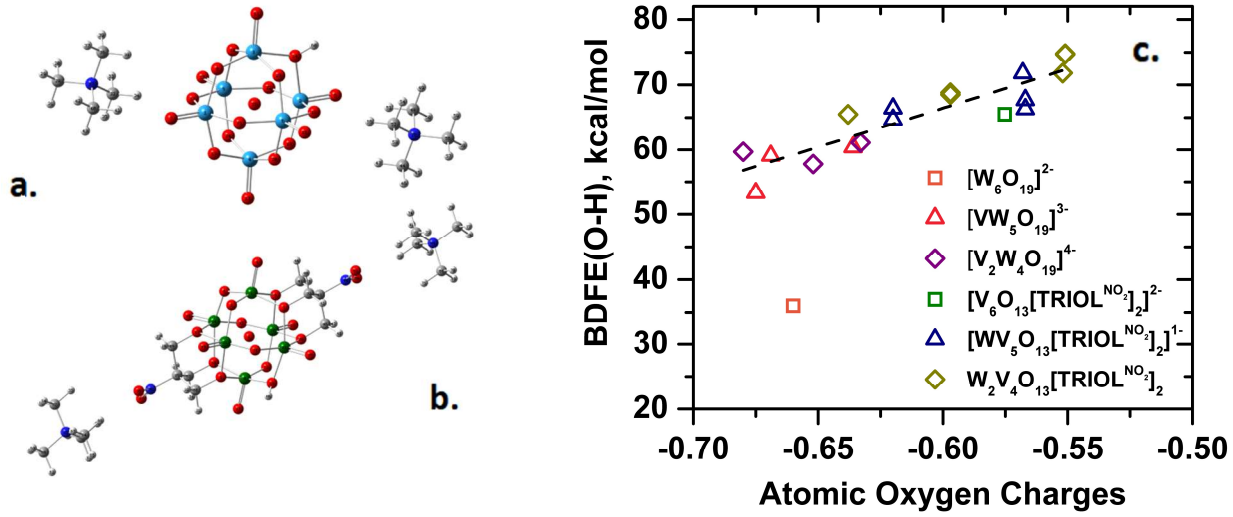


Figure 1. a. *Hydrogenated* $(NMe_4)_2[W_6O_{19}]$ ***b.*** *Hydrogenated* $(NMe_4)_2[V_6O_{13}[TRIOL^{NO_2}]_2]$ ***c.*** *Correlation between BDFEs and atomic charges of oxygen at different positions in the clusters. The dataset includes undoped, monodoped and didoped hexatungstate and hexavanadate systems. The* $W_6O_{19}^{2-}$ *cluster (red square), exhibits a BDFE of approximately 35 kcal mol*$^{-1}$*, deviating from the observed trend due to the absence of V atoms in the cluster. The dashed line serves as a guide to the eye.*

The calculated O–H bond dissociation free energies (BDFEs) of the studied polyoxometalate clusters exhibit a clear dependence on the connectivities of the bridging oxygen. Bridging oxygens between two vanadium atoms (V–O–V) consistently show the highest BDFEs, indicating stronger O–H bonds and higher resistance to homolytic cleavage. Mixed V–O–W bridges display intermediate BDFEs, whereas W–O–W bridges typically have the lowest values. These trends reflect the electronic environment of the bridging oxygens: vanadium centers increase the electron density at the oxygen, enhancing its basicity and stabilizing the O–H bond. Generally, doping the clusters with vanadium or tungsten modulates the charge distribution over bridging oxygens, selectively impacting BDFE values according to the local coordination environment. As the degree of doping increases, V–O–V and V–O–W bridges show significant changes in BDFE. Something notable is that the undoped $W_6O_{19}^{2-}$ cluster exhibits a relatively low BDFE of approximately 35 kcal mol^{-1} and does not follow the general trend described above (Fig. 1). This observation suggests that additional structural and electronic factors (i.e. electron affinity), beyond surface charge considerations, play a role in determining the O–H bond strength in hexatungstate clusters.

Conclusions

Metal doping modulates hydrogen atom transfer energetics of Lindqvist-type polyoxometalates, with vanadium-rich oxygen bridge sites exhibiting the highest electron density and accompanying strongest O–H bonds. These results provide a clear framework for tuning $V_xW_y^{-n}$ cluster reactivity and designing effective POM-based nanocatalysts.

References

[1] Hsu, C.-Y., Kumar, A., Kanjariya, P., Rajiv, A., Kashyap, A., Albert, H.M., Pokhriyal, S., Dehghanipour, M., 2025. Polyoxometalates as multifunctional electrolyte and electrode materials: Innovations in supercapacitors, sensors, and batteries. *J. Alloys Compd.*, 1022, 179736.
[2] Allada, G., Matsa, P.K., Gogoi, K., Chakraborty, S., 2026. Regulating electronic functionality in Lindqvist polyoxometalates: A molecular approach to tunable metal oxides. *Chem. Mater.*

[3] Proe, K.R., Towarnicky, A., Fertig, A., Lu, Z., Mpourmpakis, G., Matson, E.M., 2024. Impact of surface ligand identity and density on the thermodynamics of H atom uptake at polyoxovanadate-alkoxide surfaces. *Inorg. Chem.*, 63, 7206–7217.
[4] Towarnicky, A., Lu, Z., Matson, E.M., Mpourmpakis, G., 2025. Morphology effects on free energies of proton-coupled electron transfer in polyoxotungstates. *Inorg. Chem.*, 64, 23834–23845.
[5] Papadopoulou, M., Towarnicky, A., Mpourmpakis, G., *Manuscript in preparation.*

Βιώσιμα Σύνθετα Πολυλειτουργικά Υλικά Πράσινης Εποξειδικής Ρητίνης/SiO_2: Διηλεκτρική και Θερμομηχανική Απόδοση

Α. Χ. Πατσίδης[1,2]*, Κ. Α. Τασιά[2], Ε. Πλης[2] , Ν. Μπουρόπουλος[2] και Γ. Χ. Ψαρράς[2]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα

[2]Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα

Corresponding author email: patsidis@upatras.gr

Λέξεις κλειδιά: *Βιώσιμα Σύνθετα; Πράσινη Εποξειδική Ρητίνη; Νανοσωματίδια SiO_2; Αποθήκευση/ Ανάκτηση Ενέργειας; Πολυλειτουργική Συμπεριφορά.*

Εισαγωγή

Η ανάπτυξη βιώσιμων σύνθετων πολυμερικών υλικών αποτελεί σημαντική πρόκληση της σύγχρονης επιστήμης και τεχνικής των υλικών, λόγω της αυξανόμενης ανάγκης για μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Στο πλαίσιο αυτό, οι πράσινες εποξειδικές ρητίνες, που προέρχονται από βιογενείς πηγές, αποτελούν ελπιδοφόρες εναλλακτικές των συμβατικών πετροχημικών πολυμερών, διατηρώντας παράλληλα υψηλή μηχανική αντοχή και θερμική σταθερότητα. Για την περαιτέρω βελτίωση των λειτουργικών τους ιδιοτήτων, ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανάπτυξη νανοσύνθετων συστημάτων μέσω της ενσωμάτωσης ανόργανων νανοσωματιδίων. Ειδικότερα, η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τη μηχανική αντοχή, τη θερμική σταθερότητα και τη διηλεκτρική συμπεριφορά της πολυμερικής μήτρας, λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας και των ισχυρών διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ οργανικής και ανόργανης φάσης. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ενδιαφέρον για προηγμένες εφαρμογές σε τομείς όπως η μικροηλεκτρονική, τα ηλεκτρομονωτικά υλικά, οι προστατευτικές επικαλύψεις, τα δομικά σύνθετα υψηλής απόδοσης, καθώς και σε τεχνολογίες αποθήκευσης/ανάκτησης ενέργειας, όπου οι βελτιωμένες διηλεκτρικές ιδιότητες μπορούν να συμβάλουν στην ανάπτυξη αποδοτικών συστημάτων. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην παρασκευή και τον χαρακτηρισμό βιώσιμων νανοσύνθετων υλικών πράσινης εποξειδικής ρητίνης/SiO_2, με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης της ανόργανης φάσης στις θερμομηχανικές και διηλεκτρικές ιδιότητες του συστήματος, καθώς και στην αξιολόγηση της δυναμικής τους για εφαρμογές αποθήκευσης/ανάκτησης ενέργειας.

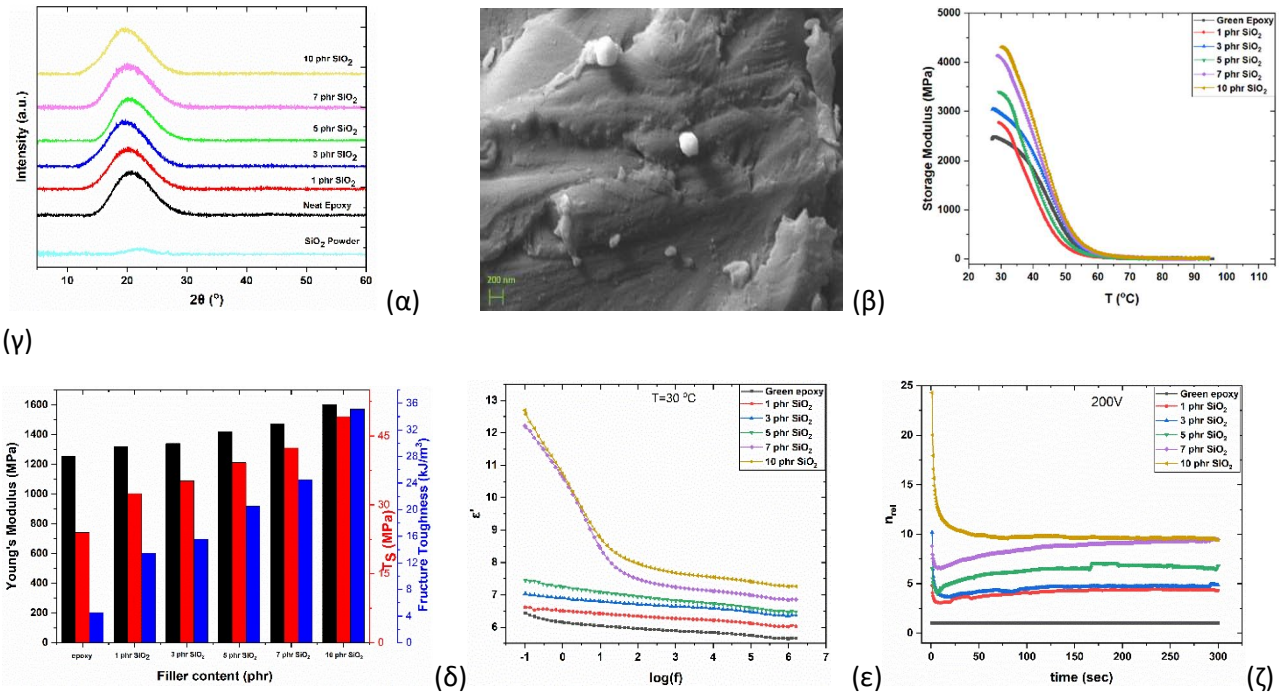
Υλικά και Μέθοδοι

Ως πολυμερική μήτρα χρησιμοποιήθηκε πράσινη εποξειδική ρητίνη υψηλής βιολογικής προέλευσης της εταιρείας Entropy Resins με την ονομασία «ONE Epoxy Resin (High bio-based laminating epoxy)», ενώ ως σκληρυντής χρησιμοποιήθηκε το σύστημα «ONS (Slow Hardener)». Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) συντέθηκαν μέσω της μεθόδου sol–gel, χρησιμοποιώντας τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS) ως πρόδρομη ένωση και νιτρικό οξύ ως καταλύτη. Η συνθετική διαδικασία περιλάμβανε στάδια υδρόλυσης και συμπύκνωσης υπό ελεγχόμενες συνθήκες, ακολουθούμενα από σχηματισμό πηκτώματος (gelation), ξήρανση και τελική θερμική κατεργασία στους 700 °C για τον σχηματισμό της πυριτίας. Τα παραγόμενα νανοσωματίδια ενσωματώθηκαν στη μήτρα της εποξειδικής ρητίνης για την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών σε διάφορες περιεκτικότητες. Ο δομικός χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων πραγματοποιήθηκε μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD) (Bruker AXS D8 Advance). Η μορφολογία των δειγμάτων και η ποιότητα διασποράς των νανοσωματιδίων στη μήτρα εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) (Carl Zeiss EVO MA 10). Οι θερμομηχανικές ιδιότητες διερευνήθηκαν μέσω δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) σε διάταξη κάμψης τριών σημείων (TA Instruments Q800). Οι στατικές μηχανικές ιδιότητες προσδιορίστηκαν μέσω δοκιμών εφελκυσμού (Instron 5582). Οι διηλεκτρικές ιδιότητες διερευνήθηκαν μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέος φάσματος (BDS) με σύστημα Novocontrol Technologies

(Alpha-N Analyzer, Phecos, BDS 1200). Η ικανότητα αποθήκευσης/ανάκτησης ηλεκτρικής ενέργειας αξιολογήθηκε μέσω μετρήσεων των χρονικά εξαρτώμενων DC ρευμάτων φόρτισης/εκφόρτισης (Agilent 4339B).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η δομική ανάλυση μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD) έδειξε ότι τα νανοσωματίδια SiO_2 που συνετέθηκαν παρουσιάζουν κυρίως άμορφη δομή. Η μορφολογική διερεύνηση μέσω (SEM) επιβεβαίωσε την καλή διασπορά των νανοεγκλεισμάτων στη μήτρα και την αποφυγή μεγάλων συσσωματωμάτων. Η εξέτεση της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς έδειξε συστηματική αύξηση του μέτρου αποθήκευσης (Ε') με την περιεκτικότητα σε SiO_2, γεγονός που υποδηλώνει αποτελεσματική ενίσχυση της εποξειδικής μήτρας λόγω καλής διασποράς των νανοσωματιδίων και ισχυρών διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων. Τα αποτελέσματα των στατικών μηχανικών δοκιμών επιβεβαιώνουν περαιτέρω τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, καθώς η μηχανική αντοχή αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε SiO_2. Οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (BDS) κατέδειξαν ότι η παρουσία του SiO_2 επηρεάζει τη διηλεκτρική συμπεριφορά του συστήματος, με το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας (ε΄) να αυξάνεται συστηματικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε SiO_2. Οι μετρήσεις συνεχούς ρεύματος (DC) έδειξαν αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης/ανάκτησης ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς τα νανοσωματίδια λειτουργούν ως ένα κατανεμημένο σύστημα νανοπυκνωτών, παρέχοντας έτσι μια κατάλληλη βάση για την ανάπτυξη συστημάτων γρήγορης φόρτισης και εκφόρτισης, με αποτελεσματική αποθήκευση και ανάκτηση ηλεκτρικής ενέργειας.



Σχήμα 1. *α) Γραφήματα XRD της σκόνης SiO_2 και όλων των εξεταζόμενων συστημάτων, β) Εικόνα SEM του νανοσύνθετου 10 phr SiO_2 /epoxy, γ) Το μέτρο αποθήκευσης (Ε') συναρτήσει της θερμοκρασίας, δ) Μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων συναρτήσει της περιεκτικότητας σε SiO_2, ε) Το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της συχνότητας, ζ) Σχετικός συντελεστής ενεργειακής απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα.*

Συμπεράσματα

Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων SiO_2 στην πράσινη εποξειδική μήτρα οδήγησε στην ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών με βελτιωμένες μηχανικές, θερμομηχανικές και διηλεκτρικές ιδιότητες. Τα αποτελέσματα αναδεικνύουν το δυναμικό των συγκεκριμένων νανοσύνθετων υλικών ως βιώσιμων πολυλειτουργικών συστημάτων για εφαρμογές σε προηγμένα τεχνικά υλικά, διηλεκτρικές διατάξεις και τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας.

Αναφορές

Patsidis, A. C. and Souliotis, M., 2023. End-Of-Use Fly Ash as an Effective Reinforcing Filler in Green Polymer Composites. *Polymers*, 15(16), 3418.

Gioti, S., Sanida, A., Mathioudakis, G. N., Patsidis, A. C., Speliotis, T. and Psarras, G. C., 2022. Multitasking Performance of Fe_3O_4/$BaTiO_3$/Epoxy Resin Hybrid Nanocomposites. *Mater.*, 15(5), 1784.

Patsidis, A. C., Koufakis, E. I., Mathioudakis, G. N., Vryonis, O., Psarras, G. C., 2024. Development, Dielectric Response, and Functionality of $ZnTiO_3$/$BaTiO_3$/Epoxy Resin Hybrid Nanocomposites. *J. Compos. Sci.*, 8(6), 225.

An Ab-initio Based Software Pipeline for Machine Learning Models in Molecular Dynamics Simulations of Complex Molecular Systems

A. Tomilo[1,2], A. Chazirakis[2], N. Patsalidis[3], V. Harmandaris[1,2,3]

[1]Department of Math and Applied Math, University of Crete, University Campus, Voutes 70013, Greece

[2]Institute of Applied and Computational Math, Foundation for Research & Technology – Hellas, N. Plastira 100, Voutes 70013, Greece

[3]Computation-based Science and Technology Research Centre, Cyprus Institute, Konstantinou Kavafi

Street 20, Aglantzia 2121, Cyprus

Corresponding author email: artem.tomilo@math.uoc.gr

keywords: *atomic cluster expansion, machine learning potential, ab initio dataset, molecular dynamics*

Introduction

Molecular dynamics (MD) simulations is a highly significant method in chemical engineering, because computational experiments in this field don't need expensive equipment or materials, but rely only on the performance of computational facilities [1]. The active development of software and hardware over the past decades led to the creation of software packages for numerical simulations in molecular dynamics using various force fields. Machine learning (ML) potentials have recently emerged as particularly popular force fields, as they offer a more accurate representation of ab initio data than semi-empirical approaches [2]. To achieve accurate simulations of molecular processes, this workflow requires a multi-stage computational approach that includes ab initio data from Density Functional Theory (DFT) calculations, the training of a machine-learned potential based on received data, and its application in molecular dynamics simulations (see Fig. 1). A major challenge in the given approach is the lack of integration between the three stages, which are commonly executed using different software packages. Different formats of input, output, and configuration files among programming tools of neighbouring stages complicate the process for end users who have a background in scientific research without sufficient expertise in modern computer systems. In the given research, we propose an uniform pipeline for working with machine learning potentials based on the just-in-time compilation `Julia` programming language in which the professional community has created an entire free software project `JuliaMolSim` consisting of 27 packages for molecular dynamics simulation [3].

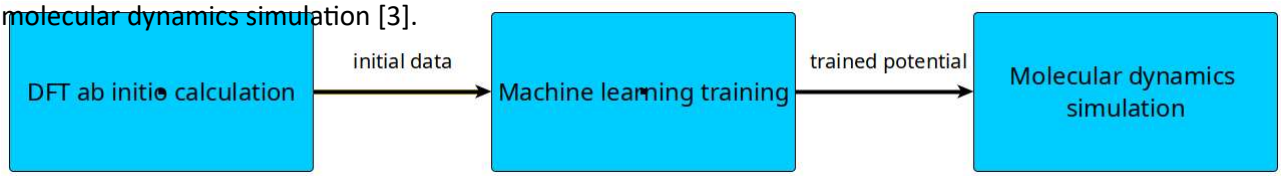


Figure 1. *Block diagram of the workflow for performing molecular dynamics simulations using machine learning potential*

Materials and methods

The contemporary method of atomic cluster expansion approach (ACE) was used for the research as a method of representing the force field in molecular dynamics based on ab initio data. Potential training was performed using the MD17 dataset, which contains information about the energies and force fields of small organic compounds under different types of deformations (see Fig. 2). To compare with counterparts for calculating density functional theory data, limited independent tests of the module `DFTK.jl` were launched. The quasi-Newtonian minimising potential on ab initio data from the dataset were implemented in the library `ACEpotentials.jl` [4]. Final molecular dynamics simulations were run in a tool `Molly.jl` for finding the time evolution of small organic molecules at constant temperature and pressure, provided by a Berendsen thermostat and Monte Carlo barostat.

Results and discussion

All programs for our project, except for test runs for comparison with counterparts, were written in the `Julia` programming language and launched by the corresponding interpreter command or within the `Jupyter Notebook` environment. Software libraries within the `JuliaMolSim` project have consistent input and output file types, which simplifies the overall workflow configuration. The execution time of molecular dynamics simulation or density functional theory calculations in our real-world examples is 2 to 5 times faster than the corresponding libraries in the `Python` programming language. The main reason for this is that `Julia` toolkit compiles the programs before execution instead of evaluating commands in interpreter mode. The corresponding calculations for classical software products written in compiler programming languages (`LAMMPS` and `VMD`) show a slowdown of 30 to 50 percent, which is not as critical as in the case of the `Python` environment.

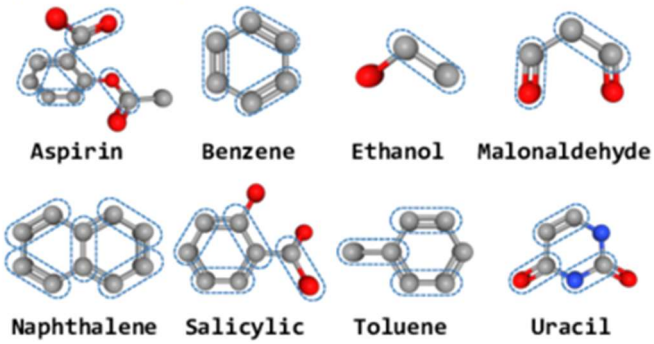


Figure 2. *Graphical representation of small organic molecules that were used to save energies and force fields for MD17 open-source dataset*

Conclusions

The chosen solution offers a reasonable balance between speed and user-friendliness in many real-world applications in comparison with classical software tools written in compiler programming languages (`LAMMPS`, `GROMACS` and `VASP`) or a set of programming libraries within the ecosystem of the `Python` interpreter programming language. The atomic cluster expansion method in the given pipeline is a

reasonable compromise between the computational complexity of ab initio density functional theory and low precision of semi-empirical calculation methods.

References

1) V. Harmandaris, V.G. Mavrantzas, “Molecular Dynamics Simulations of Polymers”, Chapter in Book “Simulation Methods for Polymers”, Edited by M.J. Kotelyanskii and D.N. Theodorou, Marcel Dekker, New York, 2004.

2) N. Patsalidis, M. D. Mohammadi, S. Bhowmick, G. Biskos, V. Harmandaris, “Active Learning of Atomic Size Gas/Solid Potential Energy Surfaces via Physics Aware Models”, J. Chem. Inf. & Model., 2025, 65, 9009−9021, https://doi.org/10.1021/acs.jcim.5c01193

3) Greener, J., 2024. Differentiable simulation to develop molecular dynamics force fields for disordered proteins, Chemical Science 15, 4897-4909.

4) Bochkarev, A., Lysogorskiy, Y., and Drautz R., 2024. Graph Atomic Cluster Expansion for Semilocal Interactions beyond Equivariant Message Passing, Physical Review X 14, 021036.

Βασική και εφαρμοσμένη χημεία

A study of the photoprotective activity of nanosystems encapsulating essential oils

Anna Karantoni, Athina Mpouzioti, Ioanna Pitterou and Anastasia Detsi

Laboratory of Organic Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece

Corresponding author email: annakarantoni@mail.ntua.gr

keywords: *Essential oils; Photoprotection; Nanosystems; β-Cyclodextrin.*

Introduction

Essential oils (EOs) are multicomponent mixtures with significant biological properties such as antioxidant, antimicrobial, and photoprotective activity. Owing to their rich composition in bioactive compounds, they have attracted significant interest as natural ingredients for cosmetic and dermocosmetic formulations. However, their volatility, intense aroma and poor aqueous solubility can limit their applications. In the present study, the photoprotective activity of selected essential oils was investigated, along with their encapsulation in nanocarrier systems to enhance their physicochemical stability and enable controlled release of their active components.

Materials and methods

The photoprotective activity of ten EOs, including cinnamon (*Cinnamomum verum*), lime (*Citrus aurantiifolia*), pennyroyal (*Mentha pulegium*), lavender (*Lavandula angustifolia*), basil (*Ocimum basilicum*), mandarin (*Citrus reticulata*), thyme (*Thymus vulgaris*), tea tree (*Melaleuca alternifolia*), peppermint (*Mentha piperita*) and marjoram (*Origanum majorana*), was evaluated through spectrophotometric determination of their Sun Protection Factor (SPF). The SPF values were calculated using the Mansur method, an in vitro spectrophotometric technique[1]. The EOs demonstrating the highest SPF values were further selected for encapsulation in β-cyclodextrin (β-CD) using the kneading method. B-cyclodextrin inclusion complexes (ICs) with cinnamon, lime, pennyroyal, lavender and mandarin EOs were prepared. The EO-ICs were assessed using Dynamic Light Scattering (DLS) to determine particle size, polydispersity index (PDI) and zeta potential. GC-MS analysis was performed to determine the chemical composition of the EOs.

Results and discussion

Among the tested EOs, cinnamon, lime, pennyroyal, lavender and mandarin EOs exhibited the highest SPF values of 31.0, 23.4, 6.1, 4.0, and 2.5, respectively. Additionally, GC-MS analysis revealed the characteristic chemical profile of each essential oil. The major component of each EO was determined as follows: cinnamaldehyde (for the cinnamon EO) and limonene (for the lime EO) pulegone (for the pennyroyal EO), linalool (for the lavender EO), methyl eugenol (for the basil EO), limonene (for the mandarin EO), thymol (for the thyme EO), terpinene-4-ol (for the tea tree and the marjoram EOs) and pulegone (for the peppermint EO).

The results from DLS from the prepared EO-ICs are presented in Table 1. The PDI values of 0.3-0.4, indicate moderate size distribution, whereas the z-potential values were close to -30 mV, suggesting satisfactory colloidal stability.

Table 1. *DLS results from the prepared EO-ICs*

Type of EO-IC	Size (d.nm)	PDI	Z-potential (mV)
Cinnamon EO-IC	195.1 ± 6.2	0.339 ± 0.025	-35.6 ± 0.6
Lime EO-IC	537.4 ± 37.2	0.452 ± 0.018	-31.4 ± 0.8
Pennyroyal EO-IC	405.3 ± 56.9	0.434 ± 0.044	-32.5 ± 2.3

Lavender EO-IC	249.1 ± 3.7	0.263 ± 0.015	-34.7 ± 0.7
Mandarin EO-IC	246.9 ± 3.4	0.385 ± 0.027	-20.8 ± 0.8

Conclusions

These findings indicate that certain essential oils, especially cinnamon and lime, have significant photoprotective potential. Their encapsulation in β-CD-ICs can improve their stability and enhance the controlled release of their active components. Overall, the results highlight the potential of these nanocarrier systems for the development of natural cosmetic and dermocosmetic formulations with enhanced photoprotective properties.

References

1. Ayad, R., Ayad, R., Bourekoua, H., Lefahal, M., Makhloufi, E. H., Akkal, S., Medjroubi, K., & Nieto, G. (2022). Process Optimization of Phytoantioxidant and Photoprotective Compounds from Carob Pods (Ceratonia siliqua L.) Using Ultrasonic Assisted Extraction Method. Molecules, 27(24), 8802. https://doi.org/10.3390/molecules27248802

Electrochemical Impedance analysis of semiconductor (CdSe) electrodes

P. Priftis and M. Bouroushian*

School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece
*Corresponding Author**: mirtatb@central.ntua.gr

keywords: *electrochemical impedance spectroscopy; Mott–Schottky; cadmium selenide; equivalent circuit; constant phase element.*

Introduction

CdSe-coated metallic electrodes were characterized by electrochemical impedance spectroscopy in a (photo)cell using aqueous redox electrolytes. The influence of electrode material properties, electrolyte contact, and measurement conditions (illumination, frequency, potential-scan speed) on the shape and features of Mott–Schottky plots was investigated. The obtained information was evaluated using a standard equivalent circuit for Mott–Schottky measurements (single capacitor in parallel with the interface resistor), as well as multi-component equivalent circuits (with constant phase element; CPE), which allowed advanced quantitative simulations of the complex impedance response (Nyquist plots). Deviations from linear diode behavior and uncertainties in the determination of energetic parameters were examined. The origin of the observed deviations, as well as specific aspects of the measuring procedure related to the non-stationary character of the interface was discussed.

Materials and methods

Electrodeposition of CdSe was performed on rotating disc Ti electrode from an aqueous acidic solution [1]. The electrochemical setup consisted in a single-compartment, thermostat-controlled three-electrode cell driven by a Voltalab 40 PGZ 301 unit. A Pt grid served as the counter electrode and Ag/AgCl (3 M KCl) was used as the reference electrode (+0.207 V vs. SHE at 25 °C). Potential-step electrochemical impedance measurements were carried out in a three-electrode electrochemical cell. A sulfide/polysulfide (SPS) solution (S^{-}/S_n^{-2}) composed of 1 M Na_2S, 1 M S, 1 M NaOH, and a ferro/ferricyanide (FFC) solution ($[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$) composed of 0.1 M $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.1 M $K_3[Fe(CN)_6]$, 1 M Na_2SO_4 were used as redox electrolytes. For illumination of the cell, a 150 W metal-halide discharge lamp (color temperature 4200 K) with controllable light intensity was used. Impedance measurements were performed by sweeping the applied potential stepwise in the range from 0.0 to −0.8 V (*vs*. Ag/AgCl) in either 10 or 50 mV steps, using step duration of 20 s. Frequency scanning experiments were performed by applying an AC signal at fixed potentials, with the frequency ranging from 100 kHz to 10 mHz.

Results and discussion

Flat-band potentials of electrodeposited, polycrystalline CdSe films were extracted from onset-potential measurements in photocurrent voltammetry experiments in redox and background electrolytes, and were used to estimate the band-edge positions of the semiconductor. The estimated values were compared with selected literature data for n-CdSe single crystal electrodes in the corresponding electrolytes. The experimental data indicated that the use of the depletion layer model (Mott–Schottky) is initially justified for characterization of the CdSe/solution interface, since the redox potentials of the employed electrolytes were found to lie within the band-gap region of the semiconductor electrode. Mott–Schottky analysis was applied to the CdSe electrodes in (photo)electrochemical cells (PEC) employing redox electrolytes. The overall capacitance of various configurations was determined by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) using at first a standard equivalent circuit for Mott–Schottky measurements. Thereby, effective flat band potentials and donor concentrations for CdSe layers were estimated using the depletion approximation and were employed as descriptors of the varying experimental conditions. The results were

analyzed further using advanced quantitative simulations of the complex impedance response (Nyquist plots) based on multi-component equivalent circuits [2]. Specifically, the semiconductor–electrolyte interface was modeled using a constant phase element (CPE), and the deviations from ideal behavior were determined through the corresponding equivalent-circuit equation by defining an ideality factor *n* and a proportionality factor *Q*. The potential-dependent behavior for the CdSe electrodes was investigated within a large range of applied potentials. The ideality factor of the CPE was found to attain values between 0 and 1 indicating the specific mixture of resistance and capacitance behavior of the interface. Based on this approach, the corrected, CPE-based, overall capacitance of the semiconductor-electrolyte contact was determined (Fig. 1) and subsequently used to obtain rationalized energetic parameters for the semiconductor films.

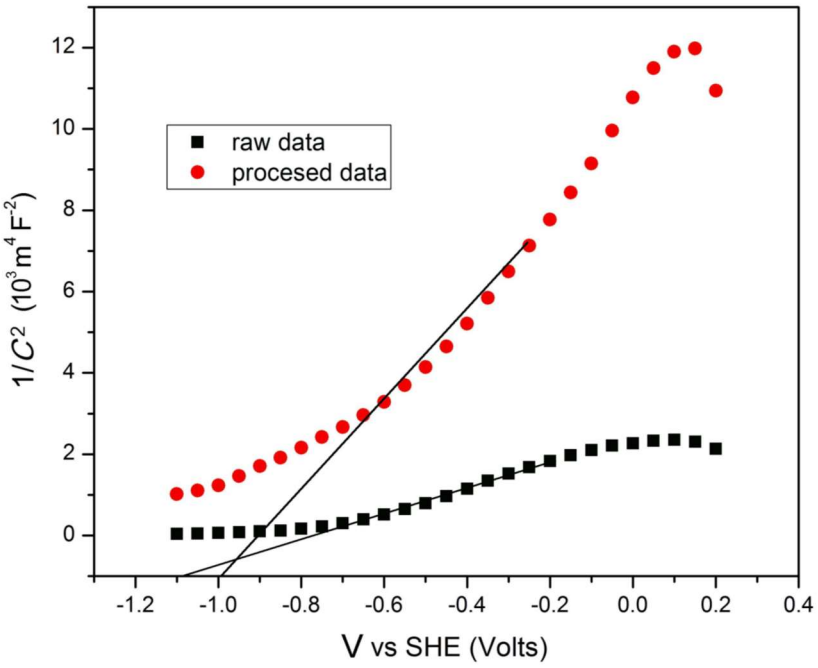


***Figure 1**. Processed and raw Mott–Schottky plots (C^{-2} vs. V), showing different fitted slopes, which reflect the donor concentration near the semiconductor–electrolyte junction.*

Conclusions

Deviations from ideal Schottky-diode behavior and uncertainties in the determination of energetic parameters from Mott–Schottky plots were analyzed and attributed to the presence of donor-density gradients and surface states in the semiconductor electrode. Time-dependent phenomena associated with chemical processes at the electrolyte interface during EIS measurement were also examined. Analysis of the Nyquist plots, i.e., quantitative simulation of impedance data using CPE, allowed the rationalization of the effective energetic parameters obtained from conventional Mott–Schottky analysis and enabled the determination of the semiconductor carrier concentration near the electrolyte interface.

References

1. Bouroushian, M., Charoud-Got, J., Loizos, Z., Spyrellis, N., Maurin, G., 2001. Structure and properties of CdSe and $CdSe_xTe_{1-x}$ electrolytic deposits on Ni and Ti cathodes: influence of the acidic bath pH. *Thin Solid Films* 381, 39–47.
2. Kavan, L., 2024. Electrochemistry and band structure of semiconductors (TiO_2, SnO_2, ZnO): Avoiding pitfalls and textbook errors. *J. Solid State Electrochem.* 28, 829–845.

Χημικές Ουσίες Αναφοράς: θεμελίωση της ιχνηλασιμότητας στη φαρμακευτική ανάλυση

Β. Βιολάκης

[1]Εθνικός Οργανισμός Φαρμάκων (ΕΟΦ), Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: vviolakis@eof.gr

Λέξεις κλειδιά: *χημικές ουσίες αναφοράς, πρότυπα εργασίας, ιχνηλασιμότητα μετρήσεων*

Εισαγωγή

Η επαρκής τεκμηρίωση των υλικών αναφοράς (αποτελέσματα, ιχνηλασιμότητα, κριτήρια αποδοχής, περίοδος ισχύος, καταλληλόλητα για τη σκοπούμενη χρήση) αποτελεί βασική προϋπόθεση της μετρολογικής ιχνηλασιμότητας στο SI των εργαστηριακών αποτελεσμάτων φαρμακευτικής ανάλυσης. Η διαδικασία καθιέρωσης ουσιών αναφοράς είναι ενδελεχής, τυποποιημένη και υπερβαίνει σε έκταση το επίπεδο εργαστηριακών ελέγχων ποιότητας. Πρωτογενείς και δευτερογενείς ουσίες αναφοράς καθιερώνονται με διαφορετικούς τρόπους και καλύπτουν συμπληρωματικά τις ανάγκες της φαρμακευτικής ανάλυσης. Η εκτίμηση της αβεβαιότητας μέτρησης κατά την καθιέρωση επίσημων χημικών ουσιών αναφοράς πρέπει να οδηγεί σε αμελητέες τιμές, δεδομένης μάλιστα της εμπλοκής πολλών Εργαστηρίων και της χρήσης απόλυτων μεθόδων υπολογισμού ισοζυγίων μάζας. Η διαφοροποίηση επίσημων χημικών ουσιών αναφοράς από τα πρότυπα εργασίας είναι κρίσιμης αναλυτικά σημασίας.

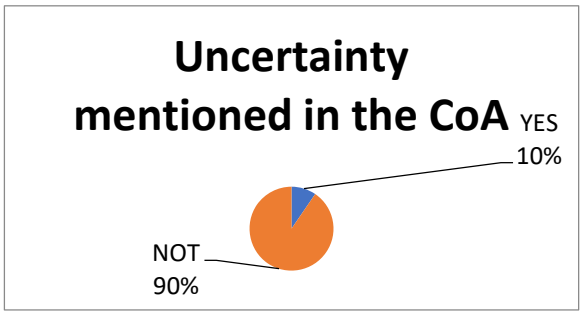
Υλικά και Μέθοδοι

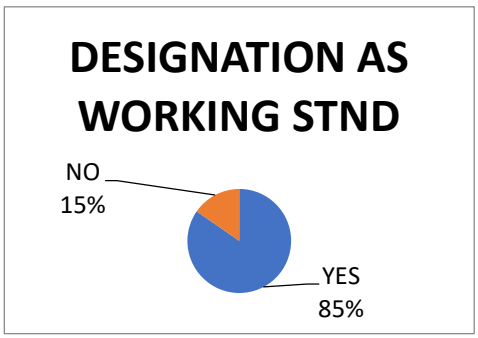
Παρουσιάζονται στατιστικά αποτελέσματα επεξεργασίας πιστοποιητικών ανάλυσης από δεκάδες πρότυπα εργασίας και συνάγονται συμπεράσματα σχετικά με τη σαφήνεια και την ιχνηλασιμότητά τους στο SI. Παρέχονται παραδείγματα οριακών ή προβληματικών περιπτώσεων σε τρόπο ώστε να καταστεί σαφής η αναγκαιότητα εξορθολογισμού και τυποποίησης της διαδικασίας ελέγχου, καθιέρωσης και χρήσης των ουσιών αυτών.

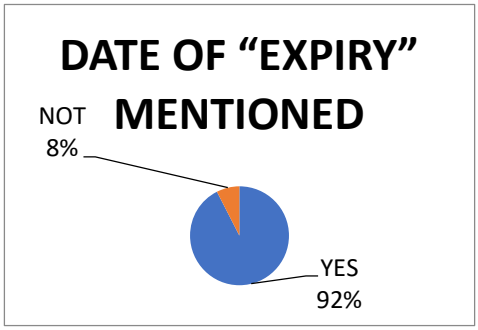
Αποτελέσματα και συζήτηση

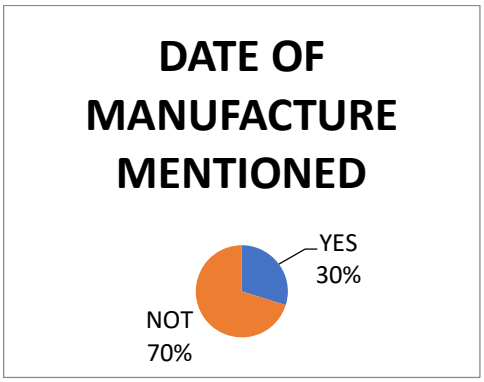
Η επάρκεια και καταλληλόλητα της αναλυτικής τεκμηρίωσης καθορίζει την αξιοπιστία των ουσιών αναφοράς και κατ' επέκταση των εργαστηριακών αποτελεσμάτων που θα παραχθούν με τη χρήση τους.

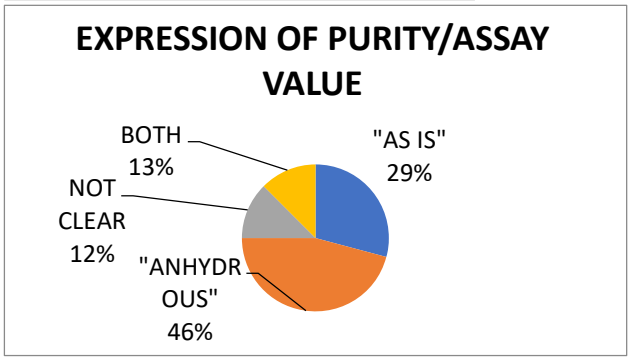
Δίνονται χαρακτηριστικά αποτελέσματα στατιστικής επεξεργασίας ανασκόπησης πιστοποιητικών καθιέρωσης, αναφορικά με την εκτίμηση της αβεβαιότητας μέτρησης, τη σκοπούμενη χρήση τους, την επάρκεια πληροφοριών (όπως ημερομηνία επανελέγχου), τον τρόπο έκφρασης καθαρότητας κοκ











Η οργάνωση ενός αυστηρού πλαισίου ελέγχου, καθιέρωσης και χρήσης των χημικών ουσιών αναφοράς (πρωτογενών, δευτερογενών, επίσημων ή προτύπων εργασίας), ελλείψει μάλιστα ενός τέτοιου κανονιστικού πλαισίου (σε επίπεδο τουλάχιστον αξιολόγησης έγκρισης φαρμακευτικών προϊόντων) καθίσταται αναγκαία προϋπόθεση για την παραγωγή αξιόπιστων αναλυτικών αποτελεσμάτων.

Αναφορές

ΕΛΟΤ/EN/ISO 17025:2017

ΕΛΟΤ/EN/ISO 17034:2016

Ph. Eur., issue 12.1, 5.12 Reference Standards

EMA, ICH Topic Q 6 A Specifications: Test Procedures and Acceptance Criteria for New Drug Substances and New Drug Products: Chemical Substances, 2000

EDQM, PA/PH/OMCL (11) 204 R9 Handling and Use of Non-Compendial Reference Standards in the OMCL Network, 2020

Water vapor separation from gas streams using supported nicotine-based ionic liquid membranes: Effect of the anion

D. Vroulias, V. Dracopoulos and T. Ioannides

Foundation for Research and Technology-Hellas, Inst itute of Chemical Engineering Sciences (FORTH/ICE-HT), GR-26504 Patras, Greece

Corresponding author email: indy@iceht.forth.gr

Keywords: *ionic liquids; supported ionic liquid membranes; water vapor separation; methane; separation factor.*

Introduction

Membrane-based technologies for gas dehumidification have attracted significant attention due to their technical simplicity, high energy efficiency and environmentally friendly operation compared to conventional methods such as absorption, adsorption and refrigeration. Hydrophilic polymeric membranes have been widely investigated for various dehumidification applications, including natural gas dehydration, flue gas drying, ventilation and air conditioning systems. However, performance limitations are often encountered with these materials, such as restricted water selectivity, stability issues, and limited permeability. To address these issues, a new research direction involving the immobilisation of ionic liquids (ILs) onto porous membrane substrates has recently emerged, offering promising opportunities to improve separation performance and operational stability.

ILs are salts consisting of an organic cation and an inorganic anion with melting points below 100 °C. Over the last two decades, ILs have attracted considerable interest due to their wide liquid temperature range, negligible volatility, non-flammability, high thermal and water stability, and ease of regeneration [2]. Furthermore, the physicochemical properties of ILs, particularly their affinity for water, can be modified by adjusting the structure of the cation or selecting more hydrophilic anions [3]. Despite these advantages, only a limited number of studies have explored IL–membrane systems for gas dehumidification.

Early work by Scovazzo [4] and Kudasheva et al. [5] investigated supported ionic liquid membranes (SILMs) for methane (CH_4) and nitrogen (N_2) dehumidification. Subsequent studies have shown that boundary layer resistances can significantly affect water vapour permeation, suggesting that earlier permeation values were underestimated [6]. Therefore, the results reported by Sullivan-González et al. are more appropriate for comparison. In their study, seven SILMs were evaluated for CH_4 dehumidification. Among them, water-miscible ILs, such as [emim][dca] and [bmim][NO3] immobilized on PVDF supports exhibited the highest water permeance (3,000 and 2,600 GPU at 80% relative humidity) and extremely high H2O/CH4 separation factors (39,000 and 100,000, respectively).

The objective of the present study is to methodically examine the impact of anion hydrophilicity on the transport characteristics and separation efficacy of nicotine-based ionic liquids. This investigation addresses the paucity of research on IL–membrane systems for gas dehumidification.

Materials and methods

In this study, a series of ionic liquids (ILs) with anions of varying hydrophilicity were synthesized and immobilized in PVDF-supported membranes. The separation performance of these materials was evaluated under both single- and mixed-gas conditions. This evaluation was conducted to assess the influence of anion chemistry on water vapor permeability and selectivity. The effects of relative humidity and temperature on membrane performance were also investigated. The molecular structures of the synthesized ILs were confirmed by nuclear magnetic resonance (NMR) and attenuated total reflectance-

Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, while their rheological properties, viscosity, and thermal behavior were characterized using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

Results and discussion

As illustrated in Figure 1(left), the permeability of water (H_2O) increases in proportion to the increase in relative humidity (RH) for the most hydrophilic anions. Specifically, the permeability of water (H2O) increases in the following sequence: The following elements are listed in order of increasing acidity: TFSI-, TFO-, TFA-, Ac-, and MeSO3-. The [HexNic][MeSO3]/PVDF membrane demonstrated the highest H2O permeability (~8 x 105 Barrer at 65% RH). As illustrated in Figure 1(right), the H2O selectivity of SILMs is presented with respect to CO2, CH4, and N2 gases at 30 oC. At a relative humidity of 65%, an exceptional H2O/CH4 selectivity of 1.5 × 107 is achieved. However, under conditions of mixed-gas and water vapor permeation, the selectivity declines to 1.7 × 10^6. Despite the reduction in size, the [HexNic][MeSO3] membrane maintains its status as a leading performer in water vapor separation.

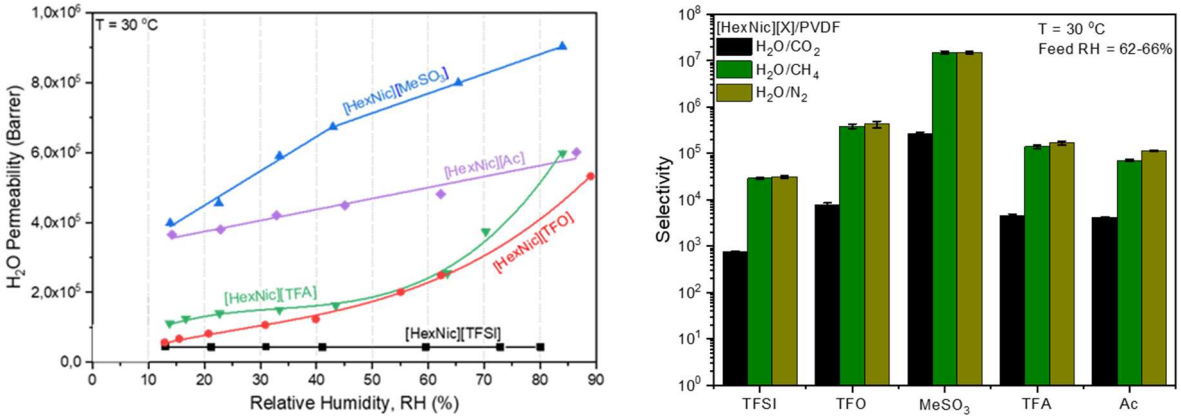


Figure 1. *(left) H_2O permeability-feed relative humidity (RH) plot of supported membranes with synthesized hexyl nicotine-based ionic liquids with varying counter anion at 30 °C, (right) H_2O selectivity towards different gases of supported membranes with synthesized hexyl nicotine-based ionic liquids with varying counter anion at 30 °C and feed RH = 62-66%.*

Conclusions

The results demonstrated that water vapor permeability can be effectively tuned by selecting counter anions with higher hydrophilicity. However, under conditions of mixed gas and water vapor permeation, the selectivity undergoes a decrease by approximately one order of magnitude. Notwithstanding this reduction, the [HexNic][MeSO3] membrane remains among the most effective membranes reported for water vapor separation. Consequently, it is a promising candidate for low-pressure dehumidification applications, such as biogas upgrading and air dehumidification.

Acknowledgements: The present study was supported by the project "Bioconversion of lignite power plant emissions to fuels and fine chemicals (BIO MIK)" (MIS τ1EDK-00279), which was implemented under the "EPAnEK 2014-2020 Operational Program," funded by the Operational Program "Competitiveness, Entrepreneurship and Innovation" and co-financed by Greece and the European Union (European Regional Development Fund).

References

1. Pan, F., Jia, H., Jiang, Z., Zheng, X., Wang, J., Cui, L., 2008. P(AA-AMPS)-PVA/polysulfone composite hollow fiber membranes for propylene dehumidification. *J. Membr. Sci.*, 323, 395–403.
2. Tome, L.C., Marrucho, I.M., 2016. Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO_2 separation membranes. *Chem. Soc. Rev.*, 45, 2785–2824.
3. Deimede, V., Vroulias, D., Kallitsis, J.K., Ioannides, T., 2020. Pyridinium based PIL membranes with exceptionally high water vapor permeability and selectivity. *Sep. Purif. Technol.*, 251, 117412.
4. Scovazzo, P., 2010. Testing and evaluation of room temperature ionic liquid (RTIL) membranes for gas dehumidification. *J. Membr. Sci.*, 355, 7–17.
5. Kudasheva, A., Kamiya, T., Hirota, Y., Ito, A., 2016. Dehumidification of air using liquid membranes with ionic liquids. *J. Membr. Sci.*, 499, 379–385.

Sullivan-González, F., Scovazzo, P., Amos, R., Bae, S.-K., 2017. Hydrogen-bond acceptance's role in designing room temperature ionic liquid (RTIL) membranes for gas dehumidification, part I: impacts on permeance and selectivity. *J. Membr. Sci.*, 533, 190–200.

AI-based Reactive Force Field for Atomistic Molecular Dynamics Simulations

Nikolaos Patsalidis[1] and Vagelis Harmandaris[1,2,3]

[1]Computation-Based Science and Technology Research Center, The Cyprus Institute, Aglantzia 2121, Nicosia, Cyprus

[2]Institute of Applied and Computational Mathematics, Foundation for Research and Technology - Hellas, Heraklion, GR-71110 Crete, Greece

[3]Department of Mathematics and Applied Mathematics, University of Crete, Heraklion GR-71110, Greece

Corresponding author email: n.patsalidis@cyi.ac.cy

keywords: *chemical reactions, molecular dynamics, machine learning, graph neural networks*

Introduction

Molecular simulations, particularly Molecular Dynamics (MD), provide atomistic insight into the structure, dynamics, diffusion processes, and *chemical reactivity* of molecular systems. They are widely used in chemistry, materials science, and catalysis to investigate mechanisms that are hard to probe experimentally. The predictive power of these simulations depends on the underlying potential energy function, or force field (FF), which describes how atoms interact over time. An accurate FF must capture complex quantum mechanical interactions while remaining computationally efficient to simulate across large spatiotemporal scales. While, traditional semi-empirical FFs are widely used due to their efficiency and extensive parameterization for specific molecular systems, most assume a *fixed bonding topology* and therefore cannot describe bond breaking and formation. The latter limits their applicability to reactive systems such as *catalytic processes* or surface reactions. Reactive force fields partially address this issue, but often suffer from limited transferability and complex parameterization. On the other hand, Machine Learning (ML)-based FFs have recently emerged as promising alternatives capable of learning potential energy surfaces directly from quantum mechanical calculations such as Density Functional Theory (DFT). Although these models can capture complex many-body interactions with high accuracy, they often rely on large neural networks with limited physical constraints, leading to high computational cost and reduced transferability. Thus, developing physically informed and computationally efficient ML-based force fields remains an important challenge.

Materials and Methods

The proposed approach focuses on constructing a chemically and physically informed atomic descriptor that captures both elemental identity and local geometric structure. Each atom in the system is initially represented by a set of intrinsic chemical properties, such as atomic number, valence, and electronegativity. These properties encode fundamental chemical characteristics of each element and allow the model to distinguish between different atomic species. In addition to elemental information, the descriptor incorporates geometric features describing the local environment of each atom, such as asymmetry, anisotropy, planarity, etc. Scaling of Interatomic distances between neighboring atoms is applied based on the volume of each different chemical element, providing physically meaningful information related to bonding distances and coordination patterns. Chemical and geometric information are combined through a learnable chemical encoder that maps the input descriptors to hidden representations of atomic characteristics, such as a “per atom energy”. This encoding step enables the model to capture relationships between elemental properties and local structure, producing a representation that reflects chemically meaningful atomic environments. Using these encoded atomic features, the model predicts an energy contribution for each atom. The total potential energy of the system is then obtained by summing the

contributions of all atoms, ensuring that the model remains size-extensive and that the predicted energy depends consistently on the local environments within the system.

Results and discussion

The proposed methodology is applied on the open access rMD17 dataset. The rMD17 dataset consists of ab-initio molecular dynamics trajectories of organic molecules, providing energy and force labels that are commonly used to benchmark machine learning potentials. It is widely used to evaluate the accuracy of models in predicting atomic interactions. We used 800 datapoints of 6 organic molecules (see Figure 1). The training and development (dev) set errors where 5.5 and 5.9 meV/atom, respectively. The second test was applied on a set of Ag clusters of varying atomic size (from 4 to 18 atoms), shapes and coordination. [1] The small size clusters behave differently than the bulk phase and preserve distinct chemistry with each other. With respect to the published result of physics aware (flexible) semi-empirical potentials, [1] the model demonstrates incredible accuracy, 100 better for the training set and 10 times better for the development set.

Table 1. *Error results in the two benchmark datasets*

Dataset	Training error (meV/atom)	Test error
rMD17	5.5	5.9
Ag clusters	0.2	10.2

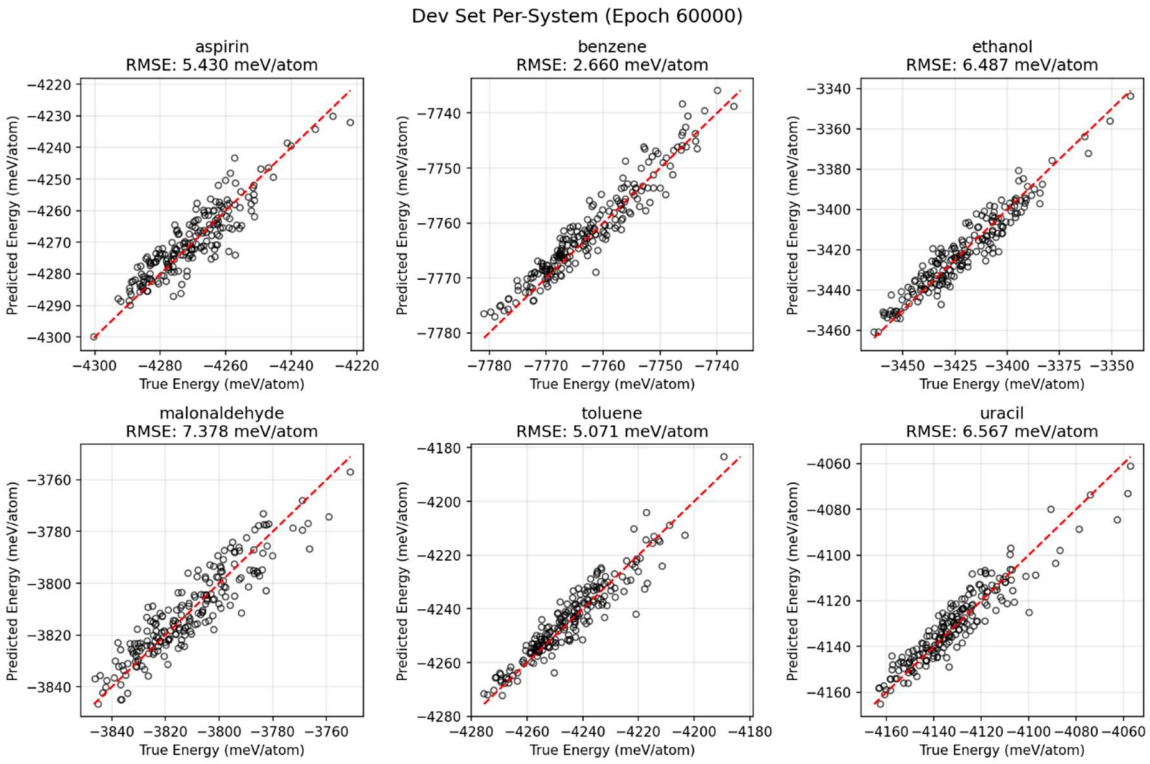


Figure 1. *Prediction vs true energies of the rMD17 dataset*

Conclusions

The model demonstrates strong performance on benchmark datasets by accurately predicting atomic energies. Since atomic energies can be viewed as informative atomic representations, this suggests that the

model is capable of learning physics-informed relationships, including phenomena such as steric repulsion, covalent bond strength during bond breaking, partial charge distribution on atoms, and dispersion interactions. Our preliminary results further support these capabilities. Moreover, the model can distinguish between different chemical environments, which is crucial to achieving good molecular generalizability across diverse chemical systems. These characteristics make the model a promising candidate for simulating catalytic reaction processes.

References

[1] Patsalidis, Nikolaos, et al. "Active learning of atomic size Gas/Solid potential energy surfaces via Physics aware models." *Journal of Chemical Information and Modeling* 65.17 (2025): 9009-9021.

Integrated Experimental and Computational Structure–Activity Relationship Studies of Substituted Hydroxybenzoic Acids toward Tyrosinase Inhibition

Ilias Chronopoulos[1,2], Manolis Matzapetakis[2], Maria-Anna Karadendrou[1], Anastasia Detsi[1], Maria Zervou[2]

[1]School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Zografou, Greece

[2]Institute of Chemical Biology, National Hellenic Research Foundation, Ilisia, Greece

Corresponding author email: louischronopoulos@gmail.com

keywords: *tyrosinase inhibition; substituted hydroxybenzoic acids; Structure-activity relationship; ^{1}H STD-NMR Spectroscopy; molecular docking*

Introduction

Tyrosinase (EC 1.14.18.1) is an essential metalloenzyme widely distributed across all biological systems playing a major role in melanin synthesis in humans. TYR functions as the rate-limiting enzyme in melanin synthesis; it catalyzes the hydroxylation and subsequent oxidation of L-tyrosine and further oxidizes L-DOPA; thus, appearing to be a key component in the regulation of pigmentation. The enzyme's active site alternates among three reversible redox states (met, oxy, deoxy) during the enzymatic reactions [1].

Because of its pivotal function in melanogenesis, tyrosinase has long been considered a therapeutic target for pigmentation-related disorders and other tyrosinase-associated pathological conditions [2]. Thus, regulation of tyrosinase activity via inhibition of the enzyme has long been considered a valuable approach in both medicinal and cosmetic fields.

Structure-based design of therapeutically effective tyrosinase inhibitors is limited by the lack of crystallographic data for human tyrosinase (hTYR), a transmembrane glycoprotein. Consequently, researchers often rely on surrogate models, including TYR isoforms from fungal sources such as *Ab*TYR (*Agaricus bisporus*), bacterial sources like *Bm*TYR (*Bacillus megaterium*), as well as tyrosinase-related proteins (hTYRP1), despite their differences in catalytic activity and substrate specificity compared to hTYR. This limitation has hindered the development of clinically effective tyrosinase inhibitors, with only one compound, Thiamidol®, successfully reaching the market for the treatment of hyperpigmentation [3].

This study evaluated the anti-tyrosinase activity of a small library of substituted hydroxybenzoic acids through an integrated experimental and computational structure–activity relationship approach. ^{1}H STD-NMR Spectroscopy was applied as a primary screening binding assay against mushroom tyrosinase and the inhibitory potency (IC_{50}) was further assessed *in vitro*. Human tyrosinase was modelled based on its similarity to available X-ray structures of the enzyme from bacteria and fungi as well as to the hTYRP1. *In silico* docking and long timescale molecular dynamics (MD) simulations were employed to elucidate the molecular basis of inhibition and support hit identification. Ligand-based virtual screening was employed to identify novel compounds structurally similar to the most potent inhibitor and to evaluate their potential binding to the enzyme.

Materials and methods

The inhibitory activity of the selected compounds was quantified using the *in vitro* DOPAchrome assay for mushroom tyrosinase, determining IC_{50} values at 5 and 10 minutes. Ligand recognition and binding to fungal tyrosinase was investigated by ^{1}H STD-NMR Spectroscopy to experimentally validate ligand–protein interactions.

Molecular docking studies and extended molecular dynamics simulations were performed using available tyrosinase structures from *Agaricus bisporus*, *Bacillus megaterium*, and the human tyrosinase-related

protein 1 (hTYRP1) structure. In addition, a homology model of human tyrosinase was constructed and structurally validated using various online structure analysis servers.

Finally, ligand-based virtual screening (LBVS) was performed against drug-relevant libraries (DrugBank and ChEMBL approved and in clinical trials drugs) using the most potent inhibitor as reference to identify structurally related candidate hits.

Results and discussion

4-aminosalicylic acid emerged as the most effective inhibitor of the series with IC_{50} values for anti-tyrosinase activity of 2.47 ± 0.27 mM at 5 minutes and 0.96 ± 0.41 mM at 10 minutes, respectively. The recognition of the molecule as an inhibitor by the fungal enzyme was confirmed through ^{1}H STD-NMR Spectroscopy. Docking studies and MD simulations confirmed that 4-aminosalicylic acid can stabilize key interactions within the active site, including coordination with the catalytic copper center. Our similarity-based virtual screening filtration protocol, applied to drug-relevant libraries using 4-aminosalicylic acid as a query, ultimately identified 6 hit compounds. These included metal chelating agents featuring naphthoic acid scaffold or thiazole moiety, pyruvic acid analogs, tryptophan and hydroxy benzoic acid derivatives. Long timescale molecular dynamics (MD) simulations demonstrated that these hits interact fruitfully with the catalytic copper active site. In vitro and biological evaluation of the identified hit compounds is currently underway.

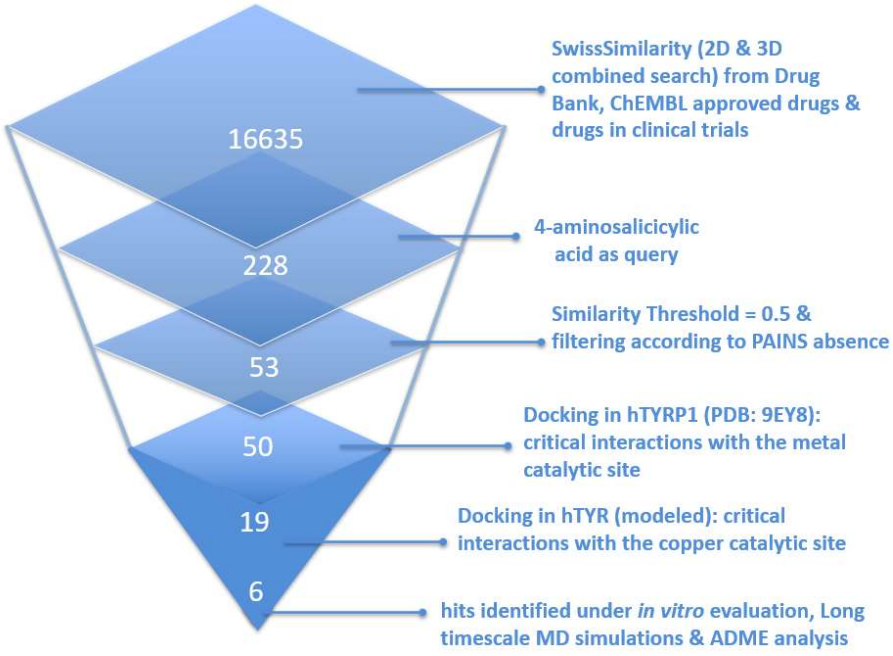


Figure 17: Stepwise workflow for screening potential tyrosinase inhibitors structurally related to 4-aminosalicylic acid. The process includes database choice, LB virtual screening, results filtering, molecular docking with hTYRP1, molecular docking and molecular dynamics simulations with homology model of hTYR for identifying promising hits as potential tyrosinase inhibitors.

Conclusions

The combined experimental (IC_{50} determination and ^{1}H STD-NMR Spectroscopy) and computational analysis (molecular docking and MD simulations) support the stable binding of 4-aminosalicylic acid within the tyrosinase's active site and highlight it as a promising structural template for tyrosinase's inhibition. Further optimization studies included similarity-based virtual screening of drug-relevant libraries based on a modular filtration protocol which afforded 6 candidate hits, currently investigated in vitro.

References

1. Ramsden, C. A., & Riley, P. A. (2014). Tyrosinase: The four oxidation states of the active site and their relevance to enzymatic activation, oxidation and inactivation. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 22(8), 2388–2395. https://doi.org/10.1016/J.BMC.2014.02.048
2. Lai, X., Wichers, H. J., Soler-Lopez, M., & Dijkstra, B. W. (2018). Structure and Function of Human Tyrosinase and Tyrosinase-Related Proteins. *Chemistry - A European Journal*, 24(1), 47–55. https://doi.org/10.1002/CHEM.201704410
3. Mann, T., Gerwat, W., Batzer, J., Eggers, K., Scherner, C., Wenck, H., Stäb, F., Hearing, V. J., Röhm, K. H., & Kolbe, L. (2018). Inhibition of Human Tyrosinase Requires Molecular Motifs Distinctively Different from Mushroom Tyrosinase. *Journal of Investigative Dermatology*, 138(7), 1601–1608. https://doi.org/10.1016/j.jid.2018.01.019

Καύσιμα και πετροχημική τεχνολογία

Modelling of Effluent Dispersion from Offshore Natural Gas Desulfurization Facilities

N. Droushiotis[1], K. Georgiou[1,2],P. Stephanou[2] and A. Konstantinou[2]

[1]Cyprus Hydrocarbons Company, Nicosia, Cyprus

[2]Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, Limassol, Cyprus

Corresponding author email: n.droushiotis@chc.com.cy

keywords: *Convection-diffusion; CFD; Gaussian Plume; legislation limits.*

Introduction

A proposed line-up for sour gas desulphurization considered an amine unit, a thermal oxidizer, a water scrubber column and an aeration tank. The environmental effectiveness of water scrubber technology remains uncertain unless the emissions associated with vent gases and effluent streams, together with their atmospheric and marine dispersion, are systematically investigated.

Dispersion modelling is an efficient way to predict the contaminants' transport along with the concentration change occurring as they are leaving the source. The Gaussian plume model is the most widely applied approach, relying on an analytical expression that characterizes the three-dimensional concentration field produced by a point source under steady-state meteorological conditions (Zanneti, no date; Madsen et al., 2023). Although Gaussian Plume model is simple to use and can generate results in less than a minute, it is unable to represent the flow's temporal evolution and assumes steady-state conditions. Alternatively, Computational Fluid Dynamics (CFD) offers the advantage of fully capturing the system's transient behaviour, although it may be difficult for non-experts to interpret and computationally demanding when applied to realistic scenarios. The simplicity of the Gaussian plume model has enabled its incorporation into industry-standard software packages widely used for monitoring and regulatory applications (Soliman, 2019). However, improving its predictive capability remains essential, particularly when the model is applied to assess compliance with stringent environmental regulations governing pollutant emissions, where realistic dispersion estimates must be closely aligned with the design stage of processing units. This paper presents an approach that combines the advantages of Computational Fluid Dynamics (CFD) and Gaussian plume modelling to investigate dispersion processes, with results directly supporting efforts to improve unit design.

Materials and methods

This study focuses on the effluent dispersion into the ocean coming from the water scrubber column, which was previously optimized using Aspen Plus software.

COMSOL Multiphysics software was used to develop a comprehensive numerical model of effluent dispersion generated by the processing unit upon discharge to the marine environment. The evaluation of hydrodynamic transport, dilution behaviour, concentration distribution and pH evolution for effluent dispersion has been rendered by the numerical framework.

The main aim of the CFD analysis was to confirm whether the regulatory pH limit of 6.5 is satisfied at a 4 meters radius from the discharge point.

In recognition of the restricted availability of a completely parametrized and validated MATLAB Gaussian plume model, a CFD dispersion model was used to modify and fully parametrize a Gaussian Plume formulation for the effluent dispersion modelling. Different COMSOL simulations were used to optimize and fully parametrize a Gaussian Plume formulation. The optimization process focused specifically on concentration points at a radial distance of 4-meters from the discharge point, as this location corresponds

to the regulatory compliance limit. Additional simulation cases were reserved for validation purposes to assess whether the optimized parameters retained predictive capability beyond the calibration dataset.

Results and discussion

Although the optimization was performed focusing only on the 4-meter radius points, the calibrated model demonstrates satisfactory predictive performance along the entire plume domain.

In some cases, the NRMSE slightly exceeds the reference threshold of 1; however, this was expected, as the optimization focused on achieving high accuracy at the 4-m radius locations. Consequently, the model prioritizes performance at the regulatory control radius while maintaining an acceptable overall representation of the plume.

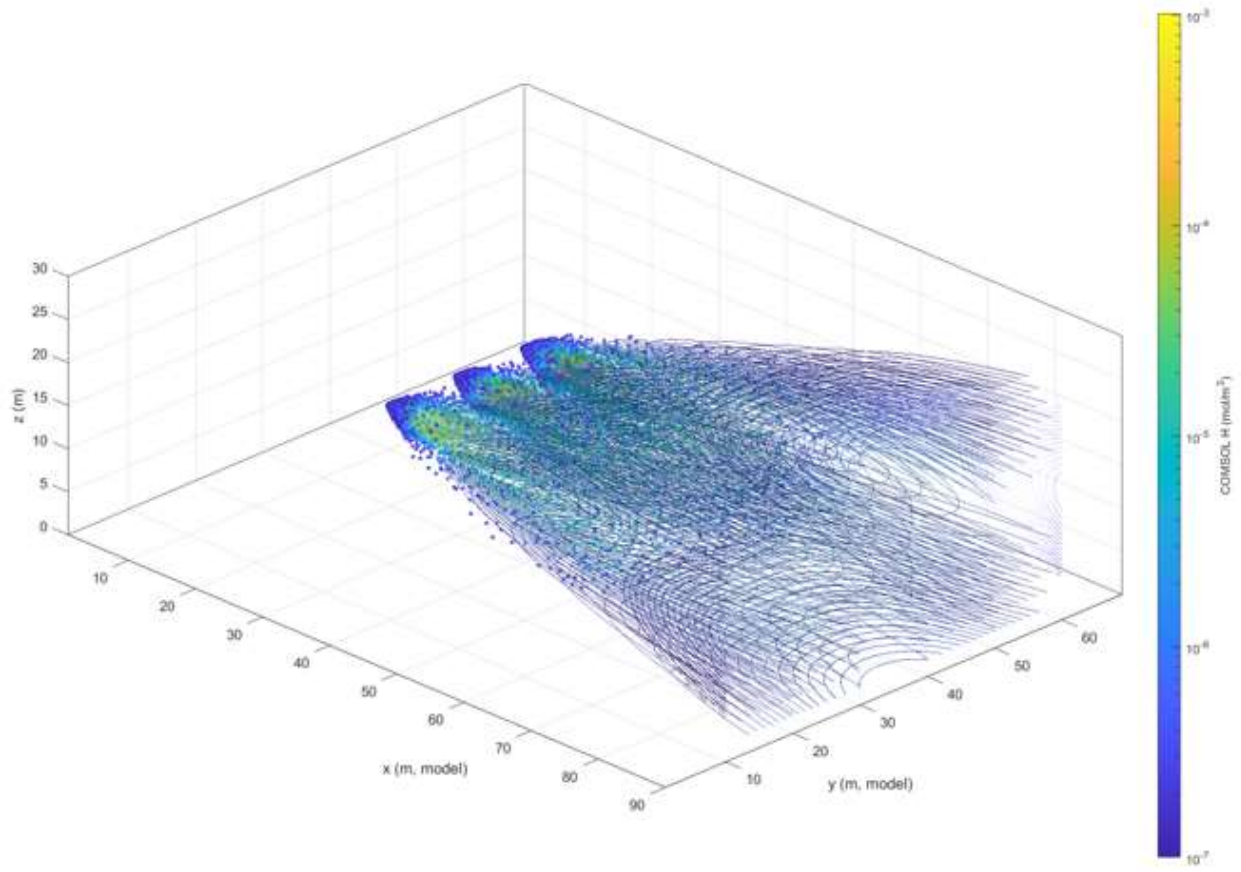


Figure 18: *COMSOL (dots) and MATLAB (contour) effluent concentration in mol/m³ 3D overlay comparison for one case with a minimum concentration value of* 1×10^{-7} *mol/m³.*

Conclusions

The MATLAB-based Gaussian plume model for the marine environment has demonstrated the ability to reliably reproduce the CFD simulation results within acceptable uncertainty bounds through a methodical validation and verification approach. These models can now be confidently applied for further analyses for subsequent pH compliance assessments, thereby eliminating the need for parallel CFD simulations which are much more time-consuming.

Acknowledgements: The project SUGARS (PHD IN INDUSTRY/1222/0123) is funded by the Republic of Cyprus through the Research and Innovation Foundation (RIF) under the pilar “Smart Growth”, and programme PHD IN INDUSTRY.

References

Zanneti, P. *Air Pollution Modeling Theories, Computational Methods and Available Software*. New York.

Madsen, S. *et al.* (2023) 'A Qualitative Comparison of ANSYS and OpenFOAM results for Carbon dioxide Plume Transport', 17(4), pp. 383–406.

Soliman, M.M.A. (2019) 'Implementation of Atmospheric Dispersion Models by MATLAB', (October 2017).

Παραγωγή Βιοαιθανόλης από Θαλάσσια Μακροάλγη

Αξιολόγηση Κύκλου Ζωής

Σ. Γαλατά[1] , Θ. Τσούτσος[1], Χ. Νικολουδάκης[1]

[1] Εργαστήριο Ανανεώσιμων και Βιώσιμων Ενεργειακών Συστημάτων, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

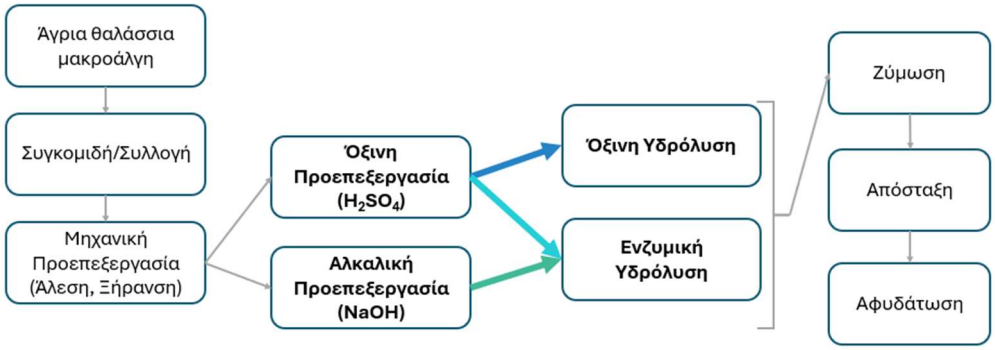
Corresponding author email: sgalata@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *Βιοκαύσιμα, Βιοαιθανόλη, Μακροάλγη, Αξιολόγηση Κύκλου Ζωής*

Εισαγωγή

Τα βιοκαύσιμα έχουν αναδειχθεί ως κρίσιμη εναλλακτική λύση για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στον τομέα των μεταφορών και για τη σταδιακή απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα. Μεταξύ αυτών, η βιοαιθανόλη αποτελεί ένα από τα πλέον διαδεδομένα υγρά βιοκαύσιμα, και χρησιμοποιείται ευρέως ως πρόσθετο ή υποκατάστατο της βενζίνης. Ωστόσο, η παραγωγή της από πρώτες ύλες πρώτης και δεύτερης γενιάς, όπως το καλαμπόκι, το ζαχαροκάλαμο και τα δασικά και γεωργικά υπολείμματα αντίστοιχα, έχει επικριθεί έντονα λόγω του ανταγωνισμού με την παραγωγή τροφίμων και της εκτεταμένης χρήσης γεωργικής γης και υδατικών πόρων. Τα μακροάλγη αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης, καθώς παρουσιάζουν υψηλή παραγωγικότητα, ταχεία ανάπτυξη και δεν απαιτούν καλλιεργήσιμη γη ή γλυκό νερό για την καλλιέργειά τους. Επιπλέον, η υψηλή περιεκτικότητά τους σε υδατάνθρακες τα καθιστά κατάλληλα για τη μετατροπή τους σε ζυμώσιμα σάκχαρα, και την επακόλουθη παραγωγή βιοαιθανόλης. Παρόλα αυτά, η μετατροπή της μακροάλγης σε βιοαιθανόλη περιλαμβάνει ενεργοβόρα στάδια διεργασιών, όπως η προεπεξεργασία, η υδρόλυση, η ζύμωση και τα στάδια απόσταξης και αφυδάτωσης, τα οποία επηρεάζουν σημαντικά το συνολικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διεργασίας.

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η αξιολόγηση της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας της παραγωγής βιοαιθανόλης από θαλάσσια μακροάλγη, χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής. Στο πλαίσιο της μελέτης εξετάζονται τρία διαφορετικά σενάρια διεργασιών παραγωγής, τα οποία διαφοροποιούνται ως προς τον συνδυασμό των σταδίων προεπεξεργασίας και υδρόλυσης, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των τεχνολογικών επιλογών στην παραγωγή βιοαιθανόλης και στο συνολικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διεργασίας. Επιπλέον, διερευνώνται εναλλακτικά σενάρια ενεργειακής βελτιστοποίησης μέσω της ενσωμάτωσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με στόχο τη βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδοσης του συστήματος.



Σχήμα 1- Διάγραμμα Ροής παραγωγής βιοαιθανόλης

Υλικά και Μέθοδοι

Η περιβαλλοντική αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε με τη μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα ISO 14040 και ISO 14044. Η μοντελοποίηση του συστήματος πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό SimaPro 10.2, ενώ για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος αξιολόγησης επιπτώσεων ReCiPe 2016 Midpoint (H) – World 2010. Ως λειτουργική μονάδα ορίστηκε η παραγωγή 1 τόνου βιοαιθανόλης. Το σύστημα περιλαμβάνει τα στάδια συλλογής της μακροάλγης, την προεπεξεργασία της βιομάζας, την υδρόλυση, τη ζύμωση, καθώς και τα στάδια διαχωρισμού, δηλαδή την απόσταξη και την αφυδάτωση. Στο πλαίσιο της μελέτης εξετάστηκαν τρία διαφορετικά σενάρια παραγωγής βιοαιθανόλης:

1. Όξινη προεπεξεργασία και Όξινη υδρόλυση
2. Όξινη προεπεξεργασία και Ενζυμική υδρόλυση
3. Αλκαλική προεπεξεργασία και Ενζυμική υδρόλυση

Για κάθε σενάριο εκτιμήθηκαν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, καθώς και ανάλυση συμβολής, προκειμένου να εντοπιστούν τα στάδια και οι διεργασίες που συμβάλλουν περισσότερο στο συνολικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Επιπλέον, για το περιβαλλοντικά βέλτιστο σενάριο πραγματοποιήθηκε ανάλυση αβεβαιότητας μέσω προσομοίωσης Monte Carlo. Τέλος, εξετάστηκαν σενάρια ενεργειακής βελτιστοποίησης για το περιβαλλοντικά βέλτιστο σενάριο, στα οποία μέρος της συμβατικής ενέργειας υποκαταστάθηκε από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τρία σενάρια: (i) υποκατάσταση περίπου 50% της ηλεκτρικής ενέργειας από φωτοβολταϊκά συστήματα, (ii) υποκατάσταση περίπου 50% της θερμικής ενέργειας από ηλιοθερμικούς συλλέκτες και (iii) συνδυαστική εφαρμογή των δύο τεχνολογιών, όπου το 50% της ηλεκτρικής ενέργειας καλύπτεται από φωτοβολταϊκά και το 50% της θερμικής ενέργειας από ηλιοθερμικά συστήματα.

Αποτελέσματα και Συζήτηση

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε συγκριτική αξιολόγηση των τριών βασικών σεναρίων παραγωγής βιοαιθανόλης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χερσαία οικοτοξικότητα αποτελεί την κυρίαρχη κατηγορία περιβαλλοντικής επίπτωσης σε όλα τα στάδια της διεργασίας, με τις μεγαλύτερες επιβαρύνσεις να παρατηρούνται κυρίως στα ενεργοβόρα στάδια διαχωρισμού, δηλαδή στην απόσταξη και την αφυδάτωση. Η σύγκριση των σεναρίων δείχνει ότι το Σενάριο 3 παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές περιβαλλοντικών επιπτώσεων, ιδιαίτερα στα θερμικά στάδια της διεργασίας. Αντίθετα, το Σενάριο 2 εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές στις περισσότερες κατηγορίες επιπτώσεων, και αναδεικνύεται ως το περιβαλλοντικά βέλτιστο σενάριο. Η ανάλυση συμβολής για το Σενάριο 2 έδειξε ότι η κύρια πηγή επιβάρυνσης σχετίζεται με την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας χαμηλής τάσης, η οποία συνδέεται κυρίως με την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από πετρέλαιο. Στη συνέχεια, εξετάστηκαν τα σενάρια ενεργειακής βελτιστοποίησης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ενσωμάτωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορεί να μειώσει σημαντικά ορισμένες κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Συγκεκριμένα, η συνδυαστική εφαρμογή τεχνολογιών ΑΠΕ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μείωση στην κατηγορία της υπερθέρμανσης του πλανήτη, ενώ σημαντική μείωση παρατηρείται και στη σπανιότητα ορυκτών καυσίμων. Ωστόσο, η μείωση της χερσαίας οικοτοξικότητας παραμένει περιορισμένη, γεγονός που σχετίζεται κυρίως με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που συνδέονται με την παραγωγή φωτοβολταϊκών συστημάτων και τη χρήση μεταλλικών πρώτων υλών. Τέλος, η ανάλυση αβεβαιότητας Monte Carlo επιβεβαίωσε τη σχετική σταθερότητα των αποτελεσμάτων, παρουσιάζοντας χαμηλή έως μέτρια μεταβλητότητα στα βασικά στάδια της διεργασίας.

Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη αξιολόγησε την περιβαλλοντική βιωσιμότητα της παραγωγής βιοαιθανόλης από θαλάσσια μακροάλγη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το σενάριο που συνδυάζει όξινη προεπεξεργασία και ενζυμική υδρόλυση αποτελεί την περιβαλλοντικά βέλτιστη επιλογή, καθώς παρουσιάζει τόσο τη

μεγαλύτερη παραγωγή βιοαιθανόλης όσο και τη χαμηλότερη συνολική περιβαλλοντική επιβάρυνση. Παράλληλα, η ανάλυση ανέδειξε ότι η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα που επηρεάζει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της διεργασίας. Η διερεύνηση σεναρίων ενεργειακής βελτιστοποίησης έδειξε ότι η ενσωμάτωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορεί να μειώσει σημαντικά κατηγορίες επιπτώσεων, όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη και η σπανιότητα ορυκτών καυσίμων. Ωστόσο, η μείωση της χερσαίας οικοτοξικότητας παραμένει περιορισμένη, γεγονός που συνδέεται κυρίως με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που σχετίζονται με την φάση της παραγωγής φωτοβολταϊκού εξοπλισμού και τη χρήση μεταλλικών πρώτων υλών. Συνεπώς, η συνολική βιωσιμότητα της διεργασίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον ενεργειακό και τεχνολογικό σχεδιασμό του συστήματος.

Αξιολόγηση της Βιωσιμότητας και του Περιβαλλοντικού Αποτυπώματος Εναλλακτικών Ναυτιλιακών Καυσίμων με Χρήση της Μεθοδολογίας Well-to-Wake.

Γ.Σ. Ντόντος[1] και Γ. Παύλου[1]

[1]Τμήμα Ναυπηγών Μηχανικών, Σχολή Μηχανικών

Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Αιγάλεω, Ελλάδα

Corresponding author email: gdodos@uniwa.gr

Λέξεις κλειδιά: εναλλακτικά καύσιμα ναυτιλίας, αποτύπωμα άνθρακα, εκπομπές, απανθρακοποίηση, ανάλυση κύκλου ζωής

Περίληψη

Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στην συγκριτική αξιολόγηση των εναλλακτικών ναυτιλιακών καυσίμων βάσει κριτηρίων βιωσιμότητας (sustainability) και της δυναμικής τους για την επίτευξη των στόχων της απανθρακοποίησης (decarbonization) του κλαδου. Η ανάλυση βασίζεται στη μεθοδολογία του Κύκλου Ζωής (Life Cycle Assessment - LCA) υιοθετώντας την προσέγγιση Well-to-Wake (WtW), η οποία εξετάζει τόσο τις εκπομπές από την παραγωγή και μεταφορά του καυσίμου (Well-to-Tank) όσο και αυτές από την καύση επί του πλοίου (Tank-to-Wake).

Στο πλαίσιο της εργασίας εξετάζονται τέσσερις κύριες εναλλακτικές επιλογές καυσίμων: το Υγροποιημένο Φυσικό Αέριο (LNG), η Μεθανόλη, η Αμμωνία και το Υδρογόνο. Για κάθε καύσιμο αρχικά αναλύονται οι τρόποι παραγωγής (γκρί, μπλε, πράσινη οδός), τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά, οι απαιτήσεις αποθήκευσης και χειρισμού, η τεχνολογική ωριμότητα των συστημάτων πρόωσης και υποδομών ενώ γίνεται ανάλυση και των σχετικών οικονομοτεχνικών δεικτών. Η ανάλυση σε κάθε περίπτωση περιλαμβάνει τη σύγκριση με τα αντίστοιχα στοιχεία που αφορούν σε συμβατικό (πετρελαϊκής προέλευσης) καύσιμο ναυτιλίας (marine gas oil).

Η συγκριτική αξιολόγηση πραγματοποιείται σε τέσσερα επίπεδα: (α) σύγκριση μόνο των εκπομπών Tank-to-Wake, (β) σύγκριση Well-to-Tank για διαφορετικούς τρόπους παραγωγής του ίδιου καυσίμου, (γ) σύγκριση Well-to-Tank μεταξύ διαφορετικών καυσίμων στη βέλτιστη περίπτωση παραγωγής και (δ) συνολική σύγκριση Well-to-Wake, συμπεριλαμβανομένου και του εκτιμώμενου κόστους χρήσης.

Για την ποσοτική αποτίμηση του ενεργειακού και περιβαλλοντικού αποτυπώματος των καυσίμων και τεχνολογιών, η μελέτη αξιοποιεί το πρόγραμμα GREET MARINE MODULE 2024 (Greenhouse Gases, Regulated Emissions, and Energy Use in Technologies) για την ανάλυση κύκλου ζωής (life cycle inventory analysis). Η χρήση του GREET 2024 επιτρέπει την ακριβή αποτύπωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (CO_2, CH_4, N_2O), την ανάλυση διαφορετικών οδών παραγωγής καυσίμων και τη σύγκριση σεναρίων διαφοροποιημένου χρονοορίζοντα.

Τα ευρήματα καταδεικνύουν την αναγκαιότητα και τη σπουδαιότητα της συγκριτικής αξιολόγησης βιωσιμότητας και περιβαλλοντικού προφίλ βάσει της ολιστικής προσέγγισης Well-to-Wake έναντι της συμβατική εξέταση των εκπομπών Tank-to-Wake η οποία κρίνεται πλέον ως μη επαρκώς αποτελεσματική καθώς τα καύσιμα που εμφανίζουν μηδενικές εκπομπές άνθρακα κατά την καύση (όπως, παραδείγματος χάριν το υδρογόνο και η αμμωνία) ενδέχεται να έχουν υψηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα κατά το στάδιο παραγωγής τους. Αντίθετα, η προσέγγιση Well-to-Wake αναδεικνύει τους βέλτιστους συνδυασμούς τύπου καυσίμου – μεθόδου παραγωγής που έχουν τη δυναμική να επιτύχουν ουσιαστική μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος.

Oxygen Enrichment of Fluid Catalytic Cracking Units Using Electrolyzer-Derived Oxygen: Operational and Techno-Economic Assessment

D. Trigkas[1,2*], A.S. Kyriakidis[1,3], S. Giannisi[4], G. Mitkidis[4], S. Papadopoulou[1,2] and S. Voutetakis[1]

[1]Centre for Research and Technology Hellas (CERTH), 57001, Thessaloniki, Greece

[2]Department of Industrial Engineering and Management, International Hellenic University, 57001 Thessaloniki, Greece

[3]Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, 50100 Kozani, Greece

[4] Motor Oil (Hellas) Corinth Refineries S.A. (MOH), Marousi-Athens, Greece

Corresponding author email: dtrigas@certh.gr

keywords: *Fluid Catalytic Cracking (FCC); Oxygen Enrichment; Electrolyzer Oxygen Valorization; Techno-Economic Assessment.*

Introduction

Large-scale renewable H_2 production via water electrolysis generates substantial quantities of high-purity oxygen (≈8 kg O_2 per kg H_2). In most installations this O_2 is vented, despite its potential value in industrial processes. The integration of electrolyzer-derived O_2 into refinery units represents an opportunity for industrial symbiosis, improving both refinery performance and H_2 project economics. The Fluid Catalytic Cracking (FCC) unit is a promising candidate for O_2 valorization. FCC converts heavy hydrocarbons into lighter, high-value products through catalytic cracking. Coke deposition on the catalyst requires continuous regeneration via combustion in the regenerator, where air supply frequently constrains performance. O_2 enrichment increases coke combustion efficiency and enables either higher feed throughput or improved conversion. This study evaluates the integration of O_2 from a 30 MW electrolyzer and a 50 MW expansion case into an industrial FCC unit. Operational impacts and techno-economic performance are assessed over a 20-year horizon based on the concept assessment work performed in the EPHYRA project.

Materials and methods

The assessment of O_2 enrichment in the FCC unit was performed by combining operational modelling with a discounted techno-economic evaluation. Two electrolyzer capacities were analyzed: 30 MW (~36 kt/y O_2) and 50 MW (~60 kt/y O_2). Each configuration was evaluated at minimum, optimal and maximum load levels defined within the EPHYRA project framework. O_2 was assumed to be injected downstream of the FCC regenerator air blower while maintaining constant total oxidant flow (166 tph). Increasing O_2 injection proportionally reduces air flowrate, raising regenerator inlet O_2 concentration from the base case of 21% to up to 24.4%, depending on scenario (Table 5). Operational impacts were quantified by adapting a literature-based FCC O_2 enrichment performance chart (Reinhardt 2015, Linde 2017, Olesen 2009) to refinery baseline conditions (21% O_2, 74.53% gross conversion, 100% feed rate). A quadratic transformation aligned the reference curve with plant-specific operation, enabling estimation of feed rate and conversion changes at each enrichment level, as shown in Figure 19. Two strategies were examined: (i) feed throughput increase at constant conversion, representing removal of regenerator air constraints, and (ii) conversion increase at constant feed rate, representing enhanced catalyst regeneration and coke combustion efficiency (A. Products 1983). Percentage changes in feed rate or gross conversion were derived from the adjusted relationships.

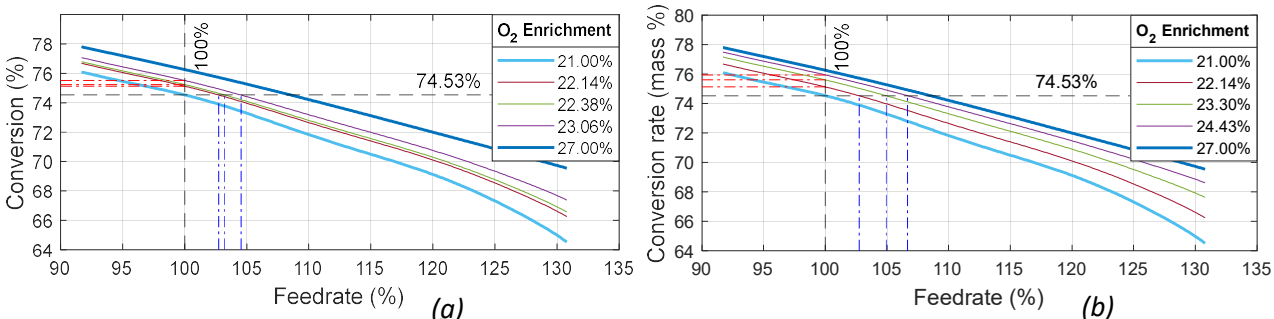


Figure 19. *Possible changes on feed rate or conversion on FCC unit according to O_2 enrichment resulting from the available O_2 from the three operational cases of the a) 30 MW and b) 50 MW Electrolyzer*

Economic evaluation was performed over a 20-year horizon using discounted cash flow analysis with a 10% discount rate. Capital expenditure included O_2 purification, recovery and distribution systems, pipeline installation, and an injection skid. Performance indicators included Benefit–Cost Ratio (BCR), Internal Rate of Return (IRR), and differential EBITDA relative to the base case. Sensitivity analysis applied ±10% variations to costs and benefits to evaluate investment robustness.

Results and discussion

The utilization of electrolyzer-derived O_2 to the FCC regenerator resulted in measurable improvements in both throughput and conversion performance. For the 30 MW electrolyzer case, the regenerator inlet O_2 concentration increased from the baseline 21% to approximately 23.06%, whereas for the 50 MW case, up to approximately 24.43% (Table 5). These enrichment levels enabled enhanced coke combustion rates and increased thermal availability within the regenerator, thereby expanding the FCC operational envelope. Under the feed rate increase strategy, where gross conversion was maintained at the baseline value of 74.53%, the 30 MW case achieved a throughput increase of approximately 4.55%, while the 50 MW case enabled a feed increase of up to 6.66%. The corresponding economic performance was highly favorable. For the 30 MW configuration, the 20-year discounted analysis shows an EBITDA increase of approximately 4.32% relative to the base FCC operation, with BCR above unity and strongly positive IRR. For the 50 MW configuration, EBITDA increases by 6.44%, reflecting the larger O_2 supply available for enrichment. In the throughput expansion strategy, the IRR of the O_2 enrichment investment reaches up to 213%, indicating substantial value creation relative to the limited capital expenditure required for O_2 purification, recovery, and injection infrastructure. The observed improvement in operating profitability arises primarily from increased product volumes while maintaining the overall product yield distribution of the FCC unit. When operating under the conversion increase strategy at constant feed rate, O_2 enrichment increased gross conversion from 74.53% to approximately 75.52% in the 30 MW case and up to 75.94% in the 50 MW case. The higher conversion shifted the product yield distribution toward lighter, higher-value fractions, including LPG, light naphtha, and olefins, while reducing the production of heavy cycle oil (HCO) and light cycle oil (LCO). Although the EBITDA increment under this strategy was lower than in the throughput expansion case, approximately 1.19% for 30 MW and 1.71% for 50 MW, the benefit-cost ratios were substantially higher due to the lower incremental operational exposure. The IRR reached 57% in the 50 MW case, confirming strong economic attractiveness even when prioritizing product yield improvement over throughput expansion.

Table 5. *O_2 production, enrichment and technoeconomic metrics under different electrolyzer loads*

	Load (%)	O_2 (kta)	O_2 (%)	Conversion (%)	D_{EBITDA} (%)	BCR	IRR (%)	Feed (%)	D_{EBITDA} (%)	BCR	IRR (%)
30MW	56	19.97	22.14	75.13	0.72	2.95	31	102.74	2.64	1.14	116
	67	24.09	22.38	75.24	0.85	3.47	37	103.22	3.1	1.14	136
	100	35.92	23.06	75.52	1.19	4.86	52	104.55	4.32	1.15	189

50MW	**33**	19.97	22.14	75.13	0.72	2.23	23	102.74	2.64	1.13	87
	67	40.12	23.30	75.60	1.29	3.99	43	104.94	4.75	1.14	157
	100	59.92	24.43	75.94	1.71	5.29	57	106.66	6.44	1.15	213

Sensitivity analysis demonstrated the robustness of the O_2 enrichment investment under ±10% variation in both costs and benefits. In all examined scenarios, BCR remained above unity and IRR remained well above the applied discount rate, confirming resilience to moderate market and cost fluctuations. Overall, directing electrolyzer-derived O_2 to the FCC unit, maximizes both economic performance and operational flexibility, with the 50 MW configuration delivering the most favorable results due to the higher O_2 availability.

Acknowledgements: The authors would like to acknowledge funding received within the framework of the EPHYRA project, funded by the Clean Hydrogen Partnership and its members Hydrogen Europe and Hydrogen Europe Research under Grant Agreement No. 101112220.

References

A. Products, *Increasing FCC Output by Oxygen Enrichment*, Gulf Publishing Co., Houston, Texas, 1983.

Linde, *Improving Performance of FCC Units by Oxygen Enrichment*, 2017.

Olesen J., *Increasing FCC yields with oxygen enrichment* (Praxair), PTQ, 2009.

Reinhardt H. J., Obermeyer H. D., Schreiner B., Wolf S., *Oxygen enrichment for intensification of air oxidation reactions* (Linde), 2015.

Development of Monometallic and Bimetallic Mo-, Ni- and Co-Based Dispersed Catalysts for Slurry Phase Bio-, Waste-and Fossil-derived Heavy Oil Hydrotreating

F. Papadopoulou[1,2], E.E. Kopalidou[1], A.A. Lappas[1] and E. Heracleous[1,2]

[1]Chemical Process & Energy Resources Institute CPERI/CERTH, Thessaloniki, Greece

[2]School of Science & Technology, International Hellenic University, Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: florpapad@certh.gr

Keywords: *Dispersed Catalysts; Mo-, Ni- and Co-octoates; Heavy oils; Slurry Reactor; Hydrotreating.*

Introduction

In recent years, growing attention has been focused on technologies for upgrading low-value unconventional heavy oils derived from bio-, waste-, and fossil sources. Among the available processes, slurry phase hydrocracking utilizing transition metal-based dispersed catalysts has demonstrated significant potential for upgrading such challenging feedstocks, while reducing the coking and plugging problems typically encountered with fixed-bed reactors [1]. In a previous work [2], we demonstrated the use of Mo-based dispersed catalyst, using oleo-soluble Mo-octoate as precursor, for the slurry hydrocracking of VGO as model feedstock in both semi-batch and continuous slurry reactors. It was shown that the precursor is converted, under reaction conditions, to MoS_2 nanoparticles of hexagonal structure with laminar morphology. Tests at varying Mo concentration and reaction time indicated that the hydrodesulfurization reactions are catalytically-driven, while cracking follows the thermal free-radical reaction mechanism. The present study extends this work and investigates the hydrotreatment of both fossil and bio-based heavy oils in the presence of monometallic and bimetallic Mo-, Ni- and Co-based dispersed catalysts in a slurry-type batch reactor. In particular, the type and combination of transition metals, as well as the catalyst concentration in the slurry are thoroughly assessed. Detailed characterization of the feedstocks and the upgraded products, including gas, liquid and solid fractions, is conducted to assess the hydrodesulfurization and hydrocracking performance, as well as the *in-situ* formation of catalytic nanoparticles.

Experimental Part

Slurry phase hydrocracking was carried out in a stirred semi-batch autoclave reactor at 400 °C under constant H_2 pressure of 100 bar. The influence of operating parameters, including active metal concentration (250 - 3000 wppm) and precursor type/combination (single or binary systems based on Mo- (15 wt.% Mo), Co- (10 wt.% Co) and Ni-octoate (10 wt.% Ni)), on feed conversion and hydrodesulfurization efficiency was evaluated. Following reaction, the products were separated into gaseous, liquid, and solid fractions. The gaseous products were analyzed with GC. The recovered solid fraction was washed with toluene, dried and characterized by elemental analysis, X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) to assess coke deposition and catalyst nanoparticle formation. The liquid product was extensively analyzed (elemental analysis, density, SimDis) to evaluate its fuel properties and upgrading efficiency.

Results and Discussion

The effect of the active metal was first assessed by performing slurry phase hydrocracking of VGO with the Mo-, Co- and Ni-octoate precursors in a metal concentration range of 250 - 3000 wppm. As shown in **Figure 1a**, the hydrodesulfurization degree is significantly affected by the nature of the transition metal. The highest sulfur removal is achieved in the presence of the Mo-based catalyst, followed by Co and Ni, that exhibits the worst performance across the entire range of concentrations. In terms of hydrocracking, the residue conversion (**Figure 1b**), including the residue, diesel, and gasoline fractions are comparable in both catalytic and non-catalytic thermal experiments, confirming our previous observation that cracking mainly

occurs thermally [2]. The analysis of the recovered solid product confirms the formation of MoS_2, Co_9S_8, or Ni_3S_2 nanoparticles, which catalyze the observed hydrodesulfurization reactions.

Binary dispersed Co-Mo and Ni-Mo catalytic systems with Co/(Co + Mo) and Ni/(Ni + Mo) weight ratio from 0 to 1 were investigated at total metal concentration of 2000 wppm. For these tests, the precursor liquids were pre-mixed at the appropriate concentration before being introduced in the reactor. **Figure 2a** illustrates the hydrodesulfurization performance of the binary systems as a function of the metals ratio. The results suggest a significant synergistic effect between Mo and Co or Ni, with the Co-Mo system achieving HDS degree > 70 %. The metals ratio does not appear to have a significant impact on the catalytic performance, at least in the investigated range. **Figure 2b** shows the XRD patterns of the recovered catalyst nanoparticles after washing with toluene and drying. The diffractograms confirm the successful conversion of the octoate precursors into catalytically active MoS_2, Co_9S_8, and Ni_3S_2 nanoparticles. The bimetallic systems exhibit the diffraction peaks of both sulfide phases, indicating their co-existence. The optimum Co-Mo binary catalyst is currently being tested for the hydrotreating of fast biomass pyrolysis oil and hydrothermal liquefaction oil from sewage sludge.

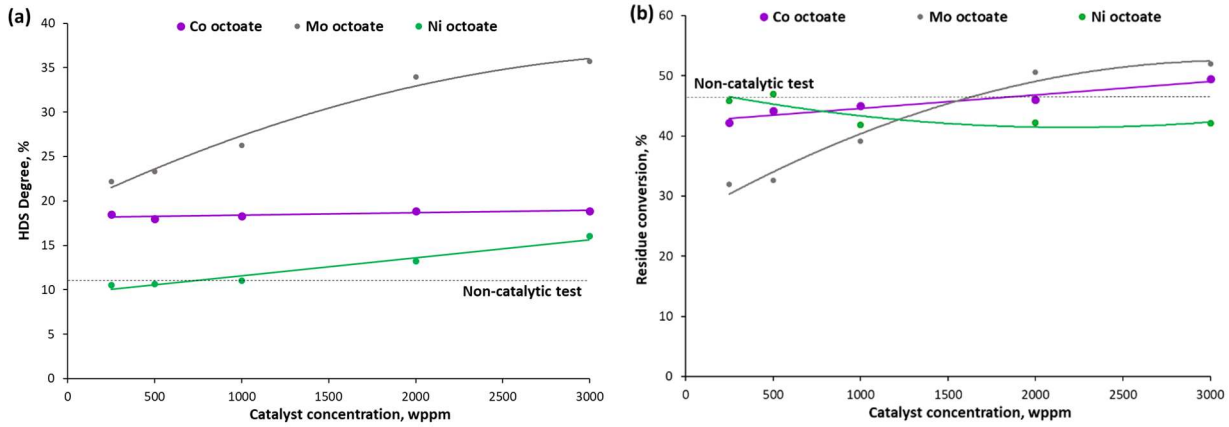


Figure 1. *Effect of catalyst on (a) Hydrodesulfurization degree (b) Residue conversion.*

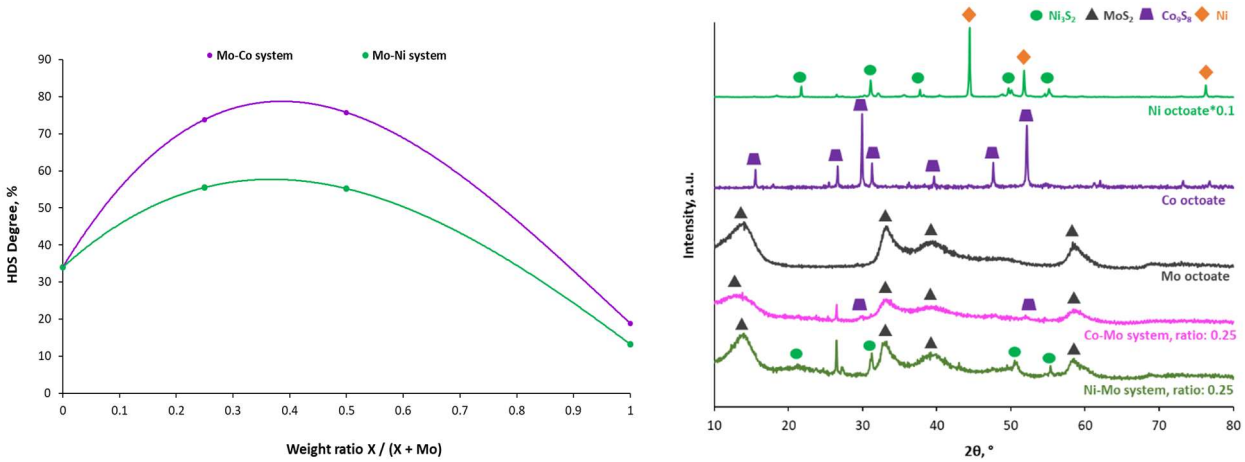


Figure 2. *(a) Hydrodesulfurization degree of monometallic and bimetallic catalysts (b) XRD patterns of catalyst nanoparticles formed during VGO hydrotreatment at 400 °C.*

Conclusions

The hydrodesulfurization performance in slurry phase hydrotreating is strongly influenced by the nature and the concentration of the active metal. Mo, in synergy with Co, achieves the optimum performance, with > 70 % sulfur removal. In contrast, hydrocracking activity is similar under catalytic and non-catalytic

conditions, indicating that cracking primarily occurs via thermal reactions. Solid analysis confirms the successful conversion of the octoate precursors into catalytically active nanoparticles, emphasizing the role of the precursors' in -situ conversion to the hydrotreatment performance.

Acknowledgements: This research has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under grant agreement No 101118265 (CAPTUS - Demonstrating energy intensive industry-integrated solutions to produce liquid renewable energy carriers from CAPTUred carbon emissionS).

References

[1] Angeles M.J. et al., 2014. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. *Catal. Today*, 220-222, 274-294.

[2] Heracleous E., Papadopoulou F., Lappas A.A., 2025. Slurry-phase hydrotreating of vacuum gas oil with Mo-based dispersed catalyst in semi-batch and continuous reactors. *Fuel Process. Technol.*, 276, 108271.

Exploring Electrified CO_2-to-Light Olefins: A Margin Study for Future Industrial Symbiosis

E. Nanaki[1,2], M. Papageorgiou[1], C. Athanasiou[3,4] and G.E. Marnellos[5]

[1]Dept. New Technologies and Alternative Energy Sources, HELLENiQ ENERGY, Athens, Greece

[2]University of Aarhus, Dept. of Business Development and Technology, Herning, Denmark

[3]Democritus University of Thrace, Department of Environmental Engineering, Xanthi, Greece

[4]Chemical Process & Energy Resources Institute, CERTH, Thermi, Thessaloniki, Greece

[5]Aristotle University of Thessaloniki, Dept. of Chemical Engineering, Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: enanaki@helleniq.gr

keywords: Light Olefins; Co-Ionic Electrochemical membrane reactors (ci-EMRs); Market Analysis; Innovation.

Introduction

Global demand for light olefins continues to grow steadily. Recent market analyses indicate that global ethylene production capacity is expected to increase from approximately 158 Mt in 2026 to around 194 Mt by 2031, corresponding to a compound annual growth rate (CAGR) of approximately 4.2%. During the same period, global propylene capacity is projected to increase from roughly 147 Mt to about 188 Mt, corresponding to a CAGR of approximately 5.0%. At the same time, the geographical distribution of petrochemical production is changing significantly. Over the past decade, ethylene production capacity in China has expanded rapidly, while the United States has strengthened its position through the availability of low-cost ethane derived from shale gas. In contrast, European ethylene capacity has declined due to higher feedstock costs and stricter environmental regulations. The European Union Emissions Trading System (EU ETS) further increases production costs for energy-intensive industries by introducing carbon pricing mechanisms. Producing one tonne of ethylene from naphtha feedstock emits approximately 1.135 t CO_2-equivalent, while ethane-based cracking emits around 0.84 t CO_2-equivalent. Based on the average EU carbon price of €49.81/t CO_2, this corresponds to an additional cost of approximately €56/t ethylene for naphtha-based production. As carbon prices are expected to increase further, the competitiveness of European petrochemical production is likely to face additional pressure. These challenges have stimulated research into alternative production pathways that combine decarbonization with industrial competitiveness. Electrified chemical processes that integrate renewable electricity, hydrogen production, and catalytic CO_2 conversion represent a promising approach. In particular, processes based on co-ionic electrochemical membrane reactors (ci-EMRs) could enable the direct conversion of CO_2 and hydrogen into hydrocarbons. This study investigates the techno-economic potential of electrified light-olefin production by examining the influence of reaction selectivity, electricity price, and electrolyzer technology on process margins[1-3].

Materials and methods

This study performs a parametric techno-economic screening of electrified light-olefin production from CO_2 and hydrogen under conditions relevant to European refinery-integrated petrochemical systems. The analysis is normalized to 1 tonne of total olefins (ethylene + propylene) and evaluates how reaction selectivity (16%, 21%, 24%) and electricity price (€74, €92, €112/MWh) influence economic performance. Product value is calculated from the market value of all product streams, with two cases considered: hydrogen treated as a co-product or internally recycled. Electricity cost, dominated by hydrogen electrolysis, is the main operating cost included in the model. Capital costs, separations, compression, catalyst replacement, and CO_2 capture are excluded; therefore, the results represent an early-stage parametric screening rather than a full techno-economic assessment.

Results and discussion

Based on the three selectivity scenarios the quantities of all products are depicted in figure 1. The calculated total gross product values are therefore approximately €6461/t olefins for the 16% selectivity case, €5410/t olefins for the 21% case, and €4898/t olefins for the 24% case.

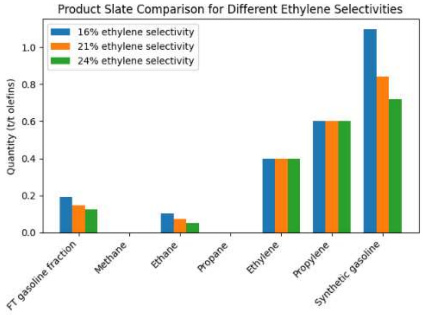


Figure 20. Products of all selectivity scenarios (16%,21%,24%)

The combined value of ethylene and propylene remains constant at approximately €963 per tonne of olefins, since the analysis is normalized to one tonne of total olefins. However, the value of secondary hydrocarbons and hydrogen decreases as selectivity increases. Residual hydrogen accounts for the largest share of gross product value in all scenarios, particularly at lower selectivity levels. This indicates that hydrogen management plays a critical role in determining the economic outcome of the process. If hydrogen is assumed to be recycled internally rather than sold as a co-product, the monetizable value of the product slate decreases substantially. Under these conditions, the monetizable value falls to approximately €2908/t olefins at 16% selectivity, €2406/t olefins at 21% selectivity, and €2165/t olefins at 24% selectivity. Finally, the effect of the electrolyzer type on the overall electricity cost was also examined (figure 2). It is evident that SOEC/SOFEC electrolyzer reduced the electricity cost for all cases examined by 30%

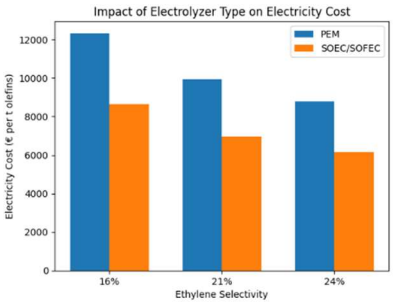


Figure 21. Impact of Electrolyzer Type on Electricity cost for 16%, 21% and 24% selectivity

Conclusions

This study demonstrates that the economic feasibility of light olefin production via electrification is highly sensitive to two key factors: reaction yield and electricity price. Since hydrogen generation through electrolysis represents the dominant energy demand of the system, electricity cost has a particularly significant influence on the overall process economics. At the same time, the carbon-negative potential of the technology and the availability of CO_2 credits may play an important role in improving its long-term economic viability. For large-scale deployment, securing access to competitively priced renewable electricity and optimizing conversion efficiency will be essential. If these conditions are achieved, the technology could offer a sustainable alternative to conventional olefin production routes and position early adopters at the forefront of the low-carbon transition in the petrochemical industry.

Acknowledgements: Part of this work has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation program under Grant Agreement No. 101099717 (ECOLEFINS)

References

1. IEA. (2020). Energy Technology Perspectives 2020. IEA, Paris, France. Available online: https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2020
2. Boulamanti, A.; Moya, J.A. (2017). Production costs of the chemical industry in the EU and other regions: Ammonia, methanol and light olefins. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 68, 1205–1212.
3. Selting, B.; Carratta, G. (2025). Ethylene production in the petrochemical industry: Competitive risks and impacts of the EU emission trading scheme. Journal of Business Chemistry, 22(1), 33–45.

Integrated methodology for industrial-transport risk assessment

A. Karakoltzidis[1,2], M. Christolis[3], N. C. Markatos[3], S. Karakitsios[1,2,4,5], D. A. Sarigiannis[1,2,4,5,6]

[1]HERACLES Research Center on the Exposome and Health, Center for Interdisciplinary Research and Innovation, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

[2] Environmental Engineering Laboratory, School of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

[3] School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens

[4]EnvE.X, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

[5]National Hellenic Research Foundation, Athens, Greece

[6]University School of Advanced Study IUSS, Pavia, Italy

Corresponding author email: sarigiannis@auth.gr

keywords: *quantified risk assessment; consequence analysis; domino effects; societal risk; multi-hazard systems.*

Introduction

Major-hazard industrial sites that interact with linear transport corridors create potential coupled accident pathways, exposure of both fixed and transient populations, and escalation mechanisms that are not adequately represented by a single assessment method. This work presents an integrated methodology for risk assessment at such interfaces, designed to reduce over-reliance either on uncertain event statistics or on overly conservative worst-case assumptions. The aim was to develop a transferable decision-support framework that captures routine accident contributions, low-frequency/high-consequence escalation scenarios, and additional hazards that cannot be robustly quantified with conventional models.

Materials and methods

The methodology combines three complementary layers: (i) probabilistic quantified risk assessment (QRA), (ii) deterministic consequence analysis, and (iii) structured qualitative identification of non-quantified hazards. The probabilistic module estimates specific location risk, individual risk and aggregate/societal risk for workers, fixed occupants and transient users, while accounting for sheltering effects and time-at-risk. Accident frequencies for hazardous-load transport were derived from an established European methodology and adapted to the local operating envelope through assumptions on traffic intensity, unit capacity, representative load mix, speed and occupancy. Scenario generation covered release, ignition, overpressure and thermal effects, together with impact-induced loss of containment and escalation to adjacent process equipment. Domino probabilities were estimated with a dedicated procedure and propagated into the QRA using SAFETI/DNV. The deterministic layer was used to map effect zones and emergency planning requirements, whereas a safety factor and parametric analysis were introduced to address epistemic uncertainty. Additional hazards not readily captured by mathematical models were evaluated qualitatively.

Results and discussion

Application of the framework showed that the combined approach provides a substantially more informative basis for decision-making than any single method alone. The probabilistic layer captured the spatial redistribution of risk and supported comparison against individual and societal acceptance criteria; the deterministic layer made escalation footprints, evacuation needs and potentially critical exposure zones explicit; and the qualitative layer highlighted infrastructure interactions, utility-related events, concurrent incidents and emergency-response complexity. The methodology was particularly useful for testing sensitivity to key assumptions such as traffic intensity, representative load composition, impact spacing,

transient-population representation and uncertainty factors. By integrating these outputs, the framework supports ALARP-oriented interpretation of results and enables consistent comparison of mitigation measures, operational restrictions and alternative design or routing options.

Conclusions

The proposed methodology offers a transferable and readily scalable tool for assessing coupled industrial-transport risks in complex major-hazard environments. Its main added value is the explicit integration of probabilistic, deterministic and qualitative evidence, which improves treatment of uncertainty, domino effects, multi-hazard interaction and transient exposure. The framework can support safer layout planning, emergency preparedness and option appraisal in sensitive applications where detailed site disclosure is not desirable.

Optimizing in silico sour gas processing for offshore deepwater gas technology applications in the Eastern Mediterranean Region

K. Georgiou[1,2], N. Droushiotis[1], P. Stephanou[2] and A. Konstantinou[2]

[1]Cyprus Hydrocarbons Company, Nicosia, Cyprus

[2]Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, Limassol, Cyprus

Corresponding author email: k.georgiou@chc.com.cy

keywords: *Natural gas; aspen plus; seawater scrubber; legislation limits.*

Introduction

Natural gas (NG) demand is continuously increasing while easily accessible hydrocarbon reserves are decreasing. Thus, the industry has pushed its interest toward technically challenging deepwater targets. Where these contain sour components, offshore sour gas management may constrain development flexibility and limit viable development options. A sour gas field is defined as a gas containing hydrogen sulfide (H_2S) levels above 4 parts per million of volume (ppmv), while a gas that includes significant concentrations of H_2S and/or CO_2 is referred to as acid gas (Goodwin et al., 2015; Mokhatab et al., 2019a; Price et al., 1986) and presents considerable challenges for extraction and processing. The removal of H_2S, also known as NG sweetening (Mokhatab et al., 2019a), is a crucial procedure due to its toxicity, associated health risks, and stringent environmental restrictions that apply to both offshore and onshore processing.

In contrast to onshore operations, offshore deepwater processing faces unique challenges. Among these challenges are space constraints, stringent health, safety, and environmental (HSE) requirements, offshore operating conditions, reservoir location and hydrocarbon characteristics, and development plans requiring high natural gas flow rates.

Materials and methods

This study uses Aspen Plus software to evaluate the feasibility of an integrated process line-up for managing sour gas based on offshore natural gas deslupurization. The proposed line-up contains an amine unit, a thermal oxidizer, a seawater scrubber column, and an aeration tank. In the absence of literature data for the validation of the entire process line-up, the model was validated by comparing its most critical unit, the seawater scrubber, against available literature data (Ibrahim, 2016).

After validation, the Electrolyte Non-Random Two Liquid (ELECNTRL) activity coefficient model that estimates the activity coefficients of the liquid phase ionic species (Flagiello et al., 2018) was used to develop the model. Within ELECNTRL, the Redlich-Kwong equation of state (EOS) is used for all vapor phase properties. For air, we have used the Peng-Robinson EOS. A rate-based approach using the RADFRAC model (with 10 theoretical stages) was employed to simulate the scrubber. Reactions, reaction constants and equations considered in this work were obtained from the literature. Specifically, the equilibrium reactions implemented in the absorber unit were adopted from Flagiello et al. (Flagiello et al., 2018), the kinetic reaction used for the tank unit was taken from Lancia et al. (Lancia et al., 1996) and the appropriate air flow rate in the tank unit was calculated from the proposed equation of Woodard et al. (Woodard & Curran Inc, 2006).

The proposed line-up was optimized using a natural gas flow rate range of 200-600MMscfd and H_2S concentration range of 50-300 ppmv to meet both SO_2 and pH legislative requirements of 200mg/Nm^3 and 6.5 respectively.

Results and discussion

The final process flow diagram considered the addition of heat exchangers to minimize energy requirements.

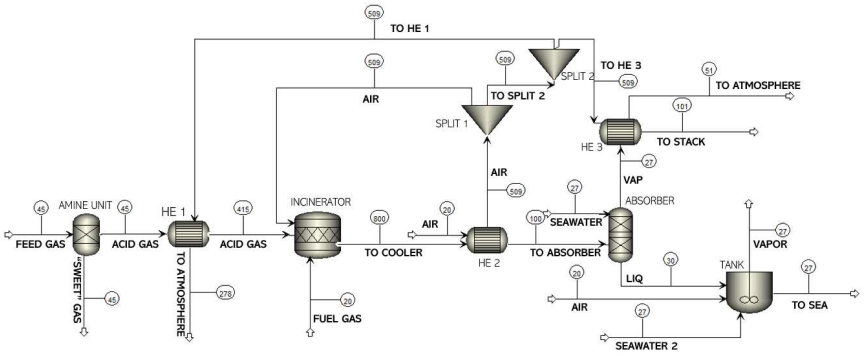


Figure 22: *Optimized Process Flow Diagram with heat exchangers including the temperatures (°C) (Georgiou et al., 2026).*

A sensitivity analysis, performed using a tornado graph, identified key operational parameters that affect emissions, including seawater temperature, gas flow rate, seawater flow rate, and H_2S concentration.

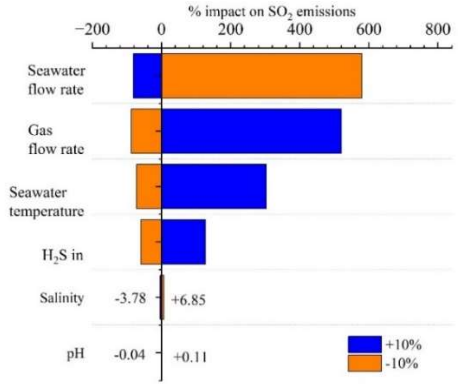


Figure 23: *Tornado graph showing the impact of ±10% parameter variations on emissions (Georgiou et al., 2026).*

Conclusions

The proposed line-up showed that the strict environmental limitations can be successfully met for both onshore and offshore environments. The model also showed how emissions are affected by different parameters and was also optimized to minimize energy requirements by the addition of heat exchangers.

Acknowledgements: The project SUGARS (PHD IN INDUSTRY/1222/0123) is funded by the Republic of Cyprus through the Research and Innovation Foundation (RIF) under the pilar "Smart Growth", and programme PHD IN INDUSTRY.

References

Georgiou, K., Konstantinou, A., Stephanou, P.S., Droushiotis, N., 2026. Process Modeling as a Power Tool for Optimization of Seawater Scrubbing for Offshore Natural Gas Desulfurization. Chem. Eng. Process.

submitted.

Goodwin, M.J., Musa, O.M., Steed, J.W., 2015. Problems Associated with Sour Gas in the Oilfield Industry and

Their Solutions. Energy and Fuels 29, 4667–4682.

Mokhatab, S., Poe, W.A., Mak, J.Y., 2019a. Handbook of natural gas transmission and processing: Principles and practices, Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practices. Elsevier.

Price, B.C., Zey, A.F., Ryan, J.M., 1986. Sour gas processing for gas sales and LNG production, in: Paper Presented at the International Meeting on Petroleum Engineering, Beijing, China, March 1986. pp. 145–

Flagiello, D., Erto, A., Lancia, A., Di Natale, F., 2018. Experimental and modelling analysis of seawater scrubbers for sulphur dioxide removal from flue-gas. Fuel 214, 254–263.

Lancia, A., Musmarra, D., Pepe, F., 1996. Uncatalyzed heterogeneous oxidation of calcium bisulfite. Chem. Eng. Sci. 51, 3889–3896.

Woodard & Curran Inc, 2006. Methods for Treating Wastewaters from Industry, in: Industrial Waste Treatment Handbook. Butterworth-Heinemann, pp. 149–334.

Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Integrating Green Hydrogen (H_2) into Citizen Energy Communities for a Decentralized Clean Energy Transition

A. Rontogianni[1], A. Mitsotakis[2] and P. Grammelis[2]

[1]Laboratory of Physical Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemical and Environmental Engineer, Technical University of Crete, 73100 Chania, Greece
[2]CERTH—Centre for Research and Technology Hellas, Chemical Process and Energy Resources Institute, Egialias 52, 15125 Marousi, Greece
Corresponding author email: anatolirontogianni@proton.me

keywords: *Green H2; Energy Communities; Energy democracy; TEA*

Introduction

The transition toward a democratic climate-neutral energy system[1,2] requires the deployment of innovative technologies and the development of new governance models that promote decentralized and participatory energy systems[3]. Green hydrogen, produced through water electrolysis powered by renewable energy sources, is increasingly recognized as a key energy carrier capable of enabling large-scale energy storage and supporting the decarbonisation of sectors that are difficult to electrify, such as heavy industry, long-distance transport and chemical production[4] thereby affecting a wide range of socio-economic sectors.

At the same time, Citizen Energy Communities (CECs) have emerged as an innovative governance model for collective energy production, management, and consumption[5]. Through participatory ownership structures and democratic governance mechanisms, these initiatives enhance energy democracy, empower local actors in the energy transition, and can improve the social acceptance of renewable energy technologies[6,7]. Integrating green hydrogen systems within energy communities may provide new opportunities for local energy storage, sector coupling, and improved utilization of surplus renewable electricity generated by renewable energy systems (REs), like photovoltaic and wind, installations[8].

Materials and methods

This study investigates the potential synergies between green hydrogen production and citizen energy communities by examining how decentralized hydrogen systems can be incorporated into local renewablebased energy ecosystems. Particular attention is given to the use of excess renewable electricity for hydrogen production via electrolysis, enabling energy communities to store energy, supply hydrogen for mobility or industrial uses, and increase system flexibility, by mitigating seasonal and climate oriented fluctuations[9]. Additionally, the study explores the technological, economic, and institutional challenges associated with the implementation of such systems. These include the cost of electrolysis technologies, system integration and energy management, and the regulatory frameworks governing energy communities and hydrogen markets. A techno-economic perspective is adopted to assess the feasibility of community-scale hydrogen production, including capital expenditure (CAPEX), operational expenditure (OPEX), and the levelized cost of hydrogen (LCOH), under three graduated-scale scenarios as presented in Figure 1.

Results and discussion

The findings, in Figure 1, suggest that integrating green hydrogen within citizen energy communities could represent a promising pathway for accelerating the clean energy transition, enhancing local energy resilience, and strengthening both energy democracy and citizen participation in sustainable energy systems. The system can operate in small, medium, and large communities, with increasing renewable capacity and hydrogen production as community size grows. Economic indicators show that larger communities achieve lower levelized cost of hydrogen (LCOH) and shorter payback periods, highlighting improved economic feasibility with scale.

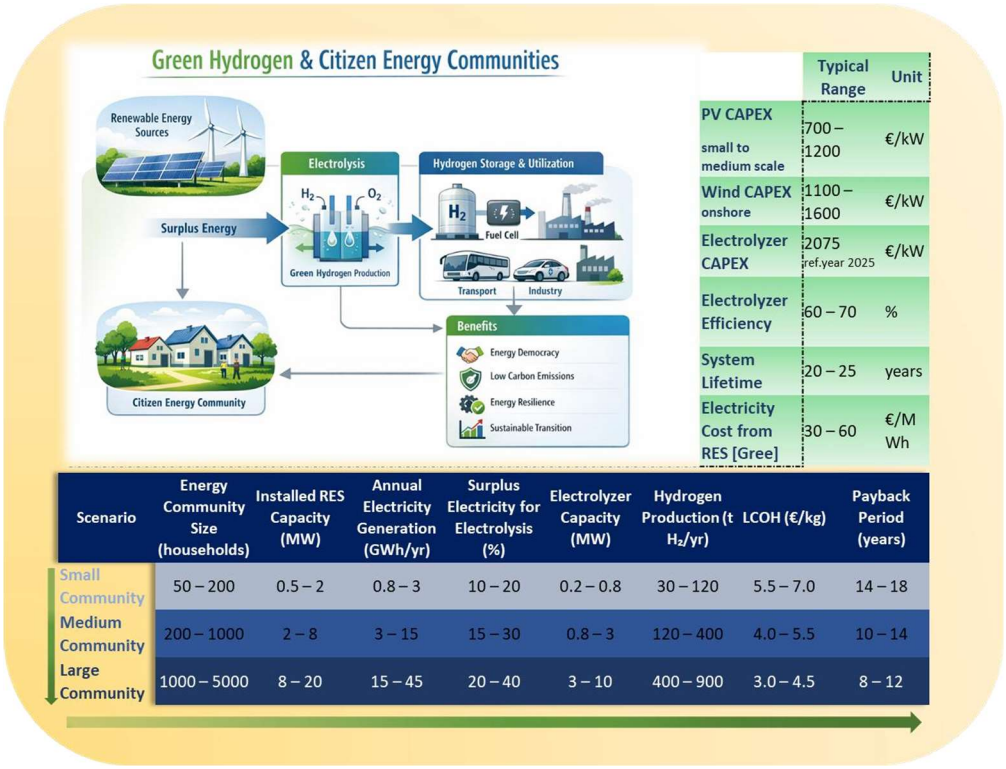


Figure 1. *Integrating Green Hydrogen (H_2) into Citizen Energy Communities, graphical concept implementation*

References

(1) Wahlund, M.; Palm, J. The Role of Energy Democracy and Energy Citizenship for Participatory Energy Transitions: A Comprehensive Review. *Energy Research & Social Science* **2022**, *87*, 102482. https://doi.org/10.1016/j.erss.2021.102482.

(2) *Democracy and the European Green Deal*. https://www.greendealnet.eu/sites/default/files/202503/PDF%20carousel%20LI_resized.pdf (accessed 2026-03-01).

(3) Baasch, S.; Maschke, J. Participatory Governance in Decentralized Energy Transition: Long-Term Findings from a Municipal Case Study in Germany. *Journal of Environmental Policy & Planning* **2025**, *27* (3), 244–259. https://doi.org/10.1080/1523908X.2025.2464139.

(4) Staffell, I.; Scamman, D.; Velazquez Abad, A.; Balcombe, P.; Dodds, P. E.; Ekins, P.; Shah, N.; Ward, K. R. The Role of Hydrogen and Fuel Cells in the Global Energy System. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (2), 463–491. https://doi.org/10.1039/C8EE01157E.

(5) Koltunov, M.; Pezzutto, S.; Bisello, A.; Lettner, G.; Hiesl, A.; Van Sark, W.; Louwen, A.; Wilczynski, E. Mapping of Energy Communities in Europe: Status Quo and Review of Existing Classifications. *Sustainability* **2023**, *15* (10), 8201. https://doi.org/10.3390/su15108201.

(6) Koumparelou, A.; Paidakaki, A.; Armas-Díaz, A. Energy Community Practice in Greece: A Step towards Energy Democratisation? *Local Environment* **2025**, 1–21. https://doi.org/10.1080/13549839.2025.2560356.

(7) European Commission. Joint Research Centre. *Energy Communities: An Overview of Energy and Social Innovation.*; Publications Office: LU, 2020. https://doi.org/10.2760/180576.

(8) Kebede, M. H.; Ustolin, F.; Völler, S.; Korpås, M.; Oleinikova, I. System Integration of Large-Scale Green Hydrogen Production: Conceptualization, Challenges, and Opportunities. *Energy Conversion and Management: X* **2025**, *28*, 101365. https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2025.101365.

(9) Wu, Y.; Zhong, L. Decarbonizing Urban Residential Communities with Green Hydrogen Systems. *Nat Cities* **2025**, *2* (1), 81–92. https://doi.org/10.1038/s44284-024-00178-7.

Διερεύνηση της ποιότητας ανάφλεξης φυτικών ελαίων ως υποκατάστατων των υπολειμματικών καυσίμων της ναυτιλίας

I.N. Χαρίτος[1] και Δ. Καρώνης[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: in_xaritos@mail.ntua.gr

Περίληψη

Μια περίληψη μίας παραγράφου, έως 300 λέξεις το μέγιστο, πρέπει να εμφανίζεται στην κορυφή της πρώτης σελίδας, μετά τον τίτλο της εργασίας και μετά τα ονόματα των συγγραφέων (χωρίς αρίθμηση ενότητας)

Λέξεις κλειδιά: *ναυτιλιακά καύσιμα, ποιότητα ανάφλεξης, φυτικά έλαια, ανανεώσιμα υποκατάστατα καυσίμων.*

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Λόγω του ολοένα και αυξανόμενου μεγέθους των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής, καταβάλλονται προσπάθειες για την εξεύρεση κατάλληλων και ανανεώσιμων εναλλακτικών πηγών ενέργειας για την κάλυψη των απαιτήσεων των βιομηχανιών και τη διατήρηση ή την αύξηση του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων. Ένας τέτοιος επηρεαζόμενος κλάδος είναι η ναυτιλία, η οποία χρησιμοποιεί σχεδόν αποκλειστικά ορυκτά καύσιμα, με πρόσφατες προσπάθειες να καταβάλλονται για την υποκατάστασή τους. Αυτό υπογραμμίζεται από την πιο πρόσφατη αναθεώρηση του προτύπου ISO 8217 για τα καύσιμα πλοίων του 2024, το οποίο καθορίζει νέες κατηγορίες για μίγματα υπολειμματικών καυσίμων με μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAMEs). Δεδομένου ότι η ναυτιλία είναι ένας από τους σημαντικότερους και πιο επιδραστικούς τομείς της παγκόσμιας οικονομίας που επηρεάζει το κόστος όλων των αγαθών, είναι ζωτικής σημασίας οι προτεινόμενες λύσεις για εναλλακτικά καύσιμα να είναι φθηνές και, εφόσον αυτό είναι δυνατόν, να μπορούν να χρησιμοποιηθούν με την υπάρχουσα τεχνολογία. Υπό το πρίσμα της ελαχιστοποίησης του κόστους του καυσίμου, στην παρούσα μελέτη θα εξεταστούν τα φυτικά έλαια ως υποκατάστατα των υπολειμματικών καυσίμων.

Στόχος της παρούσας έρευνας είναι η αξιολόγηση της χρήσης φυτικών ελαίων ως εναλλακτικού καυσίμου για τη ναυτιλία, αξιολογώντας την ποιότητα ανάφλεξης των φυτικών ελαίων σε θάλαμο καύσης σταθερού όγκου, η οποία επιχειρεί να αναπαράγει τις συνθήκες λειτουργίας βαρύτερων πετρελαιοκινητήρων. Για να επιτευχθεί αυτό, διαφορετικά φυτικά έλαια θα δοκιμαστούν και θα συγκριθούν με συμβατικά υπολειμματικά καύσιμα, όσον αφορά στην αναμενόμενη συμπεριφορά τους εντός του κινητήρα. Θα μελετηθεί επίσης η επίδραση της σύνθεσης λιπαρών οξέων των φυτικών ελαίων στην ποιότητα ανάφλεξης, καθώς και η συσχέτιση μεταξύ του Εκτιμώμενου Αριθμού Κετανίου (ECN), που μετράται στον θάλαμο καύσης σταθερού όγκου, και του Δείκτη Αρωματικότητας (CCAI), ο οποίος προκύπτει από έναν εμπειρικό τύπο και αποτελεί επί του παρόντος το μέτρο της ποιότητας ανάφλεξης των υπολειμματικών καυσίμων.

2.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για τους σκοπούς της πειραματικής μελέτης, εξετάστηκαν 15 δείγματα ραφιναρισμένων φυτικών ελαίων και 20 δείγματα υπολειμματικών καυσίμων.

Για να εξαχθεί η σύσταση των φυτικών ελαίων, ένα δείγμα από το καθένα μετεστεροποιήθηκε και η σύστασή τους προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο δοκιμής EN 14103. Ο αριθμός ιωδίου υπολογίστηκε μέσω χρωματογραφικών δεδομένων, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο EN 16300. Η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας τα πρότυπα EN ISO 12185 και EN 16896 αντίστοιχα. Ο εκτιμώμενος αριθμός κετανίου (ECN) προσδιορίστηκε με συσκευή θαλάμου καύσης σταθερού όγκου σύμφωνα με τη μέθοδο δοκιμής IP 541/06.

3.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η περιεκτικότητα των φυτικών ελαίων σε κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα που εξετάστηκαν, καθώς και ο αριθμός ιωδίου τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 2. Σύσταση φυτικών ελαίων

Φυτικό Έλαιο	Κορεσμένα	Μονοακόρεστα	Πολυακόρεστα	IV (g I_2/100 g)
Καρυδέλαιο	88.1%	9.3%	2.6%	12.6
Αραβοσιτέλαιο	14.2%	31.8%	54.0%	121.5
Βαμβακέλαιο	26.9%	20.9%	52.2%	108.3
Ελαιόλαδο	16.0%	73.5%	10.5%	82.1
Πυρηνέλαιο	16.1%	72.1%	11.8%	82.6
Φοινικοπυρηνέλαιο	75.3%	19.2%	5.5%	26.1
Ολεΐνη Φοινικοπυρηνέλαιου	70.9%	24.0%	5.1%	29.6
Φοινικέλαιο	49.7%	39.8%	10.5%	52.5
Ολεΐνη Φοινικέλαιου	44.4%	45.0%	10.6%	57.2
Ολεΐνη Φοινικέλαιου Διπλής Κλασμάτωσης	36.0%	50.8%	13.2%	66.6
Κραμβέλαιο	6.8%	62.8%	30.4%	114.3
Σισαμέλαιο	16.5%	39.1%	44.4%	110.7
Σογιέλαιο	16.6%	27.0%	56.4%	126.1
Ηλιέλαιο	9.9%	41.0%	49.1%	120.0
Χρησιμοποιημένα Τηγανέλαια	16.6%	35.5%	47.9%	113.4

Ο Πίνακας 2 συνοψίζει τις ιδιότητες των φυτικών ελαίων και των υπολειμματικών καυσίμων.

Πίνακας 3. Ιδιότητες φυτικών ελαίων και υπολειμματικών καυσίμων

Καύσιμο	$\rho_{15°C}$ (kg/m^3)	$\nu_{50°C}$ (mm^2/s)	CCAI	ECN
Καρυδέλαιο	924.1	19.988	827	72.0
Αραβοσιτέλαιο	922.0	24.113	821	51.8
Βαμβακέλαιο	920.7	24.684	819	59.7
Ελαιόλαδο	916.1	28.063	812	63.1
Πυρηνέλαιο	916.5	27.991	813	62.5
Φοινικοπυρηνέλαιο	921.6	22.030	822	69.1
Ολεΐνη Φοινικοπυρηνέλαιου	922.3	21.345	824	71.3
Φοινικέλαιο	914.8	29.717	810	65.1
Ολεΐνη Φοινικέλαιου	914.7	29.018	810	64.7
Ολεΐνη Φοινικέλαιου Διπλής Κλασμάτωσης	915.6	28.573	811	62.4
Κραμβέλαιο	919.8	25.111	818	56.3
Σησαμέλαιο	920.7	25.247	819	56.3
Σογιέλαιο	922.0	23.492	821	53.3
Ηλιέλαιο	920.7	24.529	819	60.1
Χρησιμοποιημένα Τηγανέλαια	923.2	31.755	817	54.8
FO-1	949.6	29.44	845	26.0
FO-2	929.7	76.55	810	32.8
FO-3	972.0	370.00	834	35.9
FO-4	967.5	250.000	833	40.7
FO-5	955.8	300.62	820	12.6
FO-6	951.2	35.26	844	14.7
FO-7	942.6	235.61	809	34.8
FO-8	946.1	222.62	813	48.2
FO-9	946.4	181.83	816	49.6
FO-10	960.8	463.8	820	44.6
FO-11	1006.4	704.28	862	19.7
FO-12	986.0	121.33	860	19.1
FO-13	981.6	287.08	846	32.1
FO-14	992.1	318.89	855	29.1

Καύσιμο	$\rho_{15°C}$ (kg/m^3)	$\nu_{50°C}$ (mm^2/s)	CCAI	ECN
FO-15	981.0	342.55	844	29.6
FO-16	990.8	317.18	854	28.1
FO-17	981.6	264.32	847	30.0
FO-18	988.4	268.39	854	24.2
FO-19	953.1	231.25	820	25.0
FO-20	947.5	189.01	817	35.1

Ο συντελεστής συσχέτισης Pearson, ή PCC, (r=-0.8695) μεταξύ της συνολικής συγκέντρωσης ακόρεστων λιπαρών οξέων και του ECN των φυτικών ελαίων υποδηλώνει ισχυρή αρνητική συσχέτιση, που σημαίνει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης ακόρεστων ενώσεων οδηγεί σε μείωση του ECN. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με την παρατηρούμενη επίδραση των ακόρεστων FAMEs στον αριθμό κετανίου των βιοντήζελ, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως στη βιβλιογραφία (Gopinath et al., 2010 και Van Gepren, 1996).

Με βάση την τιμή του PCC (r=-0.9488) συμπεραίνεται ότι υπάρχει μία πολύ ισχυρή αρνητική συσχέτιση μεταξύ του αριθμού ιωδίου και του ECN. Ένα τέτοιο αποτέλεσμα έχει αναφερθεί προηγουμένως στη βιβλιογραφία, σχετικά με την επίδραση του αριθμού ιωδίου στον αριθμό κετανίου των βιοντήζελ (Mekonnen et al.). Ο αριθμός ιωδίου είναι ένα μέτρο της ποσότητας των διπλών δεσμών σε ένα βιοντήζελ ή ένα φυτικό έλαιο, που σημαίνει ότι απεικονίζει τον βαθμό ακορεστότητας του φυτικού ελαίου, λαμβάνοντας έτσι υπόψη τόσο τη συγκέντρωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων όσο και τον τύπο τους, είτε είναι μονοακόρεστα είτε πολυακόρεστα. Αυτό εξηγεί γιατί ο αριθμός ιωδίου παρουσιάζει υψηλότερη συσχέτιση με το ECN από τη συνολική συγκέντρωση ακόρεστων λιπαρών οξέων.

Ο Υπολογιζόμενος Δείκτης Αρωματικότητας Άνθρακα (CCAI) βασίζεται σε έναν εμπειρικό τύπο, ο οποίος εφαρμόζεται μόνο για υπολειμματικά καύσιμα. Η εφαρμογή του CCAI για φυτικά έλαια στην παρούσα μελέτη παρέχεται μόνο στο πλαίσιο σύγκρισης. Ο τύπος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του CCAI στην παρούσα μελέτη είναι ο ακόλουθος:

$$\mathrm{CCAI} = \mathrm{D} - 80.6 - 140.7 \cdot \log[\log(\mathrm{v} + 0.85)] - 483.5 \cdot \log\left(\frac{\mathrm{T} + 273}{323}\right)$$

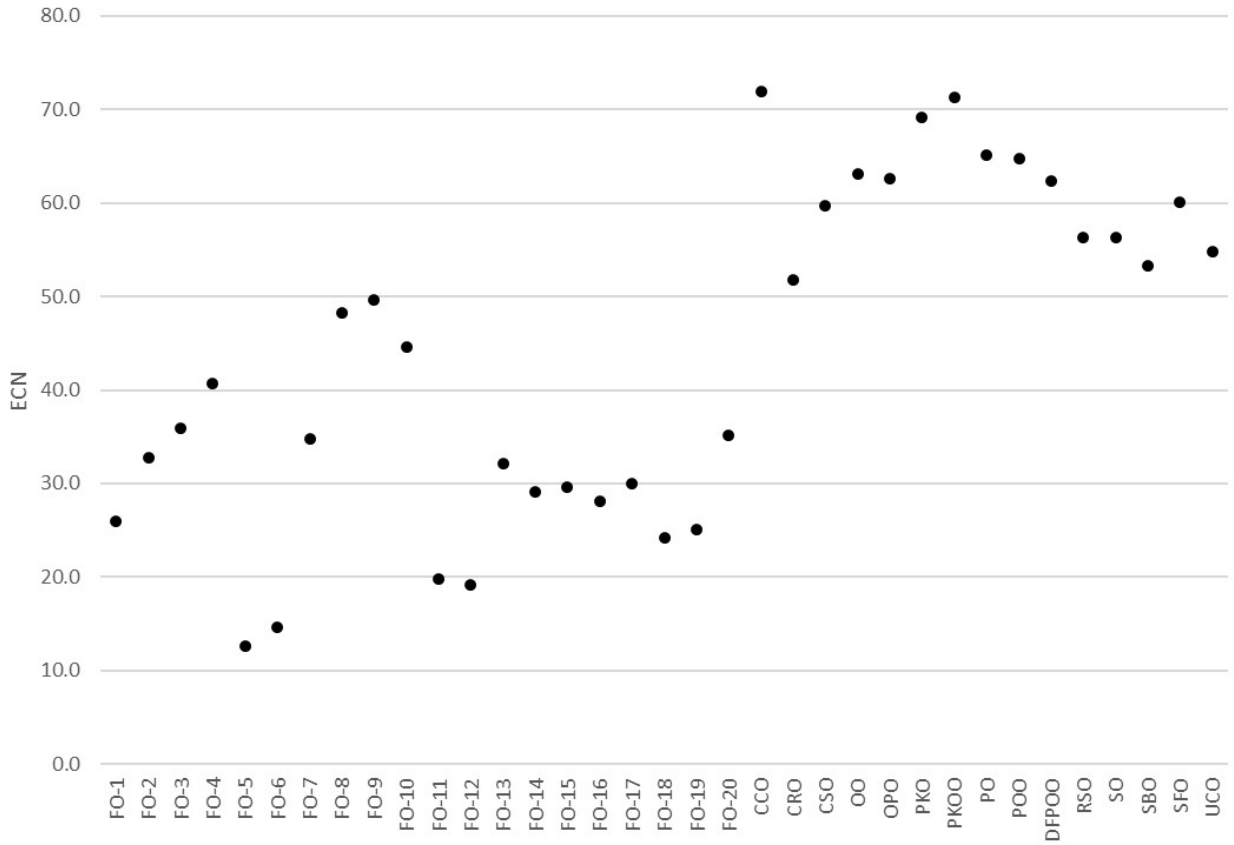
όπου D είναι η πυκνότητα στους 15°C μετρούμενη σε kg/m^3, v είναι το ιξώδες μετρούμενο σε mm^2/s και T είναι η θερμοκρασία σε °C, στην οποία μετρήθηκε το ιξώδες. Δεδομένου ότι οι μετρήσεις ιξώδους πραγματοποιήθηκαν στους 50°C, ο τύπος που χρησιμοποιείται για το CCAI μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$\mathrm{CCAI} = \mathrm{D} - 80.6 - 140.7 \cdot \log[\log(\mathrm{v} + 0.85)]$$

Η συσχέτιση των φυτικών ελαίων με τον CCAI χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλό PCC (r=0.0925), οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει σημαντική σχέση μεταξύ των δύο ιδιοτήτων. Επομένως, δεν είναι δυνατόν να προβλεφθεί η ποιότητα ανάφλεξης των φυτικών ελαίων χρησιμοποιώντας το CCAI. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί περαιτέρω από το γεγονός ότι η συσχέτιση μεταξύ πυκνότητας ή ιξώδους με το ECN μπορεί να χαρακτηριστεί ως ασθενής.

Με βάση την τιμή του PCC (r=-0.5233), υπάρχει μέτρια συσχέτιση μεταξύ του ECN και του CCAI για τα υπολειμματικά καύσιμα. Η αρνητική τάση συμφωνεί γενικά με το αναμενόμενο αποτέλεσμα, καθώς η αύξηση του CCAI του καυσίμου αναμένεται να οδηγήσει σε χειρότερη ποιότητα ανάφλεξης, που αντιστοιχεί σε χαμηλότερη τιμή ECN. Ωστόσο, η συσχέτιση μεταξύ των δύο ιδιοτήτων δεν θεωρείται αρκετά σημαντική για να επιτρέψει μια ακριβή πρόβλεψη της ποιότητας ανάφλεξης από τον CCAI. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τις μη ικανοποιητικές συσχετίσεις μεταξύ της πυκνότητας και του ιξώδους των υπολειμματικών καυσίμων με το ECN, ειδικά στην περίπτωση του ιξώδους, καθώς η επίδρασή τους στο CCAI δεν συσχετίζεται με την επίδρασή τους στο ECN στον ίδιο βαθμό.

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η σύγκριση της ποιότητας ανάφλεξης μεταξύ φυτικών ελαίων και υπολειμματικών καυσίμων.



Σχήμα 13. Σύγκριση ποιότητας ανάφλεξης φυτικών ελαίων και υπολειμματικών καυσίμων

Από το διάγραμμα γίνεται εμφανές ότι τα φυτικά έλαια χαρακτηρίζονται στο σύνολό τους από υψηλότερη ποιότητα ανάφλεξης από τα υπολειμματικά καύσιμα.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων δείχνει ότι η ποιότητα ανάφλεξης των φυτικών ελαίων εξαρτάται από τη περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και από το είδος των ακόρεστων λιπαρών οξέων.

Από τη μελέτη, επίσης, προκύπτει ότι ο δείκτης αρωματικότητας δεν δύναται να προβλέψει την ποιότητα ανάφλεξης των λιπαρών οξέων, όπως ήταν αναμενόμενο, αλλά και ότι δεν επαρκεί για τον χαρακτηρισμό των υπολειμματικών καυσίμων, καθώς εμφανίζεται μία μέτρια συσχέτιση μεταξύ των δυο μεγεθών.

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων κρίνεται ότι η συμπεριφορά των φυτικών ελαίων είναι ικανοποιητική και επαρκής, ούτως ώστε να θεωρηθούν υποψήφια υποκατάστατα των υπολειμματικών καυσίμων. Ακόμη, καθώς τα φυτικά έλαια παρουσιάζουν υψηλότερη ποιότητα ανάφλεξης από τα υπολειμματικά καύσιμα, αναμένεται να μην επηρεάσουν αρνητικά τη λειτουργία του κινητήρα κατά την καύση τους, ενώ ενδέχεται να οδηγήσουν σε βελτίωση της απόδοσης αυτού. Συγκριτικά με τους μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων, η χρήση φυτικών ελαίων ως υποκατάστατα των υπολειμματικών καυσίμων προβλέπεται ότι θα επιφέρει παρόμοιο περιβαλλοντικό όφελος με το πλεονέκτημα του χαμηλότερου κόστους, ενώ οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες τα καθιστούν πιο συμβατά με τα υπολειμματικά καύσιμα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Gopinath, A., Puhan, S., & Nagarajan, G. (2010). Effect of biodiesel structural configuration on its ignition quality. *Int J Energy Environ*, *1*(2), 295-306.

Mekonnen, K. D., Endris, Y. A., & Abdu, K. Y. (2024). Alternative methods for biodiesel cetane number valuation: a technical note. *ACS omega*, *9*(6), 6296-6304.

Van Gerpen, J. (1996, September). Cetane number testing of biodiesel. In *Proceedings, third liquid fuel conference: liquid fuel and industrial products from renewable resources* (pp. 197-206). St. Joseph, MI: American Society of Agricultural Engineers.

Πειραματική Μελέτη και Μοντελοποίηση Αεριοποίησης Βιομάζας από Τεμαχίδια Ξύλου και Φλοιούς Ξηρών Καρπών

Π. Σουκαράς[1], Δ. Χρυσικόπουλος[1] , Δ. Λιάκος , Ν. Πρίνος , Γ. Παππά , Σ. Βακάλης και Ε. Βουτσάς[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: panagiotessoukaras@gmail.com , jimmy.chrys21@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *Βιομάζα; Αεριοποίηση, Syngas; Aspen Plus, Gas Chromatography.*

Εισαγωγή

Η αεριοποίηση βιομάζας αποτελεί μια διεργασία παραγωγής συνθετικού αερίου (syngas) μέσω μερικής οξείδωσης στερεής βιομάζας (τεμαχίδια ξύλων, φλοιοί ξηρών καρπών, κ.ά.) σε υψηλές θερμοκρασίες (600 - 850°C) παρουσία υποστοιχειομετρικής ποσότητας οξειδωτικού μέσου (αέρας) [1]. Το παραγόμενο συνθετικό αέριο syngas αποτελείται κυρίως από τα ακόλουθα αέρια H_2, CO_2, CO, CH_4. Η σύστασή του αποτελεί κομβικό παράγοντα τόσο για την αξιοποίησή του ως πρώτη ύλη στη σύνθεση μετέπειτα ενώσεων υψηλής αξίας (π.χ. συνθετικά πολυμερή) όσο και για την απομόνωση και αξιοποίησή του ως καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπρόσθετα, η διεργασία αποτελεί μια μέθοδο παραγωγής ενέργειας από εναλλακτική πρώτη ύλη, συμβάλλοντας κατά αυτόν τον τρόπο στην ανεξαρτητοποίηση από τα ορυκτά καύσιμα.

Μεθοδολογία

Στην παρούσα εργασία αξιοποιείται η πιλοτική μονάδα PP30 downdraft gasifier στην οποία η πρώτη ύλη περνώντας από τα στάδια της ξήρανσης, της πυρόλυσης, της καύσης και της αεριοποίησης μετατρέπεται στο τελικό συνθετικό αέριο, μέσω του οποίου πραγματοποιείται η εκκίνηση της μηχανής εσωτερικής καύσης. Στη συνέχεια, γίνεται η συλλογή του αερίου και ακολουθεί η ανάλυσή του σε συσκευή αέριας χρωματογραφίας (GC), οπότε ποσοτικοποιείται η σύστασή του στα προαναφερθέντα αέρια.

Παράλληλα, πραγματοποιείται προσομοίωση σε περιβάλλον Aspen Plus V12, στην οποία σχεδιάζονται δύο υπολογιστικά μοντέλα, που περιλαμβάνουν τα στάδια που αναφέρθηκαν παραπάνω. Το πρώτο ακολουθεί κινητική προσέγγιση, δηλαδή αξιοποιεί τις κινητικές εκφράσεις των αντιδράσεων που περιγράφουν την αεριοποίηση (Boudouard, Water-Gas Shift, Methanation), ενώ το δεύτερο ακολουθεί στοιχειομετρική προσέγγιση, δηλαδή χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες RYIELD, για τη σύγκλιση των οποίων απαιτούνται μόνο οι αποδόσεις των στοιχείων που υπάρχουν στη στοιχειακή ανάλυση της βιομάζας (C, H, O, N, S και ίσως Cl), της τέφρας και της υγρασίας. Και τα δύο μοντέλα απαιτούν την εισαγωγή δεδομένων, όπως η παροχή τροφοδοσίας βιομάζας, το equivalence ratio, η θερμοκρασία και πίεση αεριοποίησης και καθώς συγκλίνουν δίνουν αποτελέσματα για τη σύσταση του syngas. Έτσι, συγκρίνοντας τις τιμές που προκύπτουν από την προσομοίωση και εκείνες από την ανάλυση στο GC γίνεται validation των δύο μοντέλων. Ταυτόχρονα τα μοντέλα αξιολογούνται και με βάση πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας [2].

Παρακάτω φαίνεται η πιλοτική μονάδα PP30 του αεριοποιητή καθοδικής ροής, στην οποία πραγματοποιούνται τα πειράματα (***Εικόνα 1***):

Εικόνα 1: *«Πειραματική διάταξη αεριοποιητή καθοδικής ροής PP30»*[3]

Αναφορές

[1] Δ. Καρώνης, Καθηγητής ΕΜΠ, Διαφάνειες: Αναβάθμιση Στερεών Καυσίμων - Αεριοποίηση, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, σελ.3, 4
[2] P. Basu, Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design, 2010.
[3] Εγχειρίδιο Λειτουργίας Αεριοποιητή PP30, ALL POWER LABS Carbon Negative Power Power & Products, σελ.3

Ανάλυση και πρόβλεψη της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας στο ηλεκτρικό σύστημα της Κρήτης

Μ. Βαϊραμάκης[1], Θ. Τσούτσος[1]

[1]Εργαστήριο Ανανεώσιμων & Βιώσιμων Ενεργειακών Συστημάτων,

Σχολή Χημικών Μηχανικών & Μηχανικών Περιβάλλοντος,

Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: mvairamakis1@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *νησιωτικά ενεργειακά συστήματα; ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας; τουρισμός; θερμοκρασία; πρόβλεψη ζήτησης.*

Εισαγωγή

Η αυξανόμενη διείσδυση των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) δημιουργεί νέες προκλήσεις για τη λειτουργία των ηλεκτρικών συστημάτων, ιδιαίτερα σε περιοχές με περιορισμένες δυνατότητες εξισορρόπησης παραγωγής και ζήτησης. Στο πλαίσιο αυτό, η αξιόπιστη ανάλυση και πρόβλεψη της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί σημαντικό εργαλείο για τον ενεργειακό σχεδιασμό.

Τα νησιωτικά ηλεκτρικά συστήματα χαρακτηρίζονται από περιορισμένη ευελιξία και έντονη εποχική μεταβλητότητα στη ζήτηση. Η Κρήτη αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός τέτοιου συστήματος.

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας στο σύστημα της Κρήτης για την περίοδο 2022–2024, κατά την οποία το νησί λειτουργούσε με μερική διασύνδεση με το ηπειρωτικό σύστημα. Στόχος είναι η διερεύνηση της σχέσης της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας με τη θερμοκρασία, την τουριστική δραστηριότητα και το ενεργειακό μείγμα, καθώς και η ανάπτυξη εμπειρικών μοντέλων πρόβλεψης.

Υλικά και Μέθοδοι

Η ανάλυση βασίστηκε σε δεδομένα που αφορούν το ηλεκτρικό σύστημα της Κρήτης για την περίοδο 2022–2024. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν ημερήσια ενεργειακά δεδομένα παραγωγής και λειτουργίας του συστήματος, μηνιαία δεδομένα τουριστικής δραστηριότητας (διανυκτερεύσεις), καθώς και δεδομένα μέσης ημερήσιας θερμοκρασίας. Τα ενεργειακά δεδομένα συλλέχθηκαν από τις επίσημες βάσεις δεδομένων του Διαχειριστή Ελληνικού Δικτύου Διανομής Ηλεκτρικής Ενέργειας (ΔΕΔΔΗΕ) και του Ανεξάρτητου Διαχειριστή Μεταφοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας (ΑΔΜΗΕ). Τα στοιχεία των διανυκτερεύσεων αντλήθηκαν από την Ελληνική Στατιστική Αρχή (ΕΛΣΤΑΤ), ενώ τα δεδομένα θερμοκρασίας προήλθαν από την πλατφόρμα ανοικτών δεδομένων data.gov.gr.

Η ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας στην Κρήτη υπολογίστηκε μέσω ενεργειακού ισοζυγίου:

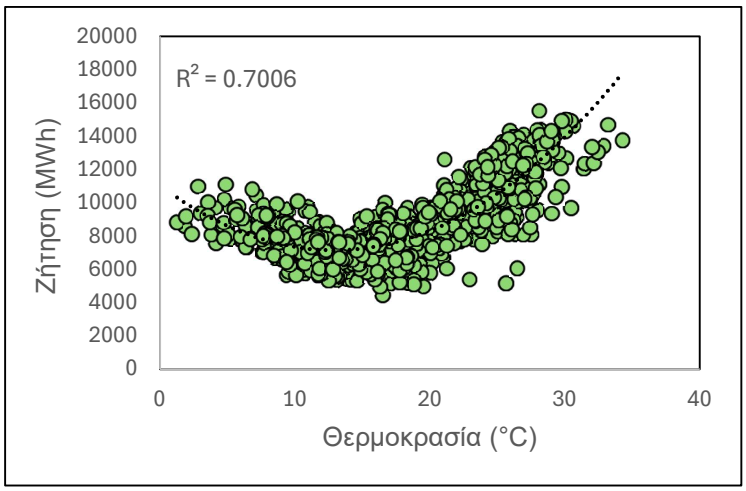
$$D = P_{\Theta\varepsilon\rho\mu} + P_{\Lambda\Pi\Epsilon} + (I - E)$$

όπου D η ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας, $P_{\theta\varepsilon\rho\mu}$ η παραγωγή από θερμικές μονάδες, $P_{\Lambda\Pi\Epsilon}$ η παραγωγή από ανανεώσιμες πηγές, I οι εισαγωγές και E οι εξαγωγές ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της διασύνδεσης.

Για τη διερεύνηση των σχέσεων μεταξύ της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας και των εξεταζόμενων μεταβλητών πραγματοποιήθηκε αρχικά διερευνητική στατιστική ανάλυση με χρήση διαγραμμάτων διασποράς και δεικτών συσχέτισης. Στη συνέχεια αναπτύχθηκαν και συγκρίθηκαν μοντέλα παλινδρόμησης (γραμμικά, πολλαπλασιαστικά και πολυωνυμικά). Τα αποτελέσματα των μοντέλων αξιολογήθηκαν με στατιστικούς δείκτες και ελέγχους σημαντικότητας (Multiple R, R^2, Adjusted R^2, t-statistic, p-value,

ANOVA/F-statistic), ενώ η προγνωστική ικανότητα των μοντέλων εξετάστηκε σε υποπερίοδο μέσω του μέσου ποσοστιαίου σφάλματος (MAPE).

Αποτελέσματα και συζήτηση



Σχήμα 1. *Σχέση μεταξύ ημερήσιας ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας και μέσης ημερήσιας θερμοκρασίας στην Κρήτη για την περίοδο 2022–2024.*

Αναπτύχθηκαν εμπειρικά μοντέλα παλινδρόμησης για την εκτίμηση της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας. Το γραμμικό μοντέλο που προέκυψε από τον συνδυασμό της τουριστικής δραστηριότητας και της συμμετοχής των ΑΠΕ στο ενεργειακό μίγμα παρουσιάζει την ακόλουθη μορφή:

$$D = 276445{,}60 + 0{,}01955 \times S - 236119{,}42 \times P$$

όπου D η μηνιαία ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας (MWh), S ο αριθμός μηνιαίων διανυκτερεύσεων και P το μηνιαίο ποσοστό συμμετοχής των ΑΠΕ στην Κρήτη.

Ωστόσο, η σχέση μεταξύ ημερήσιας ζήτησης και μέσης ημερήσιας θερμοκρασίας παρουσιάζει μη γραμμική συμπεριφορά (Σχήμα 1). Για τον λόγο αυτό εφαρμόστηκε πολυωνυμικό μοντέλο τρίτου βαθμού:

$$D = 13241{,}85 - 1086{,}47 \times T + 54{,}22 \times T^2 - 0{,}593 \times T^3$$

όπου D η ημερήσια ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας (MWh) και T η μέση ημερήσια θερμοκρασία (°C).

Πίνακας 1. *Αξιολόγηση προγνωστικής ικανότητας των μοντέλων σε δεδομένα εκτός δείγματος (07/2024–12/2024).*

Μοντέλο	Μεταβλητές	MAPE (%)
Γραμμικό	Διανυκτερεύσεις, Ποσοστό διείσδυσης ΑΠΕ	8.66
Πολυωνυμικό	Θερμοκρασία	11.19

Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη έδειξε ότι η ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας στην Κρήτη κατά την περίοδο 2022–2024 μπορεί να προσεγγιστεί ικανοποιητικά μέσω εμπειρικών μοντέλων παλινδρόμησης. Από τα μοντέλα που εξετάστηκαν, το γραμμικό μοντέλο που συνδυάζει την τουριστική δραστηριότητα (διανυκτερεύσεις) και το ποσοστό συμμετοχής των ΑΠΕ παρουσίασε την καλύτερη συνολική στατιστική προσαρμογή. Παράλληλα, η σχέση μεταξύ ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας και θερμοκρασίας εμφανίζει μη γραμμική συμπεριφορά, η

οποία αποτυπώνεται σε καμπύλη τύπου «U» και περιγράφεται αποτελεσματικά από πολυωνυμικό μοντέλο.

Τα αποτελέσματα αναδεικνύουν τον σημαντικό ρόλο του τουρισμού στη διαμόρφωση της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας στην Κρήτη. Παράλληλα, η θερμοκρασία επηρεάζει την κατανάλωση τόσο σε χαμηλές τιμές (ανάγκες θέρμανσης) όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες (ανάγκες ψύξης). Η αξιολόγηση των μοντέλων σε δεδομένα εκτός δείγματος (out-of-sample) έδειξε ικανοποιητική προγνωστική ακρίβεια, με μέσο ποσοστιαίο σφάλμα (MAPE) περίπου 9–11%. Η προτεινόμενη προσέγγιση μπορεί να αποτελέσει χρήσιμο εργαλείο για την πρόβλεψη της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας σε νησιωτικά ενεργειακά συστήματα. Παράλληλα, η περαιτέρω διερεύνηση της διείσδυσης των ΑΠΕ στο ηλεκτρικό σύστημα της Κρήτης θα μπορούσε να συμβάλει στην πληρέστερη εκτίμηση της συμβολής τους στη μείωση των αέριων εκπομπών.

Techno-Economic Assessment of Alternative Green E-Methanol Value Chain Implementation Scenarios in Thessaloniki, Greece

K. Tsortanidou[1], D. Koutsonikolas[1], A. Asimakopoulou[1] and G. Karagiannakis[1]

[1]Chemical Process and Energy Resources Institutev (CPERI), Centre for Research and Technology Hellas (CERTH), Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: kyritsor@certh.gr

keywords: *e-methanol; techno-economic analysis; carbon capture; green hydrogen; maritime decarbonization.*

Introduction

The maritime sector is undergoing a rapid transition toward low-carbon fuels in alignment with the European Green Deal and FuelEU Maritime targets. Among alternative e-fuels, renewable e-methanol has emerged as a promising option due to its compatibility with existing fuel handling and storage infrastructure and marine engine technologies, as well as its potential to significantly reduce greenhouse gas (GHG) emissions when produced from renewable (green) hydrogen and captured CO_2. However, the large-scale deployment of green e-methanol is currently constrained by high production costs, mainly driven by hydrogen generation and carbon capture expenses.

Within the EU-funded Horizon Europe project POSEIDON (Propulsion Of Ships with E-methanol In favour of the Decarbonisation Of Naval Transport), this study develops process design and simulation models and performs a techno-economic assessment (TEA) of three industrial implementation scenarios for on-site e-methanol production in Thessaloniki, Greece, utilizing CO_2 emissions from a lime production plant and renewable hydrogen under different supply configurations. CO_2 capture and conversion to methanol are performed using the patented hybrid ICODOS technology, developed at the Karlsruhe Institute of Technology (KIT) (Vidal-Vázquez, 2022), which integrates CO_2 absorption and catalytic hydrogenation into a compact process for direct e-methanol production from industrial flue gases. The analysis provides insights into the technical feasibility and economic performance of the proposed integrated e-methanol value chains under realistic industrial conditions.

Materials and methods

The study followed a standard methodology with the system boundaries defined according to a well-to-tank approach, covering hydrogen production, CO_2 capture, methanol synthesis, purification, storage and distribution. The functional unit was defined as 1 kg of e-methanol produced. Following are the descriptions of the three implementation scenarios developed for the Thessaloniki case study, all powered by renewable electricity supplied under a Power Purchase Agreement (PPA):

- **Scenario 1:** On-site hydrogen production via alkaline water electrolysis (AWE) utilizing approximately 70 $t \cdot d^{-1}$ of industrial CO_2 emissions, with the produced e-methanol supplying Ro-Ro/Ro-Pax vessels.
- **Scenario 2:** External supply of renewable hydrogen combined with full valorization (approximately 100 $t \cdot d^{-1}$) of CO_2 emissions from the lime production plant, with e-methanol supplying Ro-Ro/Ro-Pax vessels.
- **Scenario 3:** Large-scale integration of additional industrial CO_2 sources (lime and cement plants) combined with on-site electrolysis, with the produced e-methanol supplying container ships.

Process design and simulation were performed using Aspen Plus®, including modelling of the hydrogen production system, CO_2 capture and methanol synthesis, downstream methanol purification, water treatment and recycling, as well as utility integration taking the necessary operating assumptions. Process

parameters of the ICODOS system were defined based on data derived from the operation of ICODOS pilot unit.

Mass and energy balances obtained from the simulations were used to estimate equipment sizing and utility requirements. Capital expenditures (CAPEX) were estimated using standard installed equipment cost correlations adjusted using material correction factors, while operational expenditures (OPEX) included feedstock, electricity, maintenance and labor costs following standard methodologies (Peters, et al., 2022).

The economic performance was evaluated using key indicators including Net Present Value (NPV), Internal Rate of Return (IRR), Payback Period (PBP), Minimum Methanol Selling Price (MMSP) and Levelized Cost of Methanol (LCoM). Finally, a local sensitivity analysis (±20%) was conducted to identify the most influential economic parameters.

Results and discussion

Process design and simulation ensured that e-methanol is produced with a minimum purity of 99.85 wt.%, complying with ISO 6583 specifications for marine fuel-grade methanol. Scenario 1 produces approximately 15,000 $t \cdot y^{-1}$ of e-methanol, while Scenario 2 increases production to approximately 22,000 $t \cdot y^{-1}$ due to higher CO_2 availability. Scenario 3 scales production to approximately 330,000 $t \cdot y^{-1}$ through the integration of additional industrial CO_2 sources.

From an economic perspective, Scenario 1 exhibited higher CAPEX and OPEX due to the installation and operation of the on-site electrolyzer, which significantly increases electricity demand. In contrast, Scenario 2 benefits from lower capital investment by relying on externally supplied green hydrogen, although the cost of hydrogen supply still remains a key determinant of the overall production cost. Scenario 3 represents a large-scale industrial integration case, where additional CO_2 sources are utilized, substantially increasing the production capacity enabling economies of scale, improving capital cost distribution and reducing the specific production cost of methanol although requiring additional infrastructure. Table 1 summarizes indicative results of key economic performance indicators for the evaluated scenarios.

Table 1. *Economic Performance Indicators (MMSP, NPV, LCOM) of Thessaloniki's scenarios.*

Economic performance indicators	SCENARIO 1	SCENARIO 2	SCENARIO 3
Minimum Methanol Selling Price, MMSP	1.41 €/kg	1.60 €/kg	1.02 €/kg
E-methanol Selling Price	1.60 €/kg	1.95 €/kg	1.10 €/kg
Net Present Value, NPV	14.2 M€	17.2 M€	201.5 M€
Levelized Cost of Methanol, LCoM	1.68 €/kg	1.78 €/kg	1.60 €/kg

Sensitivity analysis showed that a ±20% variation in hydrogen price leads to the largest deviation in NPV and OPEX, confirming hydrogen as the dominant cost driver. The comparison of scenarios indicates that industrial symbiosis and CO_2 clustering significantly improve overall feasibility, as larger production scales allow better distribution of fixed costs and improved utilization of industrial CO_2 streams.

Conclusions

This study presents a comprehensive techno-economic assessment of three alternative e-methanol value chain implementation scenarios in Thessaloniki, Greece, within the POSEIDON project. The results indicate that renewable hydrogen and electricity costs are the primary determinants of the economic competitiveness of e-methanol production. External hydrogen sourcing can reduce capital intensity but may introduce dependency on hydrogen market prices. In addition, industrial CO_2 clustering improves economic performance through economies of scale, while large-scale implementation shows improved long-term viability under declining renewable electricity and electrolyzer costs. The results provide insights that can

support decision-making for regional e-fuel infrastructure development, while emphasizing the role of supportive policy mechanisms such as carbon pricing and renewable energy incentives in enabling large-scale adoption.

Acknowledgements: This study has received funding from the European Union's Horizon Europe Programme under Grant Agreement No. 101117616 (POSEIDON). The views expressed are those of the authors and do not necessarily reflect those of the European Union or CINEA.

References

Vidal-Vázquez, F., 2022. *ICODOS – Intelligent Carbon Dioxide Solutions*. Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Micro Process Engineering.

Peters, M.S., Timmerhaus, K.D., West, R.E., 2003. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5th ed. McGraw-Hill, New York, USA.

Gas-solid particle dynamics in fluidized bed solar receivers for Concentrated Solar Power applications: Experimental investigation and CFD-DEM modelling

F. J. Jamshidian[1], C.-Y. Wu[1], J. Sadhukhan[2], and D. Tsaoulidis[1]

[1]School of Chemistry & Chemical Engineering, University of Surrey, Guildford GU27XH, UK

[2]Centre for Environment and Sustainability, University of Surrey, Guildford GU27XH, UK

Corresponding author email: d.tsaoulidis@surrey.ac.uk

keywords: *Particle technology; Gas-solid fluidization; Concentrated solar power; CFD-DEM simulations.*

Achieving global net-zero targets requires a transition from fossil fuels to renewable energy sources, with solar power playing a pivotal role in the decarbonisation of the energy sector. However, the efficiency of solar thermal systems is limited by the maximum working temperature of conventional heat transfer media, such as molten salts, which degrade above 565 °C (A. H. Alami et al., 2023). To overcome this barrier, particle-based fluidized beds have emerged as a promising alternative due to their thermal stability, chemical robustness, and suitability for operation at elevated temperatures in Concentrated Solar Power (CSP) applications. Understanding particle-scale heat transfer and gas-solid dynamics is essential for their future high-temperature deployment.

In this study, a tubular fluidized bed reactor was designed and constructed to assess its hydrodynamic and thermal behaviour as a particle-based indirect solar receiver under controlled conditions. The effects of key parameters, including particle material, size and air flow rates, on the system's thermal performance were investigated. Three particle types (silicon carbide (SiC), silica sand (SiO_2), and ordinary sand) with different densities and two average particle sizes (310 and 440 µm) were tested. Experiments were conducted at three superficial air flow rates, while maintaining wall temperature at 60 °C, 80 °C, and 100 °C to provide controlled external heating and isolate gas-solid heat transfer mechanisms. A high-speed camera was employed to capture the fluidization behavior and flow patterns within the bed, enabling visual assessment of regime transitions and particle dynamics under different operating conditions.

The results revealed that higher air flow rates decreased outlet air temperature but enhanced overall thermal efficiency, due to improved heat transfer. Smaller particles (e.g., SiO_2 at 310 µm) achieved higher bed and outlet air temperatures, while larger particles led to reduced thermal performance. These findings underscore the significance of particle size, density, and fluidization dynamics in optimizing particle-based solar receiver performance.

To complement the experimental work and gain deeper insight into the fluidization dynamics, a coupled Computational Fluid Dynamics-Discrete Element Method (CFD-DEM) simulation model was developed. This numerical approach enabled detailed analysis of particle-scale interactions and gas-solid flow behavior within the fluidized bed under varying operational conditions. Model predictions showed strong agreement with experimental results, in particle velocity distribution, bed expansion behavior and flow patterns. This integrated approach provides a robust framework for scaling up particle-based fluidized bed solar receivers and advancing the design of next-generation CSP systems.

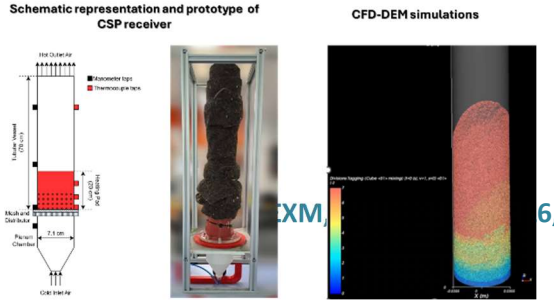


Figure 1. *Schematic representation and CFD-DEM simulations on the CPS receiver*

References

A. H. Alami et al., "Concentrating solar power (CSP) technologies: Status and analysis," International Journal of Thermofluids, vol. 18, p. 100340, 2023/05/01/ 2023

Tchobanoglous, G., Burton, F. and Stensel, D., 2003. *Metcalf and Eddy: Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*, 4th ed.; McGraw Hill: New York, NY, USA.

Biogas Production and Upgrading to Biomethane via Biological CO_2 Capture

Efthymia Chatzigeorgiadou[1], Efthymia Kravvariti[1], Vasileios Oikonomou[1], M. Kermenidou[1,2], I. Zarkadas[1], S. Karakitsios[1,2,3,5], D. A. Sarigiannis[1,2,3,4,5]

[1] Aristotle University of Thessaloniki, Department of Chemical Engineering, Environmental Engineering Laboratory, University Campus, Thessaloniki 54124, Greece

[2] HERACLES Research Center on the Exposome and Health, Center for Interdisciplinary Research and Innovation, Balkan Center, Bldg. B, 10th km Thessaloniki – Thermi Road, 57001, Greece

[3] EnvE.X, K. Palama 11, Thessaloniki, Greece

[4] School for Advanced Study (IUSS), Science, Technology and Society Department, Environmental Health Engineering, Piazza della Vittoria 15, Pavia 27100, Italy

[5] National Hellenic Research Foundation, Athens, Athens, Greece

[6] EUCENTRE, Via Adolfo Ferrata, 1, Pavia 27100, Italy

Corresponding author email: sarigiannis@eie.gr

Keywords: *Biogas upgrading; Microalgae; CO_2 capture; Anaerobic digestion; Biomethane production.*

Introduction

Biogas upgrading to biomethane is a key process for the production of renewable gaseous fuels that can replace fossil natural gas and be injected into existing gas infrastructure. Biogas produced through anaerobic digestion of organic wastes typically contains 50–70% CH_4 and 30–50% CO_2 which lowers its calorific value and limits its direct use (Ryckebosch et al., 2011). Conventional upgrading technologies, such as water scrubbing, chemical absorption, pressure swing adsorption, and membrane separation, are widely applied but often involve high energy demand and operational costs (Awe et al., 2017, Sun et al., 2015). In recent years, microalgae-based CO_2 capture has emerged as a promising biological approach for sustainable biogas upgrading. Microalgae utilize CO_2 through photosynthesis converting it into biomass while simultaneously enriching methane in the gas stream. This approach offers additional environmental benefits including reduced chemical consumption and the production of valuable algal biomass that can be further utilized for biofuels or other bio-based products (Muñoz et al., 2015).

Materials and methods

Biogas was produced through anaerobic digestion in three identical laboratory-scale reactors (50 L each) operating under mesophilic conditions (35–45 °C) and pH values between 6.5 and 8. The reactors were fed with a mixture of organic residues of agricultural and agro-industrial origin including: cattle manure, peach pulp, poultry manure and cheese whey which were selected due to their high organic content and suitability for biogas production. The reactors operated with hydraulic retention times above 21 days and organic loading rates around 3.5 kg oTS m^{-3} d^{-1} ensuring stable biogas production with methane concentrations exceeding 55%. The composition of the produced biogas was monitored using a Biogas OPTIMA portable biogas analyzer which allowed the measurement of methane (CH_4), carbon dioxide (CO_2) and hydrogen sulfide (H_2S) concentrations during reactor operation. Before the upgrading stage, the biogas stream underwent pretreatment processes including moisture removal by cooling and condensation as well as removal of hydrogen sulfide and ammonia using activated carbon filtration. For the upgrading stage, microalgae cultivation was performed in a closed tubular photobioreactor constructed from acrylic tubes.

The system included LED lighting, sensors for pH, temperature and CO_2 concentration, a recirculation pump for liquid mixing and nutrient injection systems. Biogas was injected into the microalgal culture where photosynthetic microorganisms assimilated CO_2 using light energy and converted it into biomass. Continuous monitoring of the outlet gas allowed the evaluation of methane enrichment and CO_2 removal efficiency.

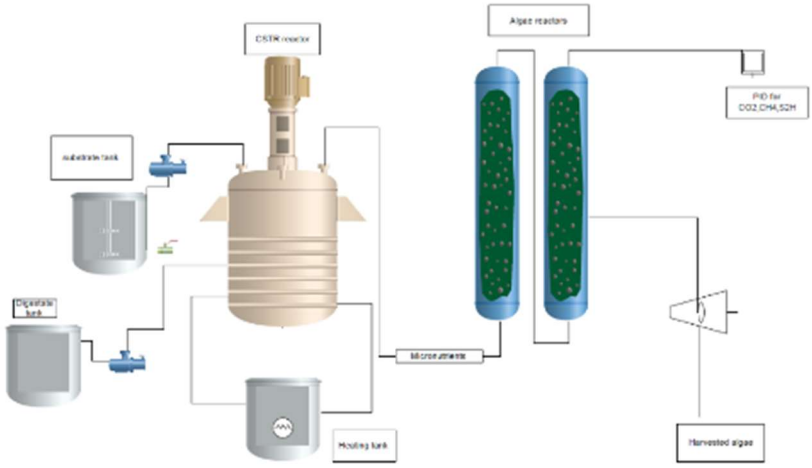


Figure 24. Proposed biogas production and upgrading system via CO_2 capture using microalgae

Results and discussion

The anaerobic digestion reactors successfully produced stable biogas with methane concentrations exceeding 55% confirming the suitability of the selected organic substrates for biomethane production. The pretreatment stage effectively removed moisture and trace contaminants, ensuring stable operation of the upgrading system. The microalgae-based upgrading system demonstrated significant potential for biological CO_2 capture and biogas purification. Experimental tests showed CO_2 removal efficiencies in the range of 60–70%, resulting in methane concentrations of approximately 80–85% in the upgraded gas stream. Process performance was strongly influenced by light intensity and microalgae growth rates. An additional advantage of the system is the simultaneous production of microalgal biomass which can be further used for fertilizers. Compared with conventional physicochemical upgrading methods the microalgae process requires lower chemical inputs and offers potential integration with nutrient-rich waste streams.

Conclusions

The study demonstrates that microalgae-based CO_2 capture represents a promising sustainable pathway for biogas upgrading. The integration of anaerobic digestion of organic residues with biological upgrading technologies enables both renewable gas production and carbon capture. The results highlight the potential of microalgae systems to improve methane concentration while simultaneously producing valuable biomass.

Acknowledgements: The BIO-UP project was supported by the Research Excellence Partnerships (SEA) programme (OPS Code TA 5180519) funded by the Recovery and Resilience Facility.

References

Awe, O. W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P. & Lyczko, N. 2017. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. *Waste and Biomass Valorization,* 8**,** 267-283.

Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I. & Jeison, D. 2015. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology,* 14**,** 727-759.

Ryckebosch, E., Drouillon, M. & Vervaeren, H. 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy,* 35**,** 1633-1645.

Sun, Q., Li, H., Yan, J., Liu, L., Yu, Z. & Yu, X. 2015. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 51**,** 521-532.

Optimal Investment and Bidding Strategies in Electricity Market Considering Joint RES-Electrolyzer Systems

M. Kanta[1], C.N. Dimitriadis[1] and M.C. Georgiadis [1]

[1]Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, University Campus, Thessaloniki, 54124, Greece

Corresponding author email: mgeorg@auth.gr

keywords: *bi-level optimization; strategic investment; renewable energy; electrolyzer.*

Introduction

Global hydrogen demand rapidly increases, with the biggest share attributed to refining and chemical sector. These sectors are transforming the hydrogen production landscape, with significant new investments. Techno-economic evaluations for such investments have already been extensively studied in literature, implementing operational constraints (Guo et al., 2025) or different hydrogen demand profiles (Ramsebner et al., 2024). However, these works treat Electricity Market (EM) price exogenously, limiting their applicability. Considering EM clearing is important since electrolyzers participate in different markets (Voulkopoulos et al., 2024), highlighting the interelations between electricity sector and hydrogen sector. Also, they are often integrated into a mixed portfolio with Renewable Energy (RE), to achieve low-emission hydrogen production. Works on the strategic role of RE producers showcase the impact on both the strategic producers revenue as well as the market clearing (Dimitriadis et al., 2024). This work introduces a bilevel optimization model to capture the interconnection of EM and electrolyzer operational and investment decisions. The framework includes a mixed portfolio of electrolyzers and strategically bidding RE units, to account for the dominant possition of RE producers on todays EMs.

Materials and methods

The proposed bilevel model derives the optimal investment and bidding decisions for a player with a mixed electrolyzer – Renewable Energy System (RES) portfolio while participating in EM. The player already owns RE units, whose capacity make up an important share of the total production capacity in the market. Therefore, these units act as price-makers by bidding strategically, affecting the market clearing price. To extend his portfolio and implement additional operational synergies, the player seeks to invest in electrolyzers. The power that strategic RE units produce is either sold in EM or supplied to electrolyzers. Additionally, electrolyzers can buy from EM. However, since their capacity is small they act as price-takers and have no impact on the clearing price. The upper-level problem maximizes the player's revenue by optimizing decisions regarding the location and the capacity of the electrolyzers and the bidding strategy for the strategic RE units. Also, constraints regarding the operational decisions of the electrolyzers (on/off/standby) and hydrogen demand profile are implemented. The lower-level problem models the EM clearing, deriving the locational marginal price. Regarding temporal representation, a single target year is considered through four representative days due to computational complexity. The model links operational decisions regarding electrolyzers with disptaching decisions in EM, while considering investment and system costs. The model is transformed into a Mixed Integer Linear Program (MILP) by applying Karush-Kuhn-Tucker (KKT) conditions, the duality theory and linearization techniques as in (Asghari et al., 2022).

Results and discussion

The model is applied on a modified 24-node IEEE Reliability Test System (RTS) considering different hydrogen prices and a 50MW hourly hydrogen demand. For low hydrogen price (45$/MWh) the investor decides to pair a 60MW electrolyzer with a wind farm and a 48MW electrolyzer with a solar park. However, for higher hydrogen prices (80$/MWh – 180$/MWh) the strategic investor pairs electrolyzers solely with wind farms. Considering that capacity factors of wind farms are non-zero throughout the day, the investor dedicates these units to his main revenue stream. The main revenue stream for low hydrogen prices is EM,

while for higher hydrogen prices hydrogen sales. At low hydrogen prices a wind farm supports one electrolyzer to balance the penalty cost for unmet hydrogen demand load.

Table 1 summarizes the results for cases with different hydrogen prices considering hourly hydrogen demand and daily hydrogen demand. In the daily hydrogen demand cases at least 60% of total hydrogen demand needs to be met during t6-t18 time window. Analyzing the cases 140HP and 140HP_TW, the total RE wasted hinders by 39% in the daily hydrogen demand case (140HP_TW).

Table 1. *Annual profit, revenue and cost results for different cases.*

Case	LHP	LHP_DD	140HP	140HP_DD	HHP	HHP_DD
Time window	no	yes	no	yes	no	yes
H_2 price ($/MWh)	45	45	140	140	180	180
EM revenue (million $)	46.6	45.9	28.1	34.3	21.9	33.5
H_2 revenue (million $)	11.6	15.3	54.2	61.5	76.4	79.1
H_2 penalty cost (million $)	16.3	8.9	14.6	-	5.4	-
Cold start cost (million $)	0.019	0.04	-	0.01	-	0.006
Investment cost (million $)	9.1	13.2	10.2	15.5	10.2	14.2
Total profit (million $)	32.8	39.1	57.4	80.3	82.7	98.4

Conclusions

This work presents a bilevel model to derive optimal bidding strategies for RE units and investment decisions for new electrolyzers for an EM player with a mixed portfolio. The model incorporates operational constraints for the electrolyzers and captures the impact of different hydrogen prices on new investments, EM prices and portfolio management decisions.

Acknowledgements: The research project "Advanced Optimization frameworks for the integration of Sustainable Policies in contemporary Energy Markets" is implemented in the framework of H.F.R.I call “3rd Call for H.F.R.I.’s Research Projects to Support Faculty Members & Researchers” (H.F.R.I. Project Number: 23618).

References

Asghari, M., Fathollahi-Fard, A.M., Mirzapour Al-E-Hashem, S.M.J., Dulebenets, M.A., 2022. Transformation and Linearization Techniques in Optimization: A State-of-the-Art Survey. Mathematics. https://doi.org/10.3390/math10020283

Dimitriadis, C.N., Tsimopoulos, E.G., Georgiadis, M.C., 2024. Co-optimized trading strategy of a renewable energy aggregator in electricity and green certificates markets. Renew. Energy 236, 121444. https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121444

Guo, H., Zhang, C., Wang, J., Wu, Z., Wang, T., Wang, P., Qian, Y., Zhang, G., Yu, F., 2025. Design and operation schedule of RES hydrogen production system with downstream constraints. Int. J. Hydrogen Energy 102, 68–79. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.12.518

Ramsebner, J., Linares, P., Hiesl, A., Haas, R., 2024. Techno-economic evaluation of renewable hydrogen generation strategies for the industrial sector. Int. J. Hydrogen Energy 60, 1020–1040. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.167

Voulkopoulos, X., Dimitriadis, C.N., Georgiadis, M.C., 2024. Optimal scheduling of a RES – Electrolyzer aggregator in electricity, hydrogen and green certificates markets. Int. J. Hydrogen Energy 78, 1099–1107. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.379

Αξιολόγηση και Βελτιστοποίηση της Παραγωγής Πράσινου Υδρογόνου μέσω Ηλεκτρόλυσης: Μοντελοποίηση και Τεχνο-Οικονομική Ανάλυση

Α. Ιάσονος, Γ. Παππά και Ε. Βουτσάς

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: andreaiasonos@gmail.com

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου υπολογιστικού μοντέλου για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου μέσω αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού (AEL) στο περιβάλλον Aspen Plus V14. Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Rigorous Electrolyzer σε συνδυασμό με τη μέθοδο ELECNRTL-RK, επιτρέποντας τον αναλυτικό υπολογισμό των ηλεκτροχημικών υπερτάσεων και τη μελέτη της διεργασίας υπό συνθήκες πίεσης. Το μοντέλο επικυρώθηκε με βιβλιογραφικά δεδομένα σε κλίμακα 10 kW, παρουσιάζοντας εξαιρετική σύγκλιση στην παραγωγή υδρογόνου και την καθαρότητα του αερίου. Μέσω πολυπαραμετρικής ανάλυσης και σχεδιασμού πειραμάτων (Design of Experts), προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας που ελαχιστοποιούν την ειδική κατανάλωση ενέργειας και μεγιστοποιούν την καθαρότητα και την παραγωγή υδρογόνου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε scale-up σε πολλαπλά σενάρια βιομηχανικής κλίμακας (1, 5 και 10 MW). Τα αποτελέσματα αναδεικνύουν την ικανότητα του μοντέλου να προβλέπει τη συμπεριφορά συστημάτων μεγάλης κλίμακας, προσφέροντας ένα αξιόπιστο εργαλείο για την αξιολόγηση της οικονομίας κλίμακας και τη μελλοντική τεχνο-οικονομική μελέτη (LCOH).

Λέξεις κλειδιά: *Παραγωγή πράσινου υδρογόνου; Αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού; Προσομοίωση Διεργασιών; Τεχνο-οικονομική Ανάλυση; Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.*

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παγκόσμια ανάγκη για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής έχει οδηγήσει στην αναζήτηση καθαρών ενεργειακών φορέων. Το πράσινο υδρογόνο, παραγόμενο μέσω της ηλεκτρόλυσης νερού με χρήση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ), αποτελεί ακρογωνιαίο λίθο για την απανθρακοποίηση της βαριάς βιομηχανίας και των μεταφορών. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Στρατηγική για το Υδρογόνο, η εγκατεστημένη ισχύς ηλεκτρολυτών αναμένεται να αυξηθεί κατακόρυφα τις επόμενες δεκαετίες, καθιστώντας επιτακτική την ανάγκη για ακριβή εργαλεία προσομοίωσης και βελτιστοποίησης.

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση (Alkaline Electrolysis - AEL) είναι η πιο ώριμη και εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία σε βιομηχανική κλίμακα. Παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό κόστος επένδυσης (CAPEX) και τη μεγάλη διάρκεια ζωής, καθώς δεν απαιτεί τη χρήση ακριβών ευγενών μετάλλων. Ωστόσο, η απόδοση των συστημάτων AEL επηρεάζεται άμεσα από παραμέτρους όπως η θερμοκρασία και η πίεση λειτουργίας. Όπως επισημαίνουν οι Bi et al. (2025), η αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνει την κινητική των αντιδράσεων, αλλά μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένο gas crossover, γεγονός που απαιτεί προσεκτικό σχεδιασμό.

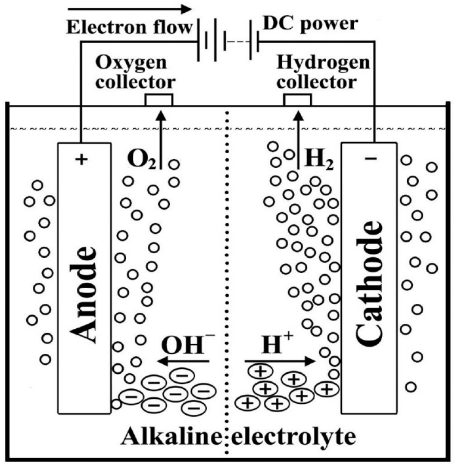
Η πολυπλοκότητα των ηλεκτροχημικών διεργασιών καθιστά την πειραματική βελτιστοποίηση δαπανηρή. Η χρήση του λογισμικού Aspen Plus V14 επιτρέπει την ανάπτυξη μοντέλων υψηλής πιστότητας. Σε αντίθεση με προηγούμενες απλουστευμένες προσεγγίσεις, η παρούσα εργασία αξιοποιεί τις δυνατότητες του Aspen για τον αναλυτικό υπολογισμό των υπερτάσεων (activation, ohmic, concentration), ακολουθώντας τη μεθοδολογία των Sanchez et al. (2020). Η δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς του ηλεκτρολύτη υπό μεταβλητές συνθήκες είναι κρίσιμη για την τεχνοοικονομική βιωσιμότητα τέτοιων έργων.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός επικυρωμένου μοντέλου αλκαλικού ηλεκτρολύτη και η χρήση του ως εργαλείο βελτιστοποίησης. Αρχικά, παρουσιάζεται η μεθοδολογία ανάπτυξης και η επαλήθευση του μοντέλου με βιβλιογραφικά δεδομένα. Στη συνέχεια, περιγράφεται το πλαίσιο της μελέτης Σχεδιασμού Πειραμάτων (Design of Experiments - DoE) που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας. Τέλος, η εργασία ολοκληρώνεται με την παρουσίαση της τεχνοοικονομικής προσέγγισης για τον υπολογισμό του επιπέδου κόστους παραγωγής υδρογόνου (LCOH).

2.ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ & ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Αρχές Ηλεκτρόλυσης νερού

Η ηλεκτρόλυση του νερού αποτελεί μια οξειδοαναγωγική διεργασία κατά την οποία το μόριο του νερού (H_2O) διασπάται στα συστατικά του στοιχεία, υδρογόνο (H_2) και οξυγόνο (O_2), μέσω της παροχής εξωτερικής ηλεκτρικής ενέργειας. Η βασική αρχή λειτουργίας της διεργασίας απεικονίζεται στο Σχήμα 1, όπου παρουσιάζεται η κίνηση των ιόντων υδροξυλίου (OH^-) μέσω του αλκαλικού διαλύματος και οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια. Η θεμελιώδης αντίδραση δίνεται από την εξίσωση:



Σχήμα 1. *Alkaline water electrolysis*

$$H_2O_{(l)} + electricity\ (273\ ^{kJ}/_{mol}) \rightarrow\ H_{2\,(g)} +\ O_{2\,(g)} \quad (1)$$

Σε θερμοδυναμικό επίπεδο, η συνολική απαιτούμενη ενέργεια εκφράζεται από τη μεταβολή της ενθαλπίας, όπου η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG) αντιστοιχεί στο ελάχιστο ηλεκτρικό έργο και ο όρος TΔS στη θερμική ενέργεια που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον.

$$\mathbf{\Delta H = \Delta G + T\Delta S} \quad (2)$$

2.2. Ηλεκτροχημικό μοντέλο aspen plus

Θεωρητικά, σε πρότυπες συνθήκες (25°C), το ελάχιστο αναστρέψιμο δυναμικό (Erev) είναι 1.23V. Στην πράξη όμως, η τάση λειτουργίας (Ecell) κυμαίνεται μεταξύ 1.8-2.2V, λόγω των ενεργειακών απωλειών που ονομάζονται υπερτάσεις. Η πραγματική τάση λειτουργίας του κελιού (Ecell) υπολογίζεται αναλυτικά μέσω της θεμελιώδους εξίσωσης:

$$E_{cell} = E_{oc} + E_{act} + E_{ohm} + E_{conc} \quad (3)$$

E_{oc} (Τάση Ανοιχτού Κυκλώματος): Η ελάχιστη θεωρητική "ώθηση" (τάση) που απαιτείται για να ξεκινήσει η διάσπαση του νερού, προσαρμοσμένη στις πραγματικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (μέσω της εξίσωσης Nernst).

E_{act}: Οι υπερτάσεις ενεργοποίησης (activation overpotentials) σε άνοδο και κάθοδο. Στο Aspen Plus υπολογίζονται συναρτήσει της κινητικής Butler-Volmer και της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής (i_{exch}), η οποία εξαρτάται εκθετικά από τη θερμοκρασία λειτουργίας.

E_{ohm}: Οι ωμικές απώλειες, οι οποίες προκύπτουν από το άθροισμα των επιμέρους αντιστάσεων των ηλεκτροδίων, του αλκαλικού ηλεκτρολύτη και της διαχωριστικής μεμβράνης.

E_{conc}: Οι υπερτάσεις συγκέντρωσης που οφείλονται σε περιορισμούς μεταφοράς μάζας

2.3 Ισοζύγια μάζας και crossover αερίων (HTO)

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του ενσωματωμένου μοντέλου του Aspen Plus είναι ο αναλυτικός υπολογισμός της διαρροής αερίων διαμέσου της μεμβράνης (gas crossover). Το φαινόμενο αυτό καθορίζει την τελική καθαρότητα του υδρογόνου, η οποία συχνά αξιολογείται μέσω του δείκτη HTO (Hydrogen-To-Oxygen ratio). Ο ρυθμός διαρροής του οξυγόνου ($\dot{N}_{O2}^{cross}$) και του υδρογόνου ($\dot{N}_{H2}^{cross}$)) υπολογίζεται με βάση τον 1ο Νόμο του Fick.

Ενδεικτικά η εξίσωση διαρροής ενσωματώνει τα δομικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης ως εξής:

$$\dot{N}_{H_2}^{cross} = \frac{A_{membrane}\varepsilon_{membrane}D_{H_2,membrane}^{catho}}{\tau_{membrane}\delta_{membrane}}\left(\rho_{molar,liquid}^{cathode}x_{H_2}^{cathode} - \rho_{molar,liquid}^{anode}x_{H_2}^{anode}\right) \quad (4)$$

Όπου:

$\dot{N}_{H_2}^{cross}$: ρυθμός διαρροής του υδρογόνου διαμέσου της μεμβράνης.

$A_{membrane}$: ενεργό εμβαδόν επιφάνειας της μεμβράνης.

$\varepsilon_{membrane}$: πορώδες της μεμβράνης.

$D_{H_2,membrane}^{cathode}$: συντελεστής διάχυσης του υδρογόνου.

$\tau_{membrane}$: στρεβλότητα της μεμβράνης (tortuosity)

$\delta_{membrane}$: πάχος της μεμβράνης

$\rho_{molar,liquid}^{cathode}$: πυκνότητα

$x_{H_2}^{cathode}$: μολαρικό κλάσμα υγρής φάσης

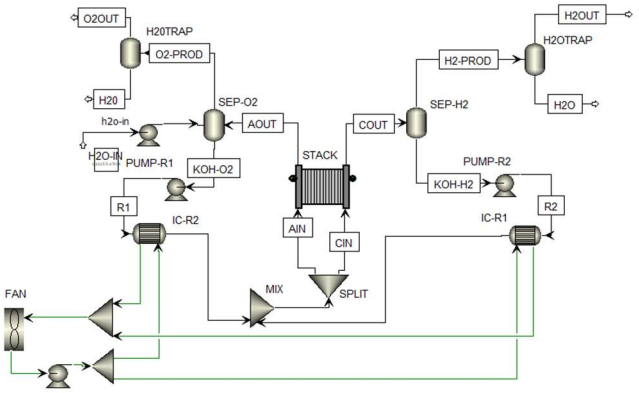
3.ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ ASPEN PLUS

Η υλοποίηση της προσομοίωσης βασίστηκε στο εξειδικευμένο μοντέλο ηλεκτρολύτη (STACK) που εισήχθη στην έκδοση Aspen Plus V14. Η χρήση του συγκεκριμένου block επιτρέπει την άμεση εισαγωγή των ηλεκτροχημικών παραμέτρων χωρίς την ανάγκη εξωτερικού κώδικα, καθιστώντας το μοντέλο τύπου "rigorous" ιδιαίτερα αξιόπιστο.

3.1 Αρχιτεκτονική Flowsheet:

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας, όπως σχεδιάστηκε στο Aspen Plus, απεικονίζεται στο Σχήμα 2. Η λειτουργία του συστήματος περιλαμβάνει τρία κύρια υποσυστήματα:

- Τροφοδοσία και Αντίδραση: Η διεργασία ξεκινά με την τροφοδοσία απιονισμένου νερού. Για τη διασφάλιση της ορθής σύγκλισης του ισοζυγίου μάζας, η παροχή αναπλήρωσης υπολογίζεται δυναμικά από ένα ενσωματωμένο Calculator Block, το οποίο αναπληρώνει ακριβώς την ποσότητα νερού που καταναλώνεται στην ηλεκτρόλυση. Το μίγμα νερού-ηλεκτρολύτη εισέρχεται στο κελί, όπου λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική διάσπαση.
- Διαχωρισμός και Ανακυκλοφορία: Το διφασικό μίγμα που εξέρχεται από την άνοδο και την κάθοδο οδηγείται σε φάσεις διαχωρισμού, οι οποίες έχουν μοντελοποιηθεί με σταθερή πτώση πίεσης για τη ρεαλιστική προσομοίωση των αντιστάσεων ροής. Το υδατικό διάλυμα KOH ανακυκλοφορεί μέσω αντλιών, ψύχεται μέσω εναλλακτών θερμότητας για την απομάκρυνση της εκλυόμενης θερμότητας, αναμιγνύεται εκ νέου και επιστρέφει στο κελί σε ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- Καθαρισμός Προϊόντων: Τα αέρια προϊόντα οδηγούνται σε παγίδες νερού, όπου επιτυγχάνεται ο τελικός καθαρισμός και η απομάκρυνση της υγρασίας, καταλήγοντας στις τελικές εξόδους στις



Σχήμα 2: *Προσομοίωση συστήματος ηλεκτρόλυσης στο Aspen*

απαιτούμενες συνθήκες.

4.ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Για τη διασφάλιση της προγνωστικής ικανότητας του αναπτυχθέντος rigorous μοντέλου στο Aspen Plus, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση ενός συστήματος ηλεκτρόλυσης ισχύος 10 kW, σε πίεση 7 bar και θερμοκρασία 75 ^{o}C, με κατανομή τροφοδοσίας ανόδου στο 50%. Τα εξαγόμενα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με πειραματικά δεδομένα και προηγούμενες μελέτες της βιβλιογραφίας (Sanchez et al., 2020 και Nasir et al., 2025). Όπως προκύπτει από τη σύγκριση (πίνακας 1), το μοντέλο παρουσιάζει εξαιρετική ακρίβεια. Ενδεικτικά, ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου υπολογίστηκε στα 2.09 Nm^3/h, τιμή που ταυτίζεται με το αναμενόμενο εύρος των 1.93 - 2.07 Nm^3/h της βιβλιογραφίας. Επιπλέον, η προβλεπόμενη καθαρότητα υδρογόνου (97.5%) επιβεβαιώνει την ορθή λειτουργία των εξισώσεων διασταυρούμενης διαρροής (gas crossover). Οι ελάχιστες αποκλίσεις που παρατηρούνται σε σχέση με τη βιβλιογραφία αποδίδονται στη φύση του rigorous μοντέλου του Aspen Plus. Ενώ τα ημι-εμπειρικά μοντέλα (όπως του Sanchez) βασίζονται σε παραμέτρους προσαρμοσμένες σε πειραματικές μετρήσεις με υπαρκτές απώλειες, το STACK block επιλύει το ενεργειακό ισοζύγιο υπό την παραδοχή ιδανικής αδιαβατικής λειτουργίας. Καθώς οι θερμικές απώλειες προς το περιβάλλον θεωρούνται μηδενικές στο λογισμικό, το σύστημα εμφανίζει ελαφρώς αυξημένη ενεργειακή απόδοση και ρυθμό παραγωγής. Η επιτυχής αυτή επικύρωση επιτρέπει την ασφαλή χρήση του μοντέλου για τη βελτιστοποίηση και την αναβαθμονόμηση (scale-up) της διεργασίας.

Πίνακας 4: *Σύγκριση προσομοίωσης ηλεκτρολυτικού συστήματος με βιβλιογραφία (P=7bar, T=75oC)*

	Παρούσα Εργασία	Sanchez [1]	Nasir [3]	Units
Water Consumption	1.80	1.56	1.67	L/h
Hydrogen production	2.23	1.93	2.07	Nm3/h
Electrolyte	KOH	KOH	KOH	
H2 purity	97.5	97.08	96.38	%

5.ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

5.1 Βελτιστοποίηση Συστήματος

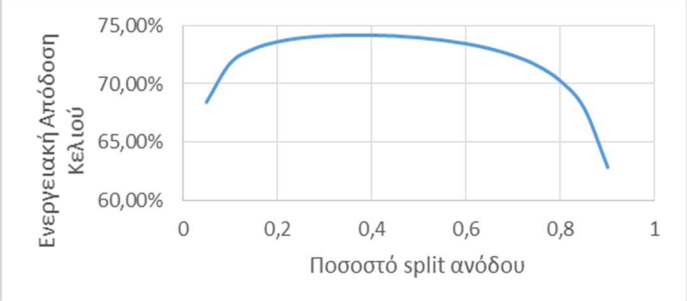
Για την εύρεση του βέλτιστου σημείου λειτουργίας, εφαρμόστηκε μια προσέγγιση δύο σταδίων. Αρχικά, διεξήχθη ανάλυση ευαισθησίας στο περιβάλλον του Aspen Plus για τον καθορισμό των βέλτιστων δομικών και υλικών παραμέτρων του συστήματος. Εξετάστηκε η επίδραση της κατανομής των ρευμάτων τροφοδοσίας (split ratio), η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και το πάχος της διαχωριστικής μεμβράνης.

Η βελτιστοποίηση αξιολογήθηκε μέσω της ενεργειακής απόδοσης του κελιού (ncell), η οποία εκφράζει το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας εισόδου που αποθηκεύεται ως χημική ενέργεια στο παραγόμενο υδρογόνο. Για τον υπολογισμό της, χρησιμοποιήθηκε η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (Higher Heating Value - HHV) του υδρογόνου (39.35 kwh/kg), σύμφωνα με τη σχέση:

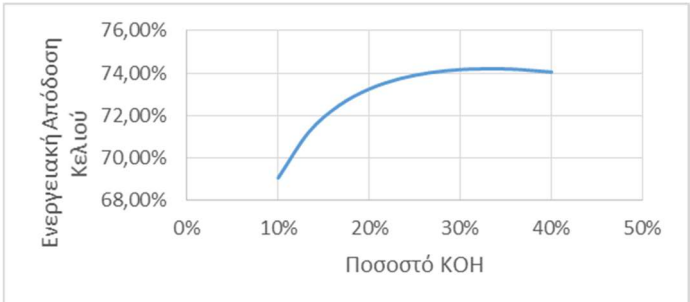
$$n_{cell} = \frac{\dot{m}_{H2}(\frac{kg}{h}) * HHV(kwh/kg)}{P\ (kw)} \quad (5)$$

Όπου, $\dot{m}_{H2}$ είναι η μαζική παραγωγή υδρογόνου και P είναι η ηλεκτρική ισχύς εισόδου του κελιού.

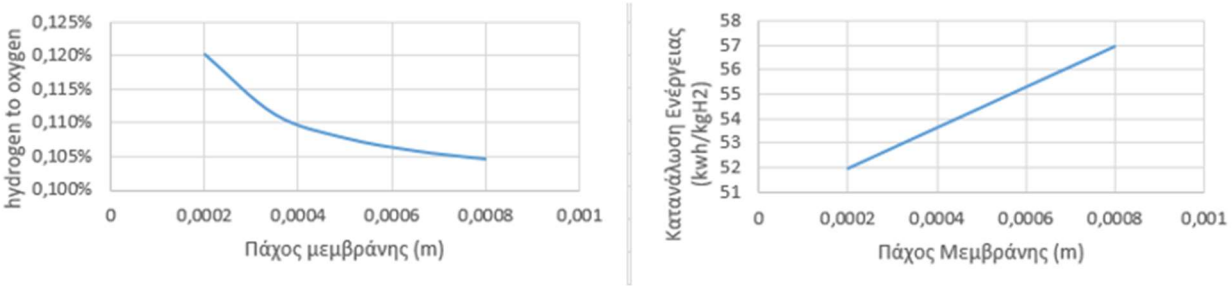
Όπως προκύπτει από τα Σχήματα 4 και 5, η ενεργειακή απόδοση μεγιστοποιείται στην περιοχή του 35% για το split ανόδου και 35% κ.β. για τη συγκέντρωση KOH, επιβεβαιώνοντας ότι η βέλτιστη διαχείριση των ρευστών και η ελαχιστοποίηση των ωμικών αντιστάσεων οδηγούν στην αποδοτικότερη λειτουργία του συστήματος. Αναφορικά με τη διαχωριστική μεμβράνη, παρότι μια λεπτότερη επιλογή (0.22 mm) μειώνει περαιτέρω την ωμική αντίσταση, επιλέχθηκε η προεπιλεγμένη μεμβράνη πάχους 0.50 mm (αντίστοιχη της εμπορικής ZIRFON UTP 500) για τη δραστική μείωση του gas crossover και τη διασφάλιση απόλυτης καθαρότητας και ασφάλειας, η οποία είναι κρίσιμη για τη λειτουργία υπό υψηλή πίεση.



Σχήμα 4*: Επίδραση του ποσοστού διαχωρισμού στην ενεργειακή απόδοση*



Σχήμα 5*: Μεταβολή της Ενεργειακής Απόδοσης συναρτήσει της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (% κ.β.*



Σχήμα 6: *Επίδραση του πάχους μεμβράνης στη διαρροή υδρογόνου (HTO) και στην ενεργειακή συμπεριφορά του κελιού*

Στη συνέχεια, για τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων, εφαρμόστηκε η στατιστική μεθοδολογία του Σχεδιασμού Πειραμάτων (DoE). Η ανάλυση επικεντρώθηκε στην ταυτόχρονη μελέτη τριών ανεξάρτητων μεταβλητών: της θερμοκρασίας, της πίεσης και της πυκνότητας ρεύματος. Στόχος ήταν η επίλυση ενός προβλήματος πολλαπλών κριτηρίων: η μεγιστοποίηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου, η ελαχιστοποίηση της Ειδικής Κατανάλωσης Ενέργειας (SEC - kWh/kg) και η μεγιστοποίηση της καθαρότητας του παραγόμενου αερίου (ελαχιστοποίηση HTO crossover).

5.2 Βάση για την Τεχνο-οικονομική Αξιολόγηση

Οι βέλτιστες συνθήκες που προσδιορίστηκαν αποτελούν τη βάση σχεδιασμού για την αναβαθμονόμηση του συστήματος σε πολλαπλές βιομηχανικές κλίμακες (1, 5 και 10 MW). Λαμβάνοντας υπόψη τον κατασκευαστικό περιορισμό που ορίζει μέγιστο αριθμό τα 230 κελιά ανά stack, ο αριθμός των κελιών και των απαιτούμενων stacks αναπροσαρμόστηκε δυναμικά για κάθε σενάριο ισχύος. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά και τα ενεργειακά ισοζύγια αυτών των τριών μοντέλων θα τροφοδοτήσουν το επόμενο στάδιο της έρευνας, με στόχο την τεχνο-οικονομική αξιολόγηση και τον υπολογισμό του σταθμισμένου κόστους παραγωγής υδρογόνου (LCOH).

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία αποδεικνύει την επιτυχή ανάπτυξη ενός αξιόπιστου μοντέλου προσομοίωσης για συστήματα αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού στο Aspen Plus V14. Η αξιοποίηση του εξειδικευμένου μοντέλου Rigorous Electrolyzer, το οποίο επιλύει τις θεμελιώδεις ηλεκτροχημικές και θερμοδυναμικές εξισώσεις της διεργασίας, επέτρεψε την ακριβή πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος και παρουσίασε εξαιρετική ταύτιση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Επιπλέον, η στρατηγική αναβαθμονόμησης που εφαρμόστηκε ανέδειξε την ευελιξία του μοντέλου σε πολλαπλά σενάρια βιομηχανικής δυναμικότητας (1, 5 και 10 MW). Με τη χρήση ρεαλιστικών μεγεθών εξοπλισμού, διασφαλίστηκε ότι οι βέλτιστες αποδόσεις μεταφέρονται με επιτυχία σε μεγάλη κλίμακα, θέτοντας στέρεες βάσεις για την επερχόμενη τεχνο-οικονομική μελέτη και την αξιολόγηση της οικονομίας κλίμακας της επένδυσης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Sanchez, M., Amores, E., etc., 2020. Aspen Plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production. Elsevier., 45, 3916-3929.

Bi, X., Wang, G., etc., 2025. Simulation study on the effect of temperature on hydrogen production performance of alkaline electrolytic water. Elsevier., 380, 133209

Nasir, M. and Zaine, A. 2025. Optimization of alkaline electrolysis system for hydrogen production: A simulation study. Materials Research Proceedings, 53, 482-497.

Palamidis, K., 2024. Simulation and techno-economic analysis of an alkaline electrolyser for green hydrogen production. Diploma Thesis, National Technical University of Athens, School of Mechanical Engineering.

M., Tuysuz, 2024. Alkaline Water Electrolysis for Green Hydrogen Production. Accounts of chemical research. 57. 558-567

Ali, I., Basit, A. M., 1992. Significance of hydrogen content in fuel combustion. International Association for Hydrogen Energy. Vol. 18, No.12, pp. 1009-1011.

M., Schalenbach, etc, 2016. Hydrogen Diffusivity and Electrolyte Permeability of the Zirfon PERL Separator for Alkaline Water Electrolysis. J. Electrochem. Soc. 163 F1480

Technical Data Sheet. ZIRFON PERL UTP 500. Separator membrane for alkaline electrolysis.

Zirfon 2025. Why you need Zirfon membrane inside your electrolyzer.

Hao, X., Wu, X., etc., 2025. Simulation of a Pressurized Alkaline Water Electrolysis Electrolyzer Cell and Its System. ACS omega., 10(22), 23750–23763

John Cockerill, 2023. Benefits of pressurized electrolyzers over atmospheric electrolyzers. Press and News

Κοινωνικοοικονομική Αξιολόγηση Σεναρίων Ενεργειακής Ανακαίνισης σε Δημοτικά Κτίρια: Συγκριτική Ανάλυση σε Δύο Κλιματικές Ζώνες (Α & Δ)

Σ. Σπυριδάκος[1,2], Γ. Πάνου[1], Σ.Ν. Μποέμη[1,2] και Γ.Ε. Μαρνέλλος[1,3]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Ευρωπαϊκής Ενεργειακής και Κλιματικής Πολιτικής, Άμστερνταμ, Ολλανδία

[3]Ινστιτούτο Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: spiridakossteve@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *ενεργειακή ανακαίνιση, κοινωνικοοικονομική ανάλυση, δημόσια κτίρια, πράσινα καύσιμα*

Εισαγωγή

Ο κτιριακός τομέας αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους καταναλωτές ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση, υπεύθυνο για περίπου το 36% της τελικής κατανάλωσης ενέργειας και σημαντικό μερίδιο των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Στο πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας, του πακέτου Fit-for-55 και της αναθεωρημένης Οδηγίας για την Ενεργειακή Απόδοση των Κτιρίων (EPBD), η ενεργειακή αναβάθμιση του υφιστάμενου κτιριακού αποθέματος αναδεικνύεται ως βασικό εργαλείο επίτευξης κλιματικής ουδετερότητας έως το 2050. Ιδιαίτερη βαρύτητα αποκτά ο δημόσιος τομέας και ειδικότερα οι δήμοι, οι οποίοι, ως ιδιοκτήτες και διαχειριστές σημαντικού αριθμού κτιρίων, δύνανται να λειτουργήσουν ως καταλύτες για την ενεργειακή μετάβαση σε τοπικό επίπεδο.

Η ανάγκη για ολοκληρωμένη αξιολόγηση ενεργειακών επιλογών στον μη-οικιστικό κτιριακό τομέα καθίσταται ακόμα πιο επιτακτική ενόψει της επερχόμενης εφαρμογής του Συστήματος Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπών για τα κτίρια (ΣΕΔΕ2) και των νέων υποχρεώσεων που απορρέουν από την αναθεωρημένη EED για την ετήσια ανακαίνιση τουλάχιστον του 3% των δημόσιων κτιρίων. Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στη συγκριτική αξιολόγηση σεναρίων ενεργειακής ανακαίνισης σε δημοτικά κτίρια δύο ελληνικών δήμων διαφορετικών κλιματικών ζωνών, Γρεβενά (Ζώνη Δ) και Ηράκλειο Κρήτης (Ζώνη Α), με εφαρμογή πολυκριτηριακής τεχνοοικονομικής και κοινωνικοοικονομικής μεθοδολογίας.

Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία βασίζεται στην αξιολόγηση τριών επιπέδων ενεργειακής ανακαίνισης (light, medium και deep), τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικούς βαθμούς παρέμβασης στο κτιριακό κέλυφος και στα ενεργειακά συστήματα. Για κάθε επίπεδο εξετάστηκαν εναλλακτικοί ενεργειακοί φορείς: βιομάζα, ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ/ηλεκτρισμός) και πράσινο υδρογόνο. Στα light σενάρια εξετάστηκαν και τα τρία καύσιμα, ενώ στα medium και deep σενάρια μόνο βιομάζα και ΑΠΕ, λόγω της τεχνολογικής ανωριμότητας του υδρογόνου σε μικρή κλίμακα.

Για κάθε σενάριο πραγματοποιήθηκε τεχνοοικονομική ανάλυση βιωσιμότητας (feasibility analysis) μέσω των δεικτών Καθαρής Παρούσας Αξίας (NPV), Εσωτερικού Βαθμού Απόδοσης (IRR) και Χρόνου Αποπληρωμής (PBT), λαμβάνοντας υπόψη διαφοροποιημένο ελάχιστο αποδεκτό ποσοστό απόδοσης (MARR: 8% για light, 10% για medium, 12% για deep ανακαινίσεις). Επιπλέον, για τα medium και deep σενάρια εφαρμόστηκε ανάλυση κόστους-οφέλους (CBA), η οποία ενσωματώνει περιβαλλοντικές εξωτερικότητες, κοινωνικούς δείκτες και προστιθέμενη αξία ακινήτων. Το κοινωνικό προεξοφλητικό επιτόκιο ορίστηκε στο 2,19%. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν απευθείας από τους δύο Δήμους, ενώ για τον Δήμο Ηρακλείου ελήφθη υπόψη χρηματοδότηση 45% μέσω του προγράμματος «Εξοικονομώ». Η προσαρμογή ενεργειακής κατανάλωσης μεταξύ ζωνών βασίστηκε στις αντίστοιχες βαθμοημέρες θέρμανσης (HDD), με συντελεστή κλιμάκωσης 0,353.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακας 5 Για τον Δήμο Γρεβενών, τρία σενάρια κρίθηκαν αποδεκτά: το light σενάριο βιομάζας (NPV = 5.742 €, IRR = 9,47%), το light σενάριο ΑΠΕ (NPV = 49.068 €, IRR = 19,42%) και το medium σενάριο ΑΠΕ (NPV = 187.437 €, IRR = 29,17% μέσω CBA). Το τελευταίο αναδεικνύεται ως η βέλτιστη επιλογή για τον συγκεκριμένο Δήμο, καθώς παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή κοινωνικοοικονομική αποδοτικότητα. Αντίθετα, τα deep σενάρια απορρίφθηκαν λόγω του υψηλού κόστους επένδυσης σε συνδυασμό με τη χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση των κτιρίων της ψυχρής ζώνης. Το σενάριο πράσινου υδρογόνου σε light ανακαίνιση εμφάνισε αρνητική NPV (-11.217 €, IRR = 4,91%), επιβεβαιώνοντας την οικονομική μη ανταγωνιστικότητα της τεχνολογίας σε μικρή κλίμακα.

Για τον Δήμο Ηρακλείου, η εικόνα είναι περισσότερο σύνθετη. Τα σενάρια medium βιομάζας (NPV = 21.234 €, IRR = 6,20%) και medium ΑΠΕ (NPV = 27.817 €, IRR = 7,31%) αναδεικνύονται ως οι δυνατότερες επιλογές. Ιδιαίτερα σημαντικό εύρημα είναι η αποδοχή του deep σεναρίου ΑΠΕ στο πλαίσιο της CBA (NPV = 1.878 €, IRR = 2,58%), δεδομένου ότι η αποπληρωμή επιτυγχάνεται στα 19,11 έτη. Τα σενάρια light και deep βιομάζας εμφανίζουν οριακά αρνητικές τιμές NPV (-2.116 € και -2.450 € αντίστοιχα), ενδεικτικά μακροπρόθεσμης βιωσιμότητας εντός 23-25 ετών. Η χαμηλότερη ενεργειακή ζήτηση της Κλιματικής Ζώνης Α εξηγεί τη διαφορετική δυναμική έναντι των Γρεβενών, ευνοώντας τα medium επίπεδα ανακαίνισης ως βέλτιστα ισορροπημένη επιλογή μεταξύ κόστους και οφέλους.

Πίνακας 5. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα NPV και IRR ανά δήμο και σενάριο

Δήμος	Επίπεδο	Βιομάζα		ΑΠΕ		Υδρογόνο	
		NPV (€)	IRR	NPV (€)	IRR	NPV (€)	IRR
Γρεβενά	Light	5.742	9,47%	49.068	19,42%	-11.217	4,91%
	Medium	-25.673*	-4,20%	187.437*	29,17%	—	—

Δήμος	Επίπεδο	Βιομάζα		ΑΠΕ		Υδρογόνο	
		NPV (€)	IRR	NPV (€)	IRR	NPV (€)	IRR
	Deep	-33.782*	-7,23%	-16.354*	-1,58%	—	—
Ηράκλειο	Light	-2.116	7,43%	-17.884	3%	-53.780	—
	Medium	21.234*	6,20%	27.817*	7,31%	—	—
	Deep	-2.450*	1,67%	1.878*	2,58%	—	—

** Τιμές από ανάλυση κόστους-οφέλους (CBA)*

Συνολικά, η εφαρμογή της CBA αναδεικνύεται ως αναγκαία συνθήκη για την ορθή αξιολόγηση των medium και deep ανακαινίσεων, καθώς η αποκλειστική χρήση χρηματοοικονομικών δεικτών παρήγαγε αποκλειστικά αρνητικά αποτελέσματα στα επίπεδα αυτά. Η ενσωμάτωση περιβαλλοντικών εξωτερικοτήτων και κοινωνικών δεικτών μετέβαλε ουσιαστικά την αξιολόγηση, αποδεικνύοντας ότι η βιωσιμότητα των βαθύτερων ανακαινίσεων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συμπερίληψη των ευρύτερων κοινωνικών οφελών. Ιδιαίτερη σημασία έχει το εύρημα για το πράσινο υδρογόνο: τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι η τεχνολογία αυτή δεν είναι οικονομικά ανταγωνιστική σε αποκεντρωμένο, μικρής κλίμακας πλαίσιο, και η αξιοποίησή της απαιτεί μεγαλύτερη κλίμακα για να δικαιολογηθεί οικονομικά.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε ένα πολυκριτηριακό μεθοδολογικό πλαίσιο για την αξιολόγηση σεναρίων ενεργειακής ανακαίνισης σε δημοτικά κτίρια δύο ελληνικών δήμων διαφορετικών κλιματικών ζωνών. Τα κύρια συμπεράσματα της εργασίας είναι:

- Στην Κλιματική Ζώνη Δ (Γρεβενά), το βέλτιστο σενάριο είναι το medium ΑΠΕ (NPV = 187.437 EUR, IRR = 29,17% μέσω CBA), ενώ τα light σενάρια βιομάζας και ΑΠΕ επίσης κρίνονται βιώσιμα.
- Στην Κλιματική Ζώνη Α (Ηράκλειο), τα medium σενάρια βιομάζας (NPV = 21.234 EUR) και ΑΠΕ (NPV = 27.817 EUR) αναδεικνύονται ως οι ισχυρότερες επιλογές, ενώ το deep σενάριο ΑΠΕ εγκρίνεται οριακά μέσω CBA.
- Η κλιματική ζώνη επηρεάζει καθοριστικά τη βιωσιμότητα των σεναρίων, καθώς η υψηλότερη ενεργειακή ζήτηση της Ζώνης Δ ευνοεί ακόμα και τα light σενάρια, ενώ η ήπια ζώνη Α ευνοεί ιδίως τις medium ανακαινίσεις.
- Το πράσινο υδρογόνο δεν είναι οικονομικά βιώσιμο σε αποκεντρωμένη, μικρής κλίμακας εφαρμογή στον κτιριακό τομέα στην παρούσα φάση.
- Η ανάλυση κόστους-οφέλους (CBA) είναι απαραίτητο συμπλήρωμα της τεχνοοικονομικής ανάλυσης, ιδίως για τις βαθύτερες ανακαινίσεις, όπου οι περιβαλλοντικές εξωτερικότητες και η κοινωνική διάσταση καθίστανται κρίσιμες παράμετροι.

Η προτεινόμενη μεθοδολογία μπορεί να αποτελέσει εργαλείο υποστήριξης λήψης αποφάσεων για τους δήμους στο πλαίσιο των Εθνικών Σχεδίων Ανακαίνισης Κτιρίων (NBRPs), συμβάλλοντας στον στρατηγικό ενεργειακό σχεδιασμό της τοπικής αυτοδιοίκησης. Η επέκταση της εφαρμογής σε ευρύτερο δίκτυο δήμων και η ενσωμάτωση δυναμικών σεναρίων τιμών ενέργειας και άνθρακα αποτελούν πρόκριτα βήματα για μελλοντική έρευνα.

Αναφορές

Keliauskaite, U. et al. (2025). Financing European Union's buildings' decarbonisation strategy. Energy Policy, 198, 114437.

European Commission (2019). Comprehensive study of building energy renovation activities and the uptake of nearly zero-energy buildings in the EU.

European Commission (2024). Directive (EU) 2024/1275 on the energy performance of buildings (recast).

European Commission (2023). Directive (EU) 2023/1791 on energy efficiency (EED recast).

European Commission (2023). Directive (EU) 2023/959 – EU ETS2 for buildings and road transport.

European Commission (2023). Regulation (EU) 2023/955 – Social Climate Fund.

Oikonomou, V. et al. (2025). How to Distinguish Income Indicators of Energy and Transport Vulnerability — A Case Study of Greece. Sustainability, 17(10).

Martínez, S.H. et al. (2022). Municipalities as key actors in the heat transition to decarbonise buildings. Energy Policy, 169, 113169.

Διαχείριση και αποθήκευση ενέργειας

Μελέτη και σχεδιασμός συστήματος θερμοχημικής αποθήκευσης ενέργειας σε συνδυασμένο κύκλο σύνθεσης/διάσπασης αμμωνίας

Ε. Χαλδούπη, Θ. Δαμαρτζής*

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: damartzis@cheng.auth.gr

Λέξεις κλειδιά: *θερμοχημική αποθήκευση ενέργειας; αμμωνία; σχεδιασμός διεργασιών; παραγωγή ενέργειας*

Η αυξανόμενη διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας δημιουργεί την ανάγκη για αποδοτικά και μεγάλης κλίμακας συστήματα αποθήκευσης, ικανά να γεφυρώσουν τη χρονική ασυμφωνία μεταξύ παραγωγής και ζήτησης. Στο πλαίσιο αυτό, η αμμωνία (NH_3) αναδεικνύεται ως ελκυστικός φορέας ενέργειας, τόσο λόγω της υψηλής ενεργειακής της πυκνότητας όσο και της δυνατότητας θερμοχημικής αποθήκευσης μέσω αντιστρεπτής σύνθεσης και διάσπασης.

Η παρούσα εργασία εξετάζει τον ολοκληρωμένο σχεδιασμό ενός συστήματος αποθήκευσης θερμικής ενέργειας, βασισμένο στον συνδυασμένο κύκλο σύνθεσης/διάσπασης αμμωνίας. Κατά τη φάση φόρτισης πλεονάζουσα θερμική ενέργεια αξιοποιείται για την ενδόθερμη διάσπαση της αμμωνίας σε άζωτο και υδρογόνο. Τα προϊόντα αποθηκεύονται ενώ σε δεύτερο στάδιο (εκφόρτιση), επανασυντίθενται εξώθερμα προς παραγωγή αμμωνίας, αποδίδοντας θερμότητα υψηλής θερμοκρασίας, κατάλληλη για βιομηχανική χρήση ή για τροφοδότηση θερμικών κύκλων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Αναπτύσσεται το αναλυτικό θερμοδυναμικό μοντέλο και πραγματοποιείται προσομοίωση της διεργασίας, με έμφαση στα ισοζύγια μάζας και ενέργειας, στη χημική ισορροπία και στην επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στη συνολική απόδοση. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στον σχεδιασμό των αντιδραστήρων, στην ενεργειακή ολοκλήρωση των δύο σταδίων και στη βελτιστοποίηση της ανάκτησης θερμότητας μέσω εναλλακτών και αναγεννητικών διατάξεων.

Πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση ως προς την πίεση λειτουργίας, τον βαθμό μετατροπής, την απόδοση ανάκτησης θερμότητας και τον συνολικό βαθμό απόδοσης κύκλου (round-trip efficiency). Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι ο θερμοχημικός κύκλος NH_3 μπορεί να λειτουργήσει ως αποδοτικό σύστημα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας υψηλής θερμοκρασίας, με δυνατότητα ενσωμάτωσης σε βιομηχανικά περιβάλλοντα ή υβριδικά ενεργειακά συστήματα.

Η μελέτη συμβάλλει στην κατανόηση των τεχνολογικών και θερμοδυναμικών περιορισμών του κύκλου και αναδεικνύει τη δυναμική της αμμωνίας ως μέσου μακροχρόνιας και μεγάλης κλίμακας αποθήκευσης ενέργειας, στο πλαίσιο της μετάβασης προς συστήματα χαμηλών εκπομπών άνθρακα.

Αναφορές

Andrés-Martínez O., Malmali M., Zhang Q., Daoutidis P., 2024. Optimal Design of an Absorbent-Enhanced Ammonia Synthesis Process for Solar Thermochemical Energy Storage. *ACS Sust. Chem. Eng.*, 12, 9446–9460.

Lovegrove, K., 1996. High pressure ammonia dissociation experiments for solar energy transport and storage. *Int. J. Energ. Res.,* 20, 965–978.

Luzzi A., Lovegrove K., Filippi E., Fricker H., Schmitz-Goeb M., Chandapillai M., Kaneff S., 1999. Techno-economic analysis of a 10 MWe solar thermal power plant using ammonia-based thermochemical energy storage. *Sol. Energ.*, 66, 91–101.

Optimal sizing and energy management of a Wind Turbine/Battery/Electrolyzer autonomous system: A case study in Crete

E.G. Kyriakou[1], D.G. Kyriakou[2], F.D. Kanellos[1], M.Konsolakis[1], S. Papaefthimiou[1], E. Siskos[1] and D. Ipsakis[1]

[1]School of Production Engineering and Management, Technical University of Crete, Chania, Greece

[2]School of Electrical and Computer Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece

Corresponding author email: dipsakis@tuc.gr

keywords: *renewable energy sources; green hydrogen; zero emissions; water electrolysis; energy management algorithm*

Introduction

Hydrogen (H_2) is considered as an energy medium that can be used in industrial processes (e.g. refineries, steel production, ammonia synthesis), in vehicular applications for transportation (e.g. cars, city buses), as also in domestic heating (e.g. blending with natural gas at 1-10% v/v). Following this prospect and aiming towards a sustainable solution that will allow the EU target of 90 % emissions reduction by 2040 (as compared to the 1990s levels), the utilization of renewable energy sources (RES) needs to be aligned with water electrolyzers [1]. Only in this way, Green-Hydrogen can have an "energy identity" and provide an essential solution for the effective decarbonization and gradual replacement of fossil fuels.

Core aim of this study is the development and evaluation of an optimal sizing and energy management framework that will lead to the accurate sizing of Wind Turbines (WTs) and PEM electrolyzers with or without the use of short-term energy storage (batteries). All subsystems are utilized theoretically via validated mathematical models and Genetic Algorithms (GA) are used in order to identify the optimal solution for the autonomous WTs/batteries/electrolyzer system. The proposed optimal strategy involves the following steps:

- *Utilization of weather data from a predefined area for Wind Turbines installation in Crete*
- *Study of various hydrogen profiles (industrial based and seasonal based)*
- *Simultaneous sizing of WTs, batteries and PEM electrolyzers under a robust energy management strategy*
- *Operating Targets: 100% satisfaction of the hydrogen demand (energy security), protection of batteries from excessive usage, minimum (i.e.<5%) total energy losses and minimum capital and operating expenses for the optimal hybrid system.*

The results will show that the sizing of the subsystems is irrelevant to the hydrogen profiles (equal yearly hydrogen production, but under a different operation pattern), however the autonomy of the overall system is significantly affected. In this way, the engineering team can select the best solution that will ensure an uninterrupted operation.

Methodology

Figure 1 shows the proposed strategy for the optimal sizing and energy management in WTs/batteries/electrolyzer hybrid systems with and without the use of batteries (short-term energy storage). As can be seen, the 1st step involves the validation of a digital twin (exact model) of the WTs (based on manufacturers' data sheet). Next, the different WTs are compared in terms of their efficiency and accuracy before being fed to the optimization structure. In that 3rd step, the optimal sizing of WTs/batteries/electrolyzer system takes place by using as input data i) the meteorological data of the installation site (we selected a region in Crete) and ii) the respective hydrogen demands. Finally, the optimal structure of WTs/batteries/electrolyzer hybrid system is economically evaluated and compared with a conventional solution of using the Grid instead of the short-term energy storage (batteries).

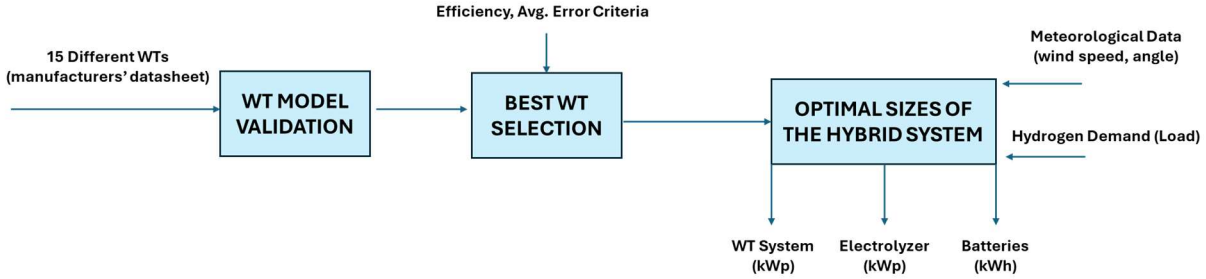


Figure 1. *A schematic representation of the optimal sizing and energy management strategy*

Results and discussion

Overall, fifteen (15) different WTs have been studied and range from 10kWp-2,700kWp. Their validation was based on specific data collected from manufacturers' data sheet and based on mathematical model created previously by this research team [2]. Figure 2 show a representative power curve of two WTs, where the accuracy of the proposed model is more than satisfactory, as this ensures the basis for the optimization framework.

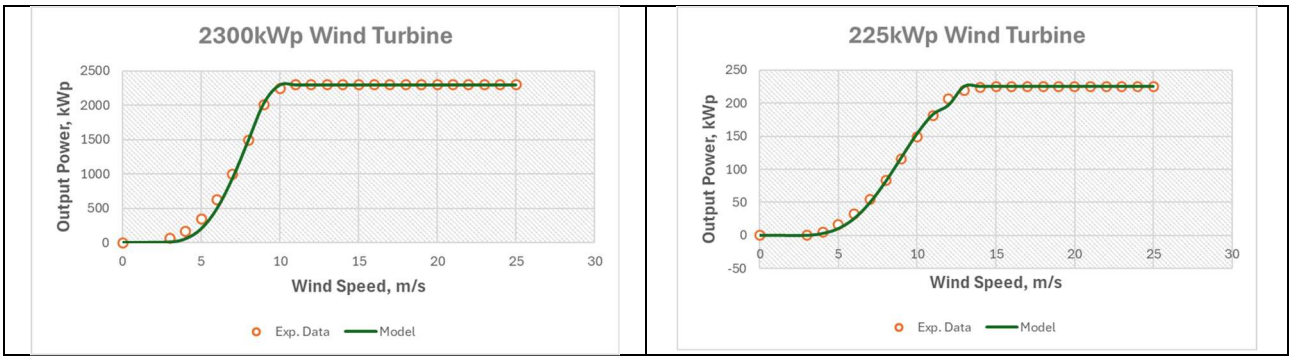


Figure 2. *Comparison of experimental data and simulations for two WTs*

The following table shows the performance of five (5) selected WTs. As can be seen all WTs are characterized by a low average error (less than 10%) as compared to the respective manufacturers' data sheet values.

Table 1. *Ranking of 5 WTs by their efficiency and average error*

Wind Turbine Type, kWp	Average Error, %
95	7.0%
153	8.29%
225	6.12%
2300	10.37%
2700	9.45%

Conclusions

Overall, this study highlights that the simultaneous optimal WT technology selection, rigorous modeling, and advanced energy management strategies are essential for a sustainable green hydrogen production. The outcomes of this work underscore the importance of well-designed hybrid renewable hydrogen systems and support the transition toward clean, decarbonized energy infrastructures.

References

European Union Agency for the Cooperation of Energy Regulators. (2025). *European hydrogen markets: 2025 Monitoring Report*.

Ipsakis, D., Voutetakis, S., Seferlis, P., Stergiopoulos, F., & Elmasides, C. (2009). Power management strategies for a stand-alone power system using renewable energy sources and hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*(16), 7081–7095. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.051

Ammonia as an Efficient Hydrogen Vector: Catalytic Pathways, Reactor Concepts and System Integration

Christos K. Mytafides[1,2]*, Andrianna Gouziou[1,2], Catherine Drosou[1,2], Nikolaos Kostoglou[2], Anastasios Labropoulos[2], Emmanuel Stamatakis[3], Athanasios Stubos[3], Dimitrios Gournis[1,2], Ioannis V. Yentekakis[1,2]**

[1]Institute of GeoEnergy, Foundation for Research and Technology-Hellas (FORTH), Technical University of Crete, 73100, Chania, Greece

[2]Laboratory of Physical Chemistry & Chemical Processes, School of Environmental Engineering, Technical University of Crete, 73100, Chania, Greece

[3]Institute of Nuclear & Radiological Sciences and Technology, Energy & Safety (INRASTES), National Center for Scientific Research "DEMOKRITOS" (NCSRD), Athens, Greece

Corresponding author email: cmytafides@gmail.com (Christos K. Mytafides)

** Corresponding author email: igentekakis@tuc.gr (Ioannis V. Yentekakis)*

keywords: *Ammonia carrier; Hydrogen production; Ammonia decomposition; Catalysts; Reactor design; Hydrogen purification*

Introduction

The transition toward low-carbon energy systems requires hydrogen delivery pathways that are not only clean at the point of use but also practical for storage, transport, and large-scale deployment. In this context, ammonia (NH_3) emerges as a particularly attractive hydrogen vector because it combines a high hydrogen content, established industrial logistics, and comparatively mild liquefaction conditions [1-3]. Its role is especially compelling for distributed energy systems, maritime applications, and sectors where direct hydrogen handling remains technically burdensome [2-4]. This study examines ammonia not simply as a chemical commodity, but as an enabling intermediary for future hydrogen infrastructure.

Materials and methods

The study is based on a critical survey of recent peer-reviewed literature addressing the full ammonia-to-hydrogen value chain. The analysis covers ammonia synthesis and logistics, catalyst and reactor engineering for NH_3 cracking, H_2 separation and purification, as well as techno-economic and environmental assessments. Particular attention is given to catalyst design, reaction pathways, operating temperature windows, reactor intensification strategies, and the compatibility of the resulting hydrogen with fuel-cell-grade specifications.

Results and discussion

The literature shows that ammonia cracking is a favorable route for hydrogen generation [5, 6], yet its practical implementation is constrained by kinetic limitations, heat-transfer demands, catalyst stability, and product purification requirements. Ruthenium-based systems remain highly active [7, 8], but their cost motivates the development of earth-abundant alternatives based on nickel, cobalt, and iron [6-9], together

with bimetallic formulations, tailored supports, and nanostructured architectures. In parallel, reactor concepts such as membrane reactors, microreactors, fluidized beds, and plasma-assisted systems [10-12], can improve conversion efficiency and reduce downstream separation burden. The integration of hydrogen-selective membranes is particularly promising because it enables in situ separation of H_2, shifts equilibrium toward higher conversion, and supports continuous operation at lower effective temperatures [10, 11]. From a systems perspective, the overall attractiveness of ammonia increases when the upstream production route is decarbonized and when the cracking unit is coupled with renewable electricity, compact purification trains, and robust thermal management. Figure 25 illustrates NH_3 as a sustainable and carbon-free energy vector in the energy revolution. Techno-economic studies further indicate that the feasibility of ammonia-based hydrogen supply depends strongly on catalyst lifetime, scale, energy input, and infrastructure reuse [3]. Table 6 shows a comparative performance of catalysts for ammonia decomposition toward hydrogen production [6-9].

Conclusions

Ammonia can serve as a credible bridge between hydrogen production and end use, provided that catalytic activity, durability, reactor integration, and purification efficiency continue to improve. The most viable near-term route is likely to combine optimized catalysts with membrane-assisted cracking and flexible heat supply, thereby enabling fuel-cell-grade hydrogen from a transportable carbon-free carrier. Future progress will depend on coordinated advances in materials design, process intensification, and system-level integration.

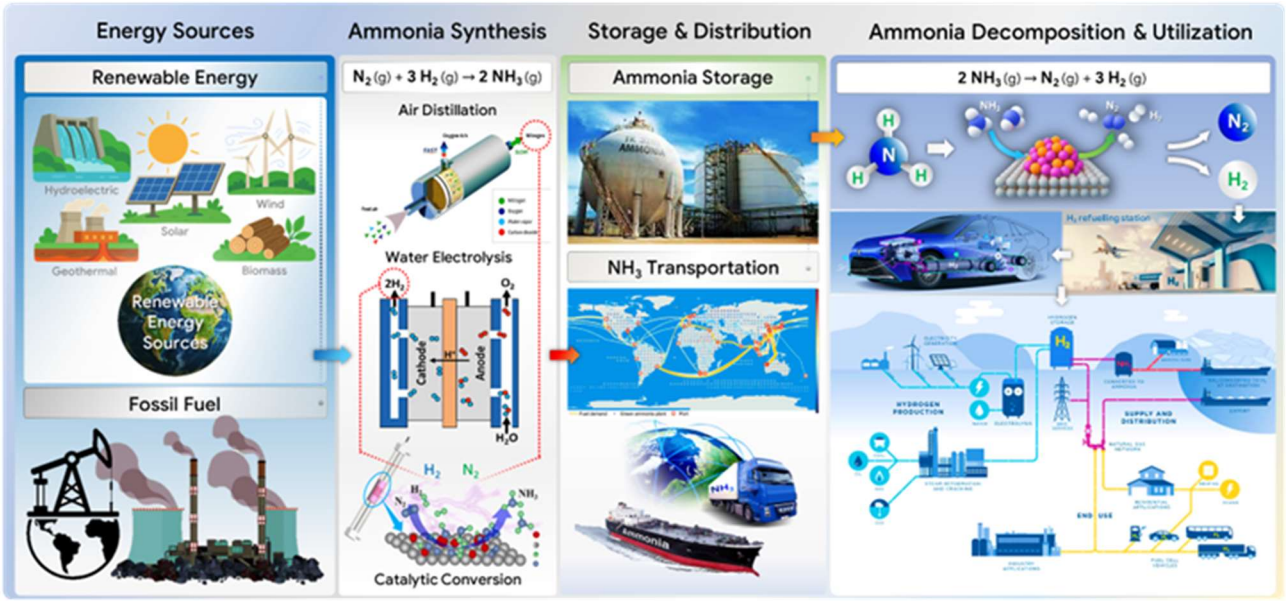


Figure 25. *Ammonia as a sustainable and carbon-free energy vector in the energy revolution.*

Table 6. *Comparative performance of catalysts for ammonia decomposition toward hydrogen production [6-9].*

Catalyst System	Active Phase	Temperature (°C)	Conversion (%)	Key Advantages	Limitations
Ru-based	Ru/Al_2O_3, Ru/CNT	400–600	~100	Highest activity, low temperature operation	High cost, scarcity
Ni-based	Ni/Al_2O_3, Ni-MgO	500–800	80–95	Low cost, scalable	Higher temperature

					required
Co-based	Co/SiO_2, Co spinels	550–750	70–90	Moderate cost, good stability	Lower activity than Ni
Fe-based	Fe catalysts	600–800	60–85	Abundant, inexpensive	Kinetic limitations
Bimetallic	Ni-Ru, Co-Ni	450–700	85–98	Synergistic effects, improved stability	Synthesis complexity

Acknowledgements: This study is implemented in the framework of H.F.R.I call "4th Call for H.F.R.I.'s Research Projects to Support Postdoctoral Researchers" (H.F.R.I. Project Number: 29172).

References

[1] D.R. MacFarlane, P.V. Cherepanov, J. Choi, B.H.R. Suryanto, R.Y. Hodgetts, J.M. Bakker, F.M. Ferrero Vallana, A.N. Simonov, (2020) Joule 4(6) 1186.
[2] I. Lucentini, X. Garcia, X. Vendrell, J. Llorca, (2021) Industrial & Engineering Chemistry Research 60(51) 18560-18611.
[3] H. Asgharian, L. Baxter, F. Iov, X. Cui, S.S. Araya, M.P. Nielsen, V. Liso, (2024) Int. J. Hydrog. Energy 69 608-618.
[4] S. Sun, Q. Jiang, D. Zhao, T. Cao, H. Sha, C. Zhang, H. Song, Z. Da, (2022) Renewable and Sustainable Energy Reviews 169 112918.
[5] Z. Yanxing, G. Maoqiong, Z. Yuan, D. Xueqiang, S. Jun, (2019) Int. J. Hydrogen Energy 44(31) 16833.
[6] S. Mukherjee, S.V. Devaguptapu, A. Sviripa, C.R.F. Lund, G. Wu, (2018) Applied Catalysis B: Environmental 226 162-181.
[7] S.F. Yin, B.Q. Xu, W.X. Zhu, C.F. Ng, X.P. Zhou, C.T. Au, (2004) Catalysis Today 93-95 27-38.
[8] G. Li, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, (2013) AIChE J. 59(1) 168.
[9] I. Dincer, C. Acar, (2015) International Journal of Hydrogen Energy 40(34) 11094-11111.
[10] H. Maleki, M. Fulton, V. Bertola, (2021) Chemical Engineering Journal 411.
[11] V. Cechetto, L. Di Felice, F. Gallucci, (2023) Energy & Fuels 37(15) 10775-10798.
[12] Y. Gorbanev, I. Fedirchyk, A. Bogaerts, (2024) Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 47 100916.

Development and Characterization of Multifunctional Perlite Cement Boards Incorporating Expanded Graphite, Octadecane, and MWCNTs

C. Gioti[1], G. Kenanakis[2] and M. Karakassides[1]

[1]Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, GR-451 10 Ioannina, Greece;

[2] Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas, N. Plastira 100, Vasilika Vouton, GR-700 13 Heraklion-Crete, Greece

Corresponding author email: christina.a.gioti@gmail.com

keywords: *Phase Change Materials (PCMs); Perlite Cement Boards; Expanded Graphite; Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs); Thermal Management; EMI Shielding; Shape-stabilization.*

Introduction

The integration of Phase Change Materials (PCMs) into building elements offers significant potential for passive thermal management and energy efficiency. However, challenges such as PCM leakage require effective shape-stabilization techniques. This study investigates the development of multifunctional perlite cement boards incorporating a form-stable PCM composite.

Materials and methods

Initially, octadecane (OD) was selected as the phase change material, and two different porous matrices—expanded Graphite (EG) and activated Carbon (AC)—were evaluated for their thermal stability, with and without the addition of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Consequently, the EG/OD combination was selected as the optimal additive for board fabrication. Two series of perlite cement boards were manufactured: one incorporating the EG/OD composite at 10%, 20%, and 30% vol and a second series incorporating EG/OD doped with MWCNTs, also at 10%, 20%, and 30% vol. The resulting composite boards were systematically characterized to evaluate their physical, mechanical, and functional properties. Testing included measurements of bulk density, flexural strength, and compressive strength. Furthermore, the electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness of the boards was assessed to determine their viability for advanced structural applications.

Results and discussion

Thermal stability testing revealed that the EG-based composite exhibited superior performance and leak-prevention compared to the AC matrix. Furthermore, experimental results from the board testing demonstrated that the incorporation of the EG/OD and MWCNT additives significantly enhanced the electromagnetic shielding effectiveness of the perlite cement boards.

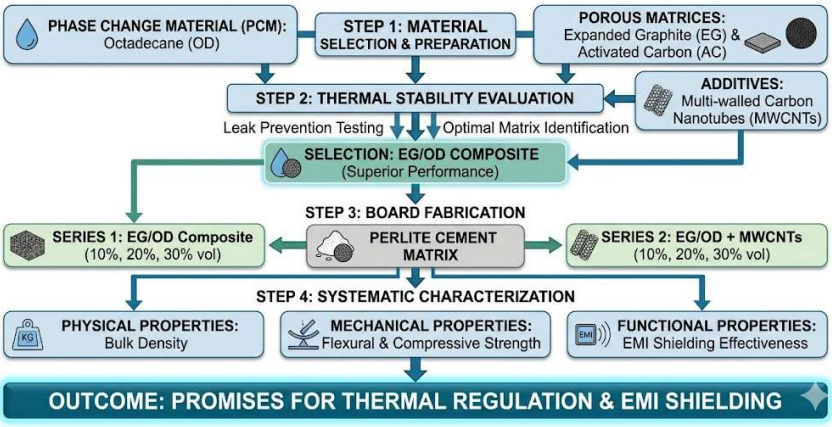


Figure 1. *Experimental flowchart of multifunctional perlite cement boards*

Conclusions

The developed perlite cement boards incorporating shape-stabilized EG/OD composites and MWCNTs successfully address PCM leakage issues. They are established as highly promising multifunctional building materials, offering a viable and advanced structural solution for simultaneous passive thermal regulation and effective EMI shielding.

References

Zhang, H.; Xu, Q.; Zhao, Z.; Zhang, J.; Sun, Y.; Sun, L.; Xu, F.; Sawada, Y. Preparation and Thermal Performance of Gypsum Boards Incorporated with Microencapsulated Phase Change Materials for Thermal Regulation. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2012, 102, 93‑102.

Baikousi M, Gioti C, Vasilopoulos KC, Drymiskianaki A, Papadakis VM, Viskadourakis Z, Ntaflos A, Moschovas D, Paipetis AS, Kenanakis G, et al. Carbonaceous Shape-Stabilized Octadecane/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite Materials for Enhanced Energy Storage and Electromagnetic Interference Shielding. Molecules. 2024; 29(18):4363. https://doi.org/10.3390/molecules29184363

Gioti C, Vasilopoulos KC, Baikousi M, Ntaflos A, Viskadourakis Z, Paipetis AS, Salmas CE, Kenanakis G, Karakassides MA. Preparation and Properties of a Composite Carbon Foam, as Energy Storage and EMI Shield Additive, for Advanced Cement or Gypsum Boards. Journal of Composites Science. 2024; 8(7):251. https://doi.org/10.3390/jcs8070251

Toppi, T.; Mazzarella, L. Gypsum Based Composite Materials with Micro-Encapsulated PCM: Experimental Correlations for Thermal Properties Estimation on the Basis of the Composition. Energy Build. 2013, 57, 227‑236.

Αποθήκευση Θερμότητας σε Δεξαμενή Στερεάς Κλίνης με Ενθυλακωμένο Υλικό Αλλαγής Φάσης

Ν. Παπαδημητρίου, Η. Παπανικολάου, Β. Μπελεσιώτης

Εργαστήριο ηλιακών & άλλων Ενεργειακών Συστημάτων, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», Αγία Παρασκευή

Corresponding author email: nikpap@ipta.demokritos.gr

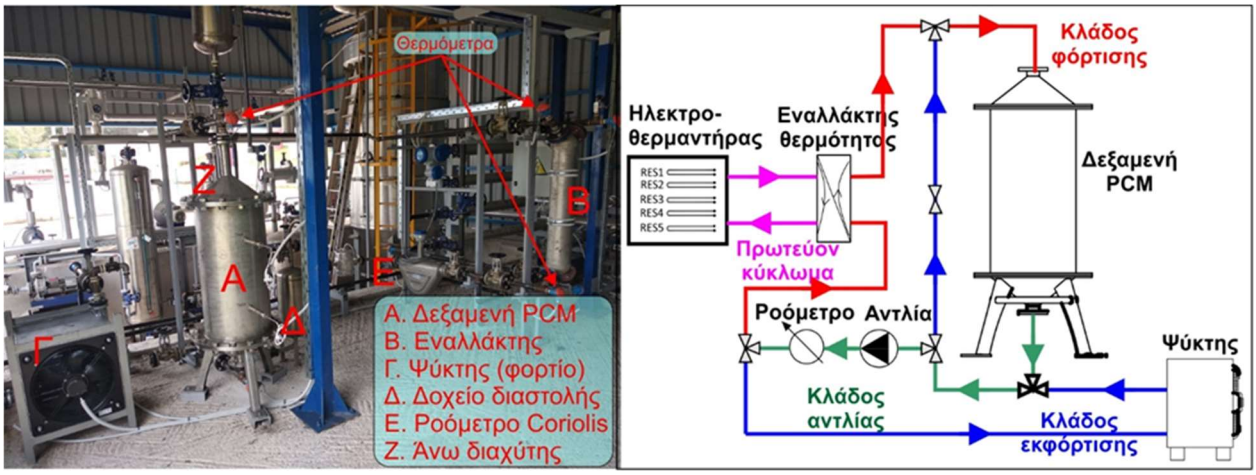
Λέξεις κλειδιά: *latent thermal heat storage, encapsulated phase change material, erythritol, packed bed.*

Εισαγωγή

Ανάμεσα στις διάφορες τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας, η αποθήκευση θερμότητας είναι η αποτελεσματικότερη μέθοδος στην περίπτωση της θερμικής ηλιακής ενέργειας από συγκεντρωτικούς ηλιακούς συλλέκτες (concentrating solar power, CSP). Πέρα από τη συμβατική και τεχνολογικά ώριμη αποθήκευση με τη μορφή αισθητής θερμότητας (sensible heat), η αποθήκευση με τη μορφή λανθάνουσας θερμότητας (latent heat) σε υλικά αλλαγής φάσης (phase change materials, PCMs) είναι μια εναλλακτική και πολλά-υποσχόμενη επιλογή. Στην περίπτωση αυτή, κατά τη θέρμανση και όταν το στερεό PCM φτάσει στο σημείο τήξης, αυτό τήκεται απορροφώντας και αποθηκεύοντας τη λανθάνουσα θερμότητας τήξης. Αντίστροφα, κατά την ψύξη του, επανέρχεται στη στερεή κατάσταση και έτσι ανακτάται (κατά 100 % στην ιδανική περίπτωση) η αποθηκευμένη θερμότητα τήξης. Τα μεγάλα πλεονεκτήματά αυτής της τεχνολογίας είναι: η σημαντικά μεγαλύτερη αποθηκευτική δυνατότητα (ως πυκνότητα ενέργειας ανά μονάδα όγκου) και η ανάκτηση της αποθηκευμένης θερμότητας υπό σταθερή θερμοκρασία, που είναι βασική απαίτηση σε πολλές εφαρμογές. Από την άλλη, οι προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν σχετίζονται με τις υψηλές απαιτήσεις που πρέπει να ικανοποιεί το PCM, όπως: σημείο τήξης στο επιθυμητό εύρος θερμοκρασιών, υψηλή λανθάνουσα θερμότητα, μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, χημική συμβατότητα με τα γειτνιάζοντα υλικά, μακροχρόνια σταθερότητα στη θερμική καταπόνηση, χαμηλό κόστος, μηδενική επικινδυνότητα για την υγεία ή το περιβάλλον.

Υλικά και Μέθοδοι

Στο Εργαστήριό μας, αναπτύχθηκε και λειτουργεί υποδομή πιλοτικής κλίμακας (Σχήμα 1) που επιτρέπει τη μελέτη των διεργασιών αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας και την αξιολόγηση των αντίστοιχων PCMs. Το PCM είναι ενθυλακωμένο (encapsulated) σε κατάλληλους περιέκτες (πχ. στεγανές μεταλλικές σφαίρες), οι οποίοι τοποθετούνται σε δεξαμενή 100 L, σε διαμόρφωση στερεάς κλίνης (packed bed). Πέρα από τη δεξαμενή, η εγκατάσταση περιλαμβάνει τον απαιτούμενο μηχανολογικό εξοπλισμό (ηλεκτρο-θερμαντήρας σε χωριστό κύκλωμα που συνδέεται με το κυρίως κύκλωμα μέσω εναλλάκτη θερμότητας, ψύκτη αέρα/λαδιού, αντλίες κλπ.) καθώς και πλήθος μετρητικών διατάξεων (θερμόμετρα, ροόμερα Coriolis). Το ρευστό μεταφοράς θερμότητας (heat transfer fluid, HTF) είναι συνθετικό θερμικό έλαιο με θερμοκρασίες λειτουργίας έως 250 °C.

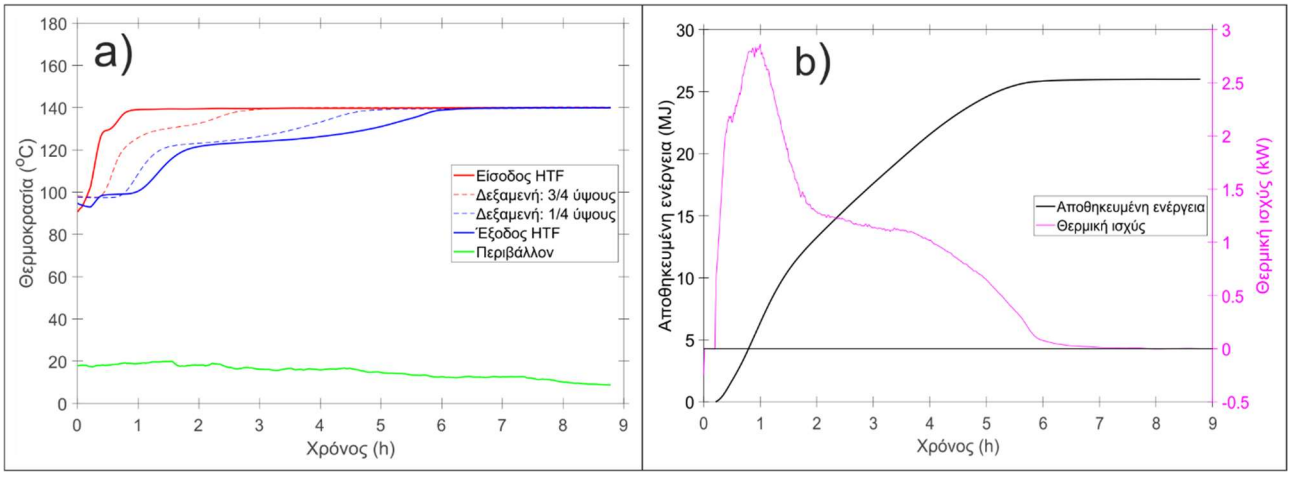


Σχήμα 1. *Φωτογραφία και διάγραμμα ροής της πιλοτικής εγκατάστασης.*

Στην παρούσα εργασία, το υλικό που εξετάζεται ως PCM είναι η ερυθριτόλη (meso-erythritol). Πρόκειται για μια πολύ-αλκοόλη (sugar alcohol) με σημείο τήξης 118 °C και λανθάνουσα θερμότητα τήξης 330 kJ/kg. Το PCM ενθυλακώνεται σε χαλύβδινες σφαίρες διαμέτρου 75 mm και η δεξαμενή πληρώνεται με 200 τέτοιες σφαίρες, διαμορφώνοντας μια στερεά κλίνη με πορώδες 54 %. Πριν την τοποθέτησή τους στη δεξαμενή, οι σφαίρες υποβάλλονται σε πολλαπλούς κύκλους θέρμανσης/ψύξης για τη μελέτη της μακροπρόθεσμής θερμικής τους συμπεριφοράς.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Το βασικά αποτελέσματα της πειραματικής μελέτης είναι: η χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας εξόδου του HTF από τη δεξαμενή και το θερμοκρασιακό προφίλ μέσα στη δεξαμενή (Σχήμα 2α), καθώς και η εξάρτησή τους από τη (σταθερή η μεταβλητή) θερμοκρασία εισόδου και την παροχή του HTF. Αυτά τα πειραματικά δεδομένα συνδυάζονται με κατάλληλη μοντελοποίηση και προσομοίωση της διεργασίας, με σκοπό την πλήρη ενεργειακή ανάλυση της διεργασίας (Σχήμα 2 β), την αξιολόγηση της απόδοσής της, και τη βελτιστοποίηση των υδραυλικών παραμέτρων του κυκλώματος. Επιπλέον προκύπτουν σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με τους θεμελιώδεις μηχανισμούς μεταφοράς θερμότητας ανάμεσα στα συστατικά μέρη της δεξαμενής (HTF, περίβλημα σφαιρών, PCM) αλλά και με τις θερμοδυναμικές και κινητικές παραμέτρους της ισορροπίας φάσεων του PCM.



Σχήμα 2. *Τυπικά αποτελέσματα: α) Θερμοκρασίες, b) Ενεργειακή ανάλυση.*

Για παράδειγμα, η αποθηκευτική δυνατότητα, για την περιοχή λειτουργίας 100 – 140 ^{o}C, βρέθηκε ίση με 25 MJ που αντιστοιχεί σε ενεργειακή πυκνότητα της τάξης των 250 MJ/m^3. Η αλλαγή φάσης του PCM τετραπλασιάζει τη φαινόμενη ειδική θερμότητα της δεξαμενής, από 340 σε 1440 kJ/K. Ένα άλλο αξιοσημείωτο αποτέλεσμα είναι συστηματική εμφάνιση υπόψυξης (subcooling), μέχρι 60 ^{o}C, του PCM κατά την ψύξη. Υπόψυξη είναι το φαινόμενο κατά το οποίο απαιτείται μείωση της θερμοκρασίας αρκετά κάτω από το σημείο τάξης προκειμένου να αρχίσει η κρυστάλλωση του στερεού (πήξη). Η εμφάνιση υπόψυξης είναι καθοριστική για το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας της μονάδας αποθήκευσης.

Συμπεράσματα

Βασικός στόχος αυτής της εργασίας είναι να αναδείξει τη λειτουργικότητα της πιλοτικής εγκατάστασης που αναπτύχθηκε, να προσδιορίσει τις ερευνητικές της δυνατότητες και να βελτιστοποιήσει τις λειτουργικές της παραμέτρους. Ως παράδειγμα, μελετήθηκε η χρήση της ερυθριτόλης ως υλικό αλλαγή φάσης και αξιολογήθηκε η καταλληλόλητα του συγκεκριμένου υλικού για την εφαρμογή του στην αποθήκευση ενέργειας με τη μορφή λανθάνουσας θερμότητας τήξης.

Αναφορές

N. Stathopoulos, N. Papadimitriou et al., *J. Power Energy Eng.* Vol. 11: No.5 (2023).

Επεξεργασία και διαχείριση νερού και υγρών αποβλήτων

Municipal wastewater treatment by trickling filters: The effect of support materials pattern

E. Gika[1], I. Chourdakis[1], G. Tchobanoglous[2] and P. Gikas[1]
[1] School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece
[2] Department of Civil and Environmental Engineering, University of California, Davis, USA
Corresponding author email: pgikas@tuc.gr

Introduction

The increasing environmental pollution from industrial and municipal sources enforces the development of novel, sustainable, cost-effective treatment processes (Gikas, 2017). Trickling Filters (TFs) comprise a permeable bed filled with either rocks or specially designed plastic support media, where microorganisms naturally attach on the surface to form a non-submerged biofilm. Wastewater is sprinkled at the top of the bed using a rotating arm or nozzles, and as it flows through the filter, BOD and ammonia are oxidized by the attached biomass, while limited denitrification may occur in the lower parts of the filter. Such systems require significantly lower energy to operate, compared to the conventional activated sludge systems (Shareef, 2022).

Materials and methods

Experiments were performed using two identical lab-scale cylindrical filters 2 m × 0.2 m (height × diameter) made of Perspex. Two types of plastic support materials (GEA 2H Water, GmbH, Germany) were compared: a random flow high voidance type ("A") and a classical crossflow type ("B") (Fig. 1, Left). The filters treated primary clarified municipal wastewater from the Chania, Greece, WWTP with an inlet flowrate (Q) of 1L/h (corresponding to hydraulic loading rate of 0.08 m/h). Five operational modes were tested, varying between natural and forced aeration and recirculation rates from 0 to 2.5 Q.

Results and discussion

In all experimental cases, support material type "A" exhibited superior performance compared to type "B", which may be attributed to higher void space and a complex type of flow that enhances aeration. Forced aeration had a significant positive effect on the removal of most parameters, including COD and BOD

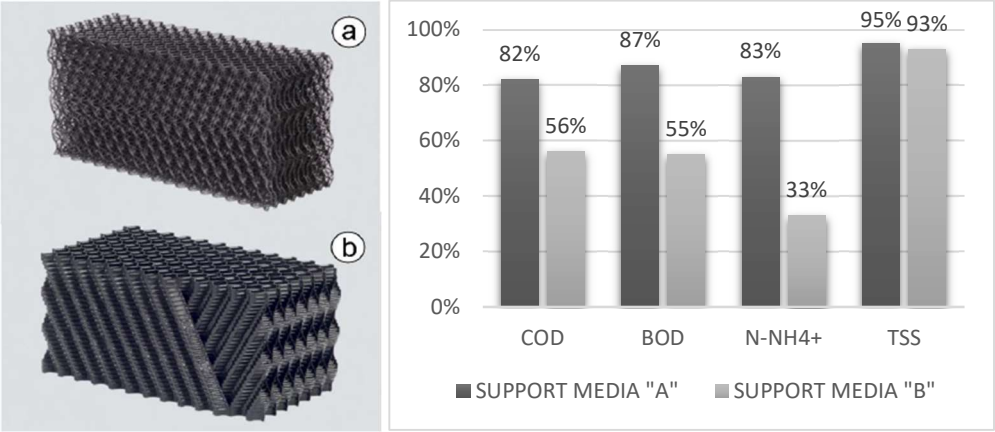
COD & BOD: Filter "A" achieved removal rates of 80% and above for COD under aerated conditions. Highest BOD removal for type "A" occurred with forced aeration and Q/2 recirculation.

$N\text{-}NH_4^+$: Filter "A" was more efficient. Best performance was achieved with forced aeration at 1Q recirculation.

TSS: While filter "A" performed better, forced aeration was found to deteriorate TSS removal. The lower efficiency, for both filters, was monitored at Q/2 recirculation.

The removal efficiencies for both types of support martials, for the optimal treatment conditions, for the various parameters monitored are presented in Fig. 1, Right.

Figure 1: *Left: Support materials used in trickling filters (a) a random flow high voidance type and (b) a classical crossflow type. Right: Treatment efficiency comparison between media "A" and "B" for COD, BOD, TSS, and N-NH_4^+ removal for the optimal conditions referred in the text above.*



Conclusions

Parallel experiments using two identical lab-scale TFs, filled with different support materials, demonstrated that support material "A" (random flow, high voidance) consistently achieved higher efficiency compared to type "B" (crossflow, lower voidance). Forced aeration improved treatment efficiency for most monitored pollutants. Recirculation rates from 0 to 1 Q enhanced *N-NH_4^+* removal, but did not affect significantly the treatment of other pollutants, whereas higher recirculation rates (2.5 Q) reduced overall treatment efficiency.

References

Shareef, N., 2022. Wastewater Treatment Applications by Using Trickling Filter as a Low Energy Consumption Solution: Case Studies Worldwide. In: Nasr, M., Negm, A.M. (eds) Cost-efficient Wastewater Treatment Technologies. The Handbook of Environmental Chemistry, vol 118. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/698_2022_870

Gikas, P., 2016. Towards energy positive wastewater treatment plants. J. Environ. Manage., 203, 621–629. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.061

Συγκριτική αξιολόγηση δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης για τη μικροβιολογική ποιότητα του υδάτινου περιβάλλοντος

Ιωάννης Καττής, Ιωσηφίνα Γουνάκη, Δανάη Βενιέρη

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 73100

Corresponding author email: dvenieri@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *νερό, λύματα, δείκτες, ANOVA, Pearson.*

Εισαγωγή

Η ποιότητα του νερού αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τη δημόσια υγεία, το περιβάλλον και τη βιώσιμη ανάπτυξη. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO, 2011), ο μικροβιολογικός έλεγχος της ποιότητας του νερού επικεντρώνεται στην ανίχνευση και ποσοτικοποίηση δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης, όπως η *Escherichia coli* και οι εντερόκοκκοι. Αυτοί οι μικροοργανισμοί είναι δείκτες πιθανής παρουσίας παθογόνων, καθώς προέρχονται από τα κόπρανα ανθρώπων ή ζώων και μπορεί να συνοδεύονται από επικίνδυνους ιούς, βακτήρια ή πρωτόζωα. Η σύγκριση μικροβιολογικών δεικτών έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς κάθε δείκτης διαφέρει ως προς την ευαισθησία, ειδικότητα και σταθερότητα σε διαφορετικά υδάτινα περιβάλλοντα (Vidal et al., 2024). Αν και η Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία προβλέπουν τη χρήση κυρίως των *E. coli* και *Enterococcus* sp., ως βασικών δεικτών για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας υδάτων, στη βιβλιογραφία προτείνεται η ενίσχυση του ελέγχου με συμπληρωματικούς δείκτες, όπως το *Clostridium perfringens*, η Ολική Μικροβιακή Χλωρίδα (OMX) και οι βακτηριοφάγοι, προκειμένου να αυξηθεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων (Li et al., 2025). Στο πλαίσιο αυτό, η εργασία εξετάζει συγκριτικά τη συμπεριφορά και την αποδοτικότητα των παραπάνω δεικτών, σε λύματα και θαλάσσια νερά, με στόχο την αξιολόγηση της καταλληλότητάς τους για χρήση σε προγράμματα παρακολούθησης μικροβιολογικής ποιότητας του υδάτινου περιβάλλοντος.

Υλικά και Μέθοδοι

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε συγκριτική αξιολόγηση δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης, οι οποίοι ανιχνεύθηκαν σε ποικίλα δείγματα. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν δείγματα θαλασσινού νερού από τρεις διαφορετικές περιοχές των Χανίων και δείγματα λύματος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας και από τα στάδια α) εισροής, β) δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και γ) εκροής.

Στο πλαίσιο της εργασίας έλαβε χώρα η ποσοτική και ποιοτική καταγραφή μικροβιολογικών παραμέτρων, ήτοι, *E. coli*, *Enterococcus* sp., *C. perfringens*, Ολική Μικροβιακή Χλωρίδα (OMX) στους 22°C και 37°C, βακτηριοφάγοι των βακτηρίων *E. coli* και *Staphylococcus aureus*. Οι μικροβιολογικές αναλύσεις έγιναν σύμφωνα με τα πρότυπα ISO και με καλλιεργητικές τεχνικές.

Ακολούθησε στατιστική ανάλυση των δεδομένων α) με την μέθοδο Ανάλυσης Διασποράς (ANOVA), για την αξιολόγηση πιθανών στατιστικά σημαντικών διαφορών του θαλασσινού νερού (Παλιό Λιμάνι, Σούδα, Χρυσή Ακτή) και των λυμάτων και β) με την μέθοδο Pearson Correlation, για τον έλεγχο της γραμμικής σχέσης μεταξύ των απομονωμένων μικροβιολογικών παραμέτρων από τα δείγματα ελέγχου. Τέλος, έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα θεσμοθετημένα όρια που ορίζονται από τη νομοθεσία, με σκοπό την εκτίμηση της συμβατότητας των μετρήσεων με τα προβλεπόμενα περιβαλλοντικά πρότυπα.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα των τεσσάρων δειγματοληψιών έδειξαν γενικά καλή μικροβιολογική ποιότητα, με κάποιες υπερβάσεις των νομοθετικών ορίων κυρίως στην παραλία της Σούδας και σε επεξεργασμένα λύματα. Οι συγκεντρώσεις των *E. coli* και *Enterococcus* sp. ήταν χαμηλές στις περισσότερες περιπτώσεις,

συμβατές με τις απαιτήσεις για κολύμβηση. Ωστόσο, η παρουσία του *C. perfringens* και οι αυξημένες τιμές ΟΜΧ σε συγκεκριμένα σημεία υποδηλώνουν πιθανή παλαιότερη ρύπανση ή ελλιπή απολύμανση στην περίπτωση των λυμάτων.

Η πορεία μείωσης του μικροβιακού φορτίου κατά την επεξεργασία των λυμάτων ήταν εμφανής, αποδεικνύοντας τη λειτουργική επάρκεια των εγκαταστάσεων. Παρόλα αυτά, εντοπίστηκαν περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση *E. coli* στην εκροή υπερέβη τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, γεγονός που υποδεικνύει πιθανή επαναμόλυνση ή αστοχία απολύμανσης. Οι βακτηριοφάγοι της *E. coli* καταγράφηκαν σε σταθερά επίπεδα στις εκροές, επιβεβαιώνοντας τη χρησιμότητά τους ως δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης. Αντίθετα, οι βακτηριοφάγοι του *S. aureus* παρουσίασαν μεταβλητή παρουσία, καθιστώντας αβέβαιη τη χρησιμότητά τους.

Η εφαρμογή της Ανάλυσης Διασποράς (ANOVA) σε όλα τα περιβάλλοντα δειγματοληψίας (θαλασσινό νερό, εισροή, εκροή) έδειξε ότι δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων τιμών συγκέντρωσης των μικροοργανισμών. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι οι παρατηρούμενες διακυμάνσεις μεταξύ των δεικτών δεν είναι επαρκώς μεγάλες ώστε να υπερβούν τη διακύμανση εντός των ομάδων. Άρα, οι μέσες συγκεντρώσεις των μικροοργανισμών δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους σε κάθε κατηγορία περιβάλλοντος.

Αντίθετα, η ανάλυση Pearson ανέδειξε σημαντικά ευρήματα, τα οποία συνδέονται άμεσα με τον βασικό στόχο της μελέτης, δηλαδή τη διερεύνηση πιθανών συσχετίσεων μεταξύ δεικτών κοπρανώδους και ιικής μόλυνσης. Ισχυρές θετικές συσχετίσεις καταγράφηκαν μεταξύ *E. coli* και *Enterococcus* sp., καθώς και μεταξύ *E. coli* και των βακτηριοφάγων που το μολύνουν. Αυτά τα αποτελέσματα ενισχύουν τη θέση ότι οι συγκεκριμένοι δείκτες μπορούν να χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά στην παρακολούθηση της μικροβιακής ποιότητας των υδάτων. Παρόμοια συσχέτιση παρατηρήθηκε και μεταξύ της ΟΜΧ στους 22°C και 37°C, υποδεικνύοντας ότι οι δύο δείκτες καταγράφουν παρόμοια μικροβιακή δραστηριότητα.

Αντιθέτως, το *C. perfringens* εμφάνισε κυρίως ασθενείς ή αρνητικές συσχετίσεις με τους υπόλοιπους μικροοργανισμούς, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν αποτελεί αξιόπιστο δείκτη πρόσφατης ρύπανσης/μόλυνσης. Αντίστοιχα, ο βακτηριοφάγος που μολύνει τον *S. aureus* δεν παρουσίασε σταθερές ή ισχυρές συσχετίσεις με άλλους δείκτες, καθιστώντας αβέβαιη τη χρησιμότητά του ως δείκτη κοπρανώδους ή ιικής επιβάρυνσης.

Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, η παράλληλη παρακολούθηση πολλών μικροοργανισμών –και όχι μόνο ενός– ενισχύει την αξιοπιστία των εκτιμήσεων για τη μικροβιακή επιβάρυνση και επιτρέπει την έγκαιρη ανίχνευση περιβαλλοντικών πιέσεων ή αστοχιών σε συστήματα επεξεργασίας. Συνολικά, η στατιστική ανάλυση ανέδειξε ότι η συνδυαστική χρήση δεικτών, όπως *E. coli*, *Enterococcus* sp. και οι σχετικοί βακτηριοφάγοι, μπορεί να προσφέρει πιο αξιόπιστη εικόνα για την αξιολόγηση της μικροβιακής ποιότητας των υδάτων, σε αντίθεση με την αποσπασματική χρήση ενός μόνο δείκτη. Η διαφοροποίηση των συσχετίσεων σε κάθε περιβαλλοντική κατηγορία επιβεβαιώνει την ανάγκη για πολυπαραμετρική προσέγγιση στην παρακολούθηση των υδάτινων συστημάτων.

Αναφορές

Li, W., Yuan, Q., Li, X., Teng, M., Zhang, Z., Luo, Y., & Wu, F. (2025). Clostridium perfringens as an alternative fecal indicator bacteria in surface water quality: A national investigation in Chinese rivers. Water Research, 286, 124223.

Vidal, V., Sampognaro, L., León, F. de, Kruk, C., Perera, G., Crisci, C., & Segura, A. M. (2024). A critical review of model construction and performance for nowcast systems for faecal contamination in recreational

beaches. Science of the Total Environment, 954, 176233.

World Health Organization (2011) Guidelines for Drinking-water Quality, 4th Edition. Geneva: WHO Press.

Προσομοίωση και Τεχνοοικονομική Ανάλυση Βιώσιμης Αξιοποίησης της Άλμης από Μονάδες Αφαλάτωσης στο Πλαίσιο της Κυκλικής Οικονομίας

Π. Πρωτοπαπά, Γ. Παχάκης, Μ. Μπουρουσιάν

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: panayiotaprotopapa02@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *Άλμη Αφαλάτωσης; Κυκλική Οικονομία; Ηλεκτρόλυση NaCl; Δέσμευση και Αξιοποίηση CO_2; Τεχνοοικονομική Ανάλυση.*

Εισαγωγή

Η αφαλάτωση θαλασσινού νερού αποτελεί κρίσιμη τεχνολογία για την αντιμετώπιση της λειψυδρίας, ωστόσο συνεπάγεται την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων άλμης υψηλής αλατότητας, η ανεξέλεγκτη απόρριψη της οποίας προκαλεί σοβαρή οικολογική υποβάθμιση του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, η αξιοποίηση της άλμης ως δευτερογενούς πόρου αναδεικνύεται ως βιώσιμη λύση, καθώς επιτρέπει τη μετατροπή ενός σημαντικού αποβλήτου σε πηγή χημικών πρώτων υλών υψηλής αξίας. Στην παρούσα εργασία προτείνεται μια ολοκληρωμένη διεργασία που συνδυάζει την ηλεκτρόλυση NaCl με τεχνολογία μεμβρανών χλωρίου-αλκάλεως και τη δέσμευση CO_2 μέσω χημικής απορρόφησης με NaOH, με στόχο τη μέγιστη αξιοποίηση υλικών και ενεργειακών ροών και την επίτευξη μηδενικού ισοζυγίου εκπομπών άνθρακα. Η διεργασία προσομοιώνεται σε Aspen Plus και αξιολογείται τεχνοοικονομικά χρησιμοποιώντας σενάρια ενσωμάτωσης ΑΠΕ.

Υλικά και Μέθοδοι

Η διεργασία προσομοιώθηκε στο λογισμικό Aspen Plus, χρησιμοποιώντας τα θερμοδυναμικά μοντέλα ELECNRTL, STEAMNBS και SOLIDS, κατάλληλα για ηλεκτρολυτικά διαλύματα και συστήματα στερεών φάσεων. Ως μελέτη περίπτωσης εξετάστηκε μονάδα αφαλάτωσης RO παροχής 40.000 m^3/d.

Η διεργασία περιλαμβάνει:

- Προεπεξεργασία άλμης με χημική καταβύθιση $CaCO_3$ και $Mg(OH)_2$ για την απομάκρυνση των ιόντων σκληρότητας (Ca^{2+} και Mg^{2+}).
- Συμπύκνωση της άλμης μέσω πολυβάθμιας εκτόνωσης (MSF) για επίτευξη κορεσμένης τροφοδοσίας NaCl, με ταυτόχρονη ανάκτηση νερού.
- Ηλεκτρόλυση NaCl με τεχνολογία μεμβράνης χλωρίου-αλκαλίου για παραγωγή NaOH, H_2 και Cl_2.
- Δέσμευση CO_2 μέσω χημικής απορρόφησης με NaOH προς σχηματισμό Na_2CO_3.

Η απορρόφηση CO_2 μοντελοποιήθηκε με προσέγγιση ρυθμού (rate-based model), λαμβάνοντας υπόψη ταυτόχρονα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και αντίδρασης στην υγρή φάση. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε τεχνοοικονομική ανάλυση και αξιολόγηση σεναρίων ενσωμάτωσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (φωτοβολταϊκά και αιολικά συστήματα).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι η διεργασία επεξεργάζεται το σύνολο της παραγόμενης άλμης, με σημαντική παραγωγή χημικών προϊόντων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1. Η δέσμευση CO_2 υπερβαίνει το 99,9%, με ικανότητα απομάκρυνσης 42,29 tn/h. Η προεπεξεργασία εξασφαλίζει καθαρότητα προϊόντων (>99%) και την προστασία της ηλεκτρολυτικής διεργασίας. Η διεργασία λειτουργεί σε πλήρως κυκλικό σχήμα, όπου όλες οι απαιτούμενες πρώτες ύλες παράγονται εντός του συστήματος και ανακυκλώνονται.

Η συνολική ενεργειακή απαίτηση ανέρχεται σε 180 MW, εκ των οποίων το 62,56% καλύπτεται από υβριδικό πάρκο ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (300 MW αιολικών, 225 MW φωτοβολταϊκών), με αποτέλεσμα αποφυγή εκπομπών 70,53 tn CO_2/h, επιτυγχάνοντας μηδενικό ισοζύγιο άνθρακα σε επίπεδο συστήματος.

Σύμφωνα με την τεχνοοικονομική ανάλυση, το συνολικό επενδυτικό κόστος (CAPEX) εκτιμάται σε 1,48 δισ. €, το ετήσιο λειτουργικό κόστος (OPEX) σε 171,67 εκατ. € και τα ετήσια έσοδα σε 412,35 εκατ. €. Οι δείκτες βιωσιμότητας, NPV 629,83 εκατ. €, IRR 11,17% και χρόνος αποπληρωμής 6,9 έτη, σε βάθος 20 χρόνων, τεκμηριώνουν την οικονομική σκοπιμότητα της διεργασίας. Η ανάλυση ευαισθησίας αναδεικνύει την επίδραση του κόστους ηλεκτρικής ενέργειας δικτύου στην κερδοφορία και το αέριο χλώριο ως κρίσιμο προϊόν για την οικονομική βιωσιμότητα της μονάδας.

Πίνακας 6: *Μαζική ροή εισόδου και προϊόντων*

MASS FLOW	
INPUTS	
Brine processed (m^3/d)	40000,0
Cooling Water (tn/h)	353,4
PRODUCTS (tn/h)	
Cl_2	68,8
H_2	2,0
Na_2CO_3	96,9
$MG(OH)_2$	2,0
$CACO_3$	2,1
Produced H_2O	979,0
CO_2 Captured	42,3

Συμπεράσματα

Η προτεινόμενη διεργασία αποτελεί ολοκληρωμένη λύση κυκλικής οικονομίας για τη διαχείριση της άλμης αφαλάτωσης, συνδυάζοντας ηλεκτρόλυση χλωρίου-αλκαλίου, δέσμευση CO_2 και ΑΠΕ σε κλειστό κύκλο υλικών. Η προσομοίωση σε Aspen Plus επιβεβαιώνει ότι η προτεινόμενη διεργασία είναι τεχνικά εφικτή (καθαρότητα > 99%, δέσμευση CO_2 > 99,9%), και η τεχνοοικονομική ανάλυση (IRR 11,17%, αποπληρωμή 6,9 έτη) τεκμηριώνει την οικονομική βιωσιμότητά της. Τα αποτελέσματα αναδεικνύουν τη δυνατότητα βιομηχανικής εφαρμογής, ιδιαίτερα σε νησιωτικές και παράκτιες περιοχές όπου η αφαλάτωση αποτελεί βασική υποδομή ύδρευσης.

Αναφορές

Choi, W. Y. Aravena, C. Park, J. Kang, D. and Yoo, Y., 2021. Performance Prediction and Evaluation of CO_2 Utilization with Conjoined Electrolysis and Carbonation Using Desalinated Rejected Seawater Brine. *Desalination*., *509*, 115068.

Skordoulias, N. Karellas, S. Lyridis, D.V. Giannissi, SG. and Mitkidis, G., 2025. RES-electrolyser coupling within TRIERES hydrogen valley - A flexible technoeconomic assessment tool. Energy Conversion and Management., 327, 119562.

Krauss, M. and Rzehak, R., 2017. Reactive absorption of CO_2 in NaOH: Detailed study of enhancement factor models., Chemical Engineering Science., 166, 193-209.

Απολύμανση θαλάσσιου έρματος με τη χρήση του υπερθειικού άλατος σε συνδυασμό με θερμική ενεργοποίηση και τεχνολογία νανοφυσαλίδων

Ν. Παυλινέρης[1], Π. Σερίδου[1], Δ. Βενιέρη[1] και Ν. Καλογεράκης[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: nkalogerakis@tuc.gr

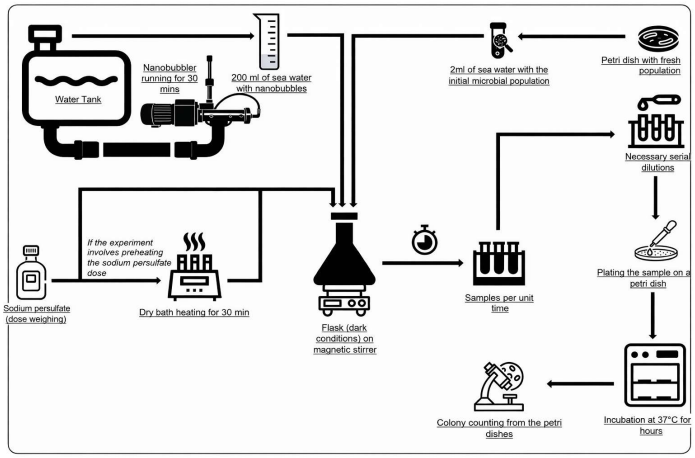
Λέξεις κλειδιά: *θαλάσσιο έρμα; υπερθειικό νάτριο; νανοφυσαλίδες; IMO.*

Εισαγωγή

Η ναυτιλία είναι υπεύθυνη για τη διακίνηση περίπου του 80% των παγκόσμιων εξαγωγών και ο εμπορικός στόλος αυξήθηκε κατά ~40% την τελευταία δεκαετία, γεγονός που δημιουργεί μία σειρά περιβαλλοντικών προκλήσεων UNCTAD (2024). Σημαντικό πρόβλημα αποτελεί η διαχείριση του θαλάσσιου έρματος, καθώς η απόρριψή του δίχως επεξεργασία προκαλεί σοβαρές οικολογικές, οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις. Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO) έχει θέσει υποχρεωτικά κριτήρια ποιότητας εκροών για την επεξεργασία του έρματος, καθώς με την πλήρη εφαρμογή του κανονισμού D2 από το 2024, επιτάσσει την υιοθέτηση αποτελεσματικών μεθόδων απολύμανσης IMO (2017). Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης του θαλάσσιου έρματος μέσω θερμικής ενεργοποίησης του υπερθειικού νατρίου ($Na_2S_2O_8$) σε συνδυασμό με την τεχνολογία των νανοφυσαλίδων (NBs), μια προσέγγιση που δεν έχει μελετηθεί ευρέως. Η χρήση ενεργοποιημένου υπερθειικού άλατος σε συνδυασμό με νανοφυσαλίδες, μπορούν να παρέχουν μία καινοτόμο λύση λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων Foudas (2022), επιταχύνοντας και βελτιστοποιώντας την ενεργοποίηση του υπερθειικού, αυξάνοντας παράλληλα την παραγωγή ενεργών ριζών Fu (2022).

Υλικά και Μέθοδοι

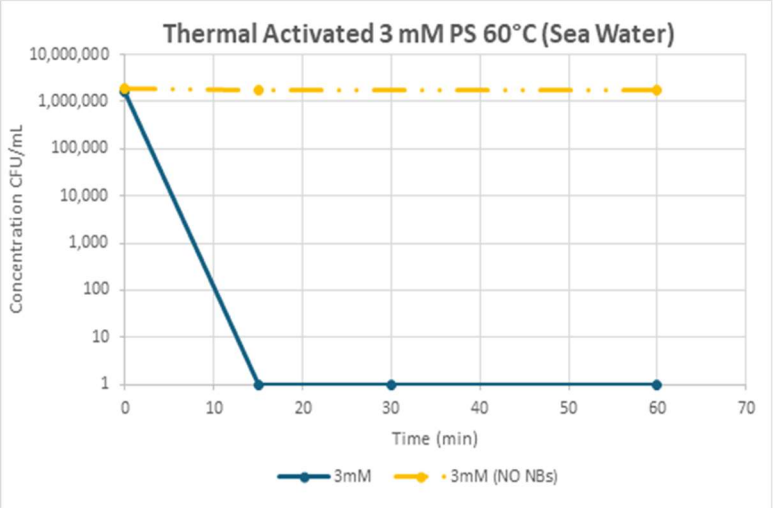
Ως δείκτες αδρανοποίησης χρησιμοποιήθηκαν τα βακτήρια *Escherichia coli* και *Enterococcus faecalis* σε διαφορετικές μικροβιακές συγκεντρώσεις, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του κανονισμού D2 του IMO. Αξιολογήθηκε η επίδραση της θερμικής ενεργοποίησης του $Na_2S_2O_8$ σε συνδυασμό με τη χρήση νανοφυσαλίδων. Για τα πειράματα στα οποία πραγματοποιήθηκε προθέρμανση του υπερθειικού νατρίου, επιλέχθηκαν συγκεντρώσεις μεταξύ 3 mM και 20 mM, οι οποίες αντιστοιχούν στην ελάχιστη και τη μέγιστη συγκέντρωση που εξετάστηκε, αντίστοιχα. Η προθέρμανση πραγματοποιήθηκε σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, συγκεκριμένα στους 40 °C, 60 °C και 70 °C.



Σχήμα 1. *Πειραματικό σχεδιάγραμμα*

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, όταν το δείγμα θαλασσινού νερού προθερμάνθηκε στους 60°C, παρατηρήθηκε άμεση και πλήρης απολύμανση του υψηλού μικροβιακού φορτίου (10^6 CFU/mL) ακόμα και με την ελάχιστη συγκέντρωση υπερθειικού νατρίου (3 mM), ενώ στα πειράματα χωρίς νανοφυσαλίδες δεν καταγράφηκε καμία ουσιαστική απολυμαντική δράση. Συμπερασματικά, η θερμική ενεργοποίηση του υπερθειικού νατρίου σε συνδυασμό με την τεχνολογία των νανοφυσαλίδων αναδεικνύεται ως καθοριστικός παράγοντας για την αποτελεσματική απολύμανση. Ειδικότερα, η προθέρμανση στους 60°C, σε συνδυασμό με την παρουσία νανοφυσαλίδων (NBs), φαίνεται να διευκολύνει την ενεργοποίηση του υπερθειικού ιόντος και την παραγωγή των απαραίτητων ελευθέρων ριζών θειικού ($SO_4^{\bullet -}$), οι οποίες ευθύνονται για την απολυμαντική δράση του συστήματος.



***Διάγραμμα 1**: Αποτελέσματα εξουδετέρωσης μικροοργανισμών E. coli συγκέντρωσης 10^6 CFU/ml με προθέρμανση υπερθειικού νατρίου 60 °C, με χρήση νανοφυσαλίδων και χωρίς.*

Συμπεράσματα

Ο συνδυασμός υπερθειικού νατρίου με νανοφυσαλίδες σε προθερμασμένο θαλασσινό νερό (60°C) προσφέρει ταχύτερη και πιο αποτελεσματική απολύμανση, ενώ απουσία προθέρμανσης ή όταν χρησιμοποιείται απεσταγμένο νερό η απολυμαντική δράση εμφανίζεται σημαντικά περιορισμένη.

Αναφορές

Foudas, A. W., Kosheleva, R. I., Favvas, E. P., Kostoglou, M., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2023). *Fundamentals and applications of nanobubbles: A review. In Chemical Engineering Research and Design (Vol. 189, pp. 64–86). Institution of Chemical Engineers.*

Fu, M., Yuan, C., Bai, J., & He, Y. (2022). *Degradation of Tetracycline in Wastewater by Persulfate Activated with Micro-Nano Bubbles. SSRN Electronic Journal.*

IMO (2017) *Ballast Water Management*, *International Maritime Organization*.

UNCTAD (2024) *Review of Maritime Transport 2024: Navigating maritime chokepoints, UN Trade and Development (UNCTAD).*

Αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητας φυλλοπυριτικών ορυκτών σε διεργασίες χημικής και περιβαλλοντικής μηχανικής

Ι. Θ. Παπαγεωργίου[1], Κ.Κιζλικ[1], Δ. Παπούλης[2], Ι. Α. Βασιλειάδου[1]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

[2]Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

Corresponding author email: ivasiliadou@uowm.gr

Λέξεις κλειδιά: *Προσρόφηση; Παλιγκορσκίτης; Ηλιανθίνη; Ισόθερμες; Κινητικές.*

Εισαγωγή

Η περιβαλλοντική ρύπανση θέτει σοβαρούς κινδύνους στα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη ευημερία, αποτελώντας ταυτόχρονα και μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις του 21ου αιώνα. Η ταχεία εκβιομηχάνιση και η αστικοποίηση έχουν οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της απελευθέρωσης οργανικών ρύπων. Μεταξύ αυτών συγκαταλέγονται και οι συνθετικές χρωστικές ουσίες οι οποίες προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές διεργασίες όπως η κλωστοϋφαντουργία, η παραγωγή καλλυντικών και η εκτύπωση, απειλώντας την περιβαλλοντική ακεραιότητα και τη δημόσια υγεία, διαταράσσοντας τα υδάτινα συστήματα και εισχωρώντας στις τροφικές αλυσίδες(Gaur et al., 2018). Οι συνθετικές χρωστικές, διακρίνονται από την τοξικότητα τους και την ανθεκτικότητά τους στη βιολογική αποδόμηση. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης αποτελεσματικών και βιώσιμων τεχνολογιών για την επεξεργασία των υδάτων, με σκοπό τη μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης και την προστασία των οικοσυστημάτων.

Στο πλαίσιο αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης οργανικού ρύπου (ηλιανθίνης– γνωστή ως πορτοκαλί του μεθυλίου, Methyl orange- MO, $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) σε χαλαζιακή άμμο, σε κολλοειδή σωματίδια παλιγκορσκίτη καθώς και σε μικτό σύστημα των δυο υλικών, σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Η μελέτη επικεντρώθηκε στη συστηματική διερεύνηση της επίδρασης βασικών παραμέτρων, όπως το pH (5, 7 και 9), η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής (εύρος 1–300 mg/L). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα χαρακτηρισμού της ισόθερμης ισορροπίας και πειράματα χαρακτηρισμού της κινητικής συμπεριφοράς.

Υλικά και Μέθοδοι

1. Καθαρισμός της χαλαζιακής άμμου.

Πριν τη χρήση της χαλαζιακής άμμου στα πειράματα, είναι απαραίτητος ο καθαρισμός της ώστε να απομακρυνθούν τυχών ακαθαρσίες (οργανικά υπολείμματα, σωματίδιά σκόνης ή μεταλλικά ιόντα) που μπορεί να επηρεάσουν τα πειραματικά αποτελέσματα. Για τον καθαρισμό της άμμου ακολουθήθηκε η διαδικασία των Wang et a.l.(Wang et al., 2024), κατά την οποία η άμμος τοποθετείται σε διάλυμα HCl 2M στους 90°C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, η άμμος ξεπλένεται σχολαστικά με απιονισμένο νερό (περίπου 10 φορές) έως ότου το pH να φτάσει το 7 (ουδέτερο), διασφαλίζοντας την πλήρη απομάκρυνση του HCl. Στη συνέχεια, η καθαρή άμμος συλλέγεται και ξηρένεται στους 60°C, προκειμένου να απομακρυνθεί η εναπομένουσα υγρασία, πριν από την χρήση της στα πειράματα.

2.Επεξεργασία κολλοειδών σωματιδίων αργιλικού ορυκτού.

Το αργιλικό ορυκτό που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη έρευνα είναι ο παλίγκορσκίτης που μας παρέδωσε η εταιρεία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε. Για την επεξεργασία των κολλοειδών σωματιδίων αργιλικού ορυκτού ακολουθήθηκε η διαδικασία των Rong et al.(Rong et al., 2008). Σε ποτήρι ζέσεως 2L αναμίχθηκαν πενήντα γραμμάρια αργιλικού ορυκτού (παλιγκορσίτη) με 100ml απιονισμένο νερό. Για να επιτευχθεί η

οξείδωση όλων των οργανικών ουσιών προστέθηκε επαρκής ποσότητα υπεροξείδιο του υδρογόνου (30%, διάλυμα). Το pH του αιωρήματος ρυθμίστηκε στην τιμή 10 με προσθήκη διαλύματος 0.1M NaOH και αναδεύτηκε στο όργανο Elmasonic P Ultrasonic Cleaner, με υπερήχους (ισχύς 37kHz) στους 21°C για 20min. Το αιώρημα στη συνέχεια αφέθηκε να καθιζάνει για 24 ώρες. Το υπερκείμενο μη καθιζάνον κλάσμα των σωματιδίων (κολλοειδές κλάσμα <2μm) συλλέχθηκε σε νέο ποτήρι ζέσεως 1L. Για την συσσωμάτωση του διαχωρισμένου αιωρήματος κολλοειδούς προστέθηκε διάλυμα (περίπου 200mL) 0.5M $CaCl_2$. Τέλος, ακολούθησε η πλύση των κολλοειδών σωματιδίων με απιονισμένο νερό και αιθανόλη, για την απομάκρυνση των ιόντων Cl, και ξήρανση στη θερμοκρασία των 60°C.

3.Πείραμα προσρόφησης.

Στο πλαίσιο της πειραματικής διαδικασίας, παρασκευάστηκαν διαλύματα ηλιανθίνης με συγκεντρώσεις κυμαινόμενες από 1 έως 300mg/L. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάστηκαν για τρία διαφορετικά επίπεδα pH (5, 7 και 9). Στη συνέχεια, 20ml διαλύματος ηλιανθίνης με γνωστή αρχική συγκέντρωση μεταφέρθηκαν σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες που περιείχαν προσροφητικό υλικό και αφέθηκαν σε αδράνεια για χρονικό διάστημα 48 ωρών σε θερμοκρασία δωματίου (22±1°C). Μετά το πέρας των 48 ωρών, λήφθηκε δείγμα και μετρήθηκε στο φασματοφωτόμετρο (463 nm). Με βάση την καμπύλη βαθμονόμησης, υπολογίστηκε η τελική συγκέντρωση ηλιανθίνης. Η ποσότητα της ηλιανθίνης που προσροφήθηκε από το προσροφητικό υλικό, προέκυψε από τη διαφορά μεταξύ της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης του διαλύματος ηλιανθίνης. Για την περιγραφή της προσρόφησης χρησιμοποιούνται οι παρακάτω ισόθερμες εξισώσεις (Vasiliadou & Chrysikopoulos, 2011).

4.Ισόθερμες

Langmuir

Η ισόθερμη του μοντέλου Langmuir υποθέτει ότι η προσρόφηση συμβαίνει σε συγκεκριμένες ομοιογενείς θέσεις στην επιφάνεια του στερεού προσροφητικού υλικού και χρησιμοποιείται σε πολλές διεργασίες μονοστρωματικής προσρόφησης. Το μοντέλο προϋποθέτει ότι οι επιφάνειες έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων και μπορούν να κρατήσουν μόνο ένα μόριο ανά θέση. Η δέσμευση του μορίου είναι αρκετά ισχυρή ώστε να μην παρατηρείται πλευρική μετατόπιση των μορίων πάνω στην επιφάνεια.

$$q_e = \frac{(K_L * C_e * q_m)}{(1 + K_L * C_e)} \qquad \text{(Εξίσωση 1)}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L * q_m} + \frac{1}{q_m} * C_e \qquad \text{(Εξίσωση 2)}$$

Όπου, C_e (mg/L) είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, K_L (L/mg) είναι σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης ή η συγγένεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου, q_m (g/g) η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου

Η μορφή της Εξίσωσης 2 χρησιμοποιείται πολλές φορές για τον προσδιορισμό των σταθερών K_L και q_m, με κλίση $\frac{1}{q_m}$ και σημείο τομής με τον άξονα των y, $\frac{1}{K_L * q_m}$

Freundlich

Η ισόθερμη του μοντέλου Freundlich είναι εμπειρική και μπορεί να εφαρμοστεί για μη – ιδανική αναστρέψιμη προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες και πολυστρωματική προσρόφηση, με μη ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας προσρόφησης στην ετερογενή επιφάνεια. Σε αυτήν την περίπτωση οι ισχυρότερες θέσεις πρόσδεσης είναι αυτές που καταλαμβάνονται πρώτες. Η ενέργεια της προσρόφησης μειώνεται με την ολοκλήρωση της διαδικασίας.

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \qquad \text{(Εξίσωση 3)}$$

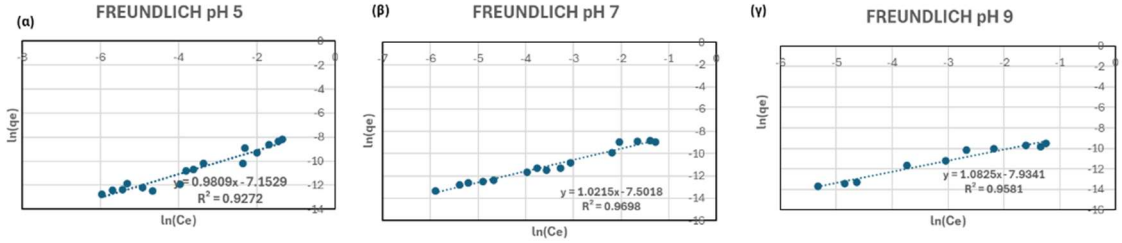
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} * C_e \qquad \text{(Εξίσωση 4)}$$

Η Εξίσωση (4) δίνει ευθεία γραμμή για την εξάρτηση του log q_e από το log K_F .Η κλίση της ευθείας αυτής δίνει το $\frac{1}{n}$ και τεταγμένη επί την αρχή logK_F .Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται γραμμικά οι σταθερές προσρόφησης K_F και $\frac{1}{n}$.

Αποτελέσματα και συζήτηση

<u>Αποτελέσματα ισόθερμων</u>.

Στο Διάγραμμα 1 απεικονίζεται παράδειγμα της επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης για την εύρεση των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich. Επίσης, στον Πίνακα 1 δίνονται οι υπολογισμένες τιμές των παραμέτρων.



Διάγραμμα 1. Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich ηλιανθίνης σε χαλίκι, χρόνος παραμονής 48h για (α) pH 5, (β)pH 7 και (γ) pH 9.

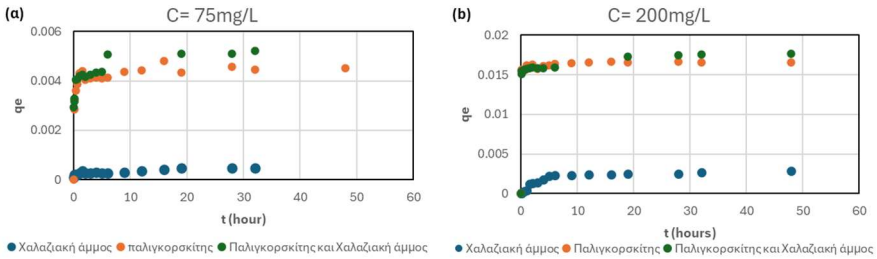
Πίνακας 1. Συγκεντρωτικός πίνακας με τους συντελεστές των μοντέλων προσρόφησης (**Freundlich και Langmuir)** με προσροφητικό υλικό την χαλαζιακή άμμο, τον Παλιγκορσκίτη και το μικτό σύστημα.

Προσροφητικό Υλικό		**Freundlich**			**Langmuir**		
Χαλαζιακή Άμμος		**K_F x10^{-4}**	**n**	**R_F^2**	**q_{max} x10^{-4}**	**K_L**	**R_L^2**
	pH 5	7.83	1.02	0.8126	0.93	-8.24	-0.8
	pH 7	5.52	0.98	0.9295	0.97	-6.97	-0.67
	pH 9	3.58	0.92	0.9581	0.96	-12.14	-0.21
Παλιγκορσκίτης		**K_F**	**n**	**R_F^2**	**q_{max} x10^{-4}**	**K_L**	**R_L^2**
	pH 5	1.75	0.65	0.9	-24	-24.62	0.61
	pH 7	1.53	0.61	0.91	-16.7	-19.48	0.58
	pH 9	0.45	0.69	0.92	-10	-16.34	0.6
Μικτό Σύστημα		**K_F x10^{-4}**	**n**	**R_F^2**	**q_{max} x10^{-4}**	**K_L**	**R_L^2**
	pH=5	0.14	0.84	0.92	-1.8	-25.05	0.62
	pH=7	0.13	0.78	0.83	-1.4	-24.55	0.63
	pH=9	0.11	0.81	0.76	-1.4	-22.67	0.55

Σύμφωνα με τον Πίνακα 1, ο συντελεστής συσχέτισης της ισόθερμης Freundlich (RF2) δείχνει ότι το συγκεκριμένο μοντέλο αποδίδει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Αντίθετα, η ισόθερμη Langmuir εμφανίζει πολύ χαμηλότερες τιμές συντελεστή συσχέτιση (RL2), γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν περιγράφει επαρκώς τα πειραματικά δεδομένα. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίες βρέθηκε να εξαρτάται άμεσα από το pH του διαλύματος με τις υψηλότερες τιμές n και KF να καταγράφονται στο pH 5. Η υπεροχή αυτή σε όξινο περιβάλλον αποδίδεται στην ανάπτυξη ηλεκτροστατικών ελκτικών δυνάμεων, καθώς σε τιμή pH χαμηλότερη του σημείου μηδενικού φορτίου (pH<pHpzc), οι επιφάνειες τόσο του παλιγκορσκίτη (pHpzc=7.5) όσο και της χαλαζιακής άμμου (pHpzc=6.5) φέρουν καθαρό θετικό φορτίο, ευνοώντας τη δέσμευση της ανιονικής χρωστικής. Με την αύξηση του pH παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση της σταθεράς KF. Στο pH 7, η χαλαζιακή άμμος υπερβαίνει το pHpzc της αποκτώντας αρνητικό φορτίο, ενώ ο παλιγκορσκίτης προσεγγίζει την ηλεκτρική ουδετερότητα, οδηγώντας σε μεταβατική προσροφητική συμπεριφορά. Τέλος, στο pH 9, και τα δύο υλικά αποκτούν αρνητικό επιφανειακό φορτίο, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ηλεκτροστατικών απώσεων που καθιστούν την διεργασία λιγότερο ευνοϊκή.

<u>Πείραμα κινητικής μελέτης της προσρόφησης.</u>

Με βάση το Διάγραμμα 2 παρατηρείται έντονη αρχική αύξηση της τιμής του q από τις πρώτες ώρες επαφής. Συνολικά, τα διαγράμματα qe-vs t για την χαλαζιακή άμμο υποδεικνύουν ότι η διαδικασία της προσρόφησης ξεκινά με ένα ταχύ αρχικό στάδιο, το οποίο στη συνέχεια επιβραδύνεται σταδιακά μέχρι την επίτευξη ισορροπίας. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης από 75 σε 200 mg/L οδηγεί σε σημαντική αύξηση της προσροφητικής ικανότητας στην ισορροπία, χωρίς ωστόσο να επηρεάζει ουσιαστικά τη συνολική μορφή της κινητικής καμπύλης.



Διάγραμμα 2. Κινητική μελέτη προσρόφησης ηλιανθίνης συγκέντρωσης (α) 75mg/L, (β) 200mg/L σε συνθήκη pH 5 με το αντίστοιχο προσροφητικό υλικό

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα κατέδειξαν έντονη εξάρτηση της προσρόφησης από το pH, με βέλτιστες αποδόσεις να παρατηρούνται στο pH 5 για τον παλιγκορσκίτη και το μεικτό σύστημα (παλιγκορσκίτη- χαλαζιακή άμμος). Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται μέσω των μεταβολών της επιφανειακής φόρτισης των υλικών και τις αντίστοιχες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεων με το μόριο της χρωστικής, λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές σημείου μηδενικού φορτίου (pHPZC), οι οποίες προσδιορίστηκαν σε 6.5 για τη χαλαζιακή άμμο και 7.5 για τον παλυγορσκίτη.

Η συγκριτική αξιολόγηση των υλικών έδειξε την υπεροχή του παλιγορσκίτη έναντι της χαλαζιακής άμμου ως προς την προσροφητική ικανότητα. Ειδικότερα, στο pH 5 ο παλιγορσκίτης παρουσίασε μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 26,16mg/g και ποσοστό απομάκρυνσης 87,19%. Αντιθέτως, η χαλαζιακή άμμος εμφάνισε χαμηλότερες τιμές προσρόφησης (0.192–0.282mg/g), γεγονός που υποδηλώνει περιορισμένη αυτόνομη προσροφητική δραστικότητα και κυρίως ρόλο αδρανούς υποστρώματος στο μεικτό σύστημα.

Επιπλέον, διαπιστώθηκε σαφής εξάρτηση της διεργασίας από τη συγκέντρωση της χρωστικής, καθώς η αύξηση του αρχικού φορτίου της ηλιανθίνης συνοδεύτηκε από αύξηση του προσροφημένου φορτίου στην

ισορροπία. Η κινητική μελέτη πραγματοποιήθηκε σε pH 5 για συγκεντρώσεις οργανικού ρύπου 75mg/L και 200mg/L, έδειξε ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (PSO) περιγράφει ικανοποιητικότερα τα πειραματικά δεδομένα σε σχέση με το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης (PFO), υποδηλώνοντας ότι ο μηχανισμός συνδέεται κυρίως με επιφανειακές αλληλεπιδράσεις. Το μεικτό σύστημα παρουσίασε την καλύτερη συνολική κινητική απόκριση, με τον παλιγκορσκίτη να αποτελεί την μόνη ενεργό μάζα προσρόφησης, ενώ η μάζα της χαλαζιακής άμμου χαρακτηρίστηκε ως προσροφητικά αδρανής.

Όσον αφορά την ισόθερμη ανάλυση, το μοντέλο Freundlich παρείχε την καλύτερη περιγραφή των δεδομένων, γεγονός που υποδηλώνει ετερογενή επιφάνεια προσρόφησης. Αντίθετα, το μοντέλο Langmuir παρουσίασε χαμηλότερη προσαρμογή. Συμπερασματικά, ο παλιγορσκίτης αναδεικνύεται ως το κύριο ενεργό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων, ενώ η χαλαζιακή άμμος λειτουργεί κυρίως ως αδρανές υπόστρωμα με περιορισμένη προσροφητική συμβολή. Ο συνδυασμός των δυο υλικών βελτιώνει την κινητική απόκριση της διεργασίας, χωρίς να μεταβάλλει την κυρίαρχη συμβολή του παλιγκορσκίτη στη συνολική προσροφητική ικανότητα.

Ευχαριστίες: Οι συγγραφείς εκφράζουν τις ευχαριστίες τους στο έργο «Κάλυψη ερευνητικών, εκπαιδευτικών, αναπτυξιακών και λειτουργικών αναγκών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών» του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας (Κωδικός Έργου: 80978).

Αναφορές

Gaur, N., Narasimhulu, K., & PydiSetty, Y. (2018). Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 198, pp. 1602–1631). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.076

Rong, X., Huang, Q., He, X., Chen, H., Cai, P., & Liang, W. (2008). Interaction of Pseudomonas putida with kaolinite and montmorillonite: A combination study by equilibrium adsorption, ITC, SEM and FTIR. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *64*(1), 49–55. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.01.008

Vasiliadou, I. A., & Chrysikopoulos, C. V. (2011). Cotransport of Pseudomonas putida and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads. *Water Resources Research*, *47*(2). https://doi.org/10.1029/2010WR009560

Wang, C., Šimůnek, J., Liu, Y., Duan, Z., & Liao, R. (2024). Quantifying the effects of size exclusion on colloidal particle transport in porous media at a pore scale and column scale. *Vadose Zone Journal* . https://doi.org/10.1002/vzj2.20388

Χρήση MgO νανοϋλικών με πρόσμειξη αργύρου για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα

Α.-Α. Ζερίτη[1], Μ.-Α. Γάτου[1] και Ε.Α. Παυλάτου[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: pavlatou@chemeng.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *Νανοσωματίδια MgO; πρόσμειξη αργύρου;·φωτοκατάλυση; βαρέα μέταλλα; επεξεργασία υδάτων.*

Εισαγωγή

Η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη έχει οδηγήσει σε αυξημένη ρύπανση των υδατικών οικοσυστημάτων με βαρέα μέταλλα, όπως ο χαλκός (Cu) και ο μόλυβδος (Pb), τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή τοξικότητα και βιοσυσσώρευση. Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας συχνά παρουσιάζουν περιορισμούς, καθιστώντας αναγκαία την ανάπτυξη εναλλακτικών τεχνολογιών, όπως η φωτοκατάλυση με χρήση νανοϋλικών. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου (MgO) με πρόσμειξη αργύρου (Ag) και η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητάς τους στην απομάκρυνση ιόντων Cu^{2+} και Pb^{2+} υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Υλικά και Μέθοδοι

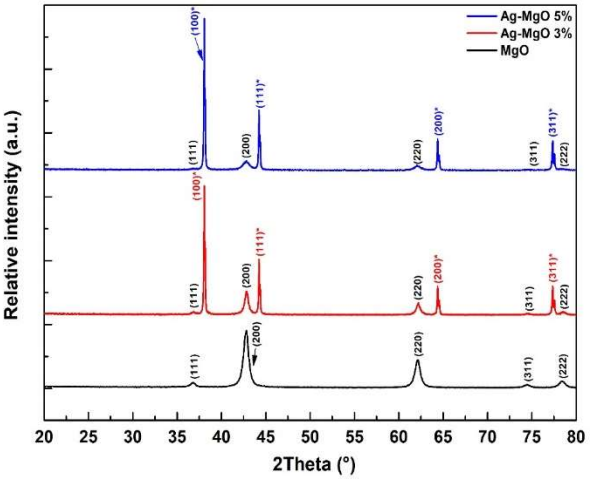
Η σύνθεση των νανοσωματιδίων MgO, Ag-MgO 3% και Ag-MgO 5% πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου της συγκαταβύθισης. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν μέσω τεχνικών XRD, FTIR, TGA, DLS και PL. Οι φωτοκαταλυτικές δοκιμές διεξήχθησαν σε υδατικά διαλύματα των ρύπων (υδατικά διαλύματα των βαρέων μετάλλων συγκέντρωσης 10 ppm) υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, ενώ η συγκέντρωση των μετάλλων προσδιορίστηκε μέσω φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS).

Αποτελέσματα και συζήτηση

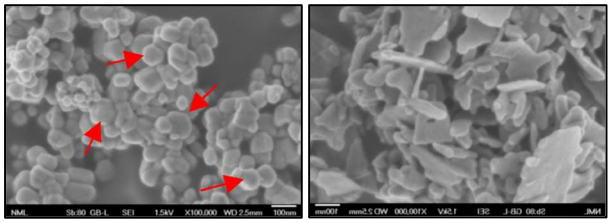
Η ανάλυση XRD επιβεβαίωσε την εδροκεντρωμένη κυβική δομή των νανοσωματιδίων και την επιτυχή πρόσμειξη με άργυρο (Σχήμα 1). Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών υπολογίστηκε σε 10,8 nm για το καθαρό MgO και αυξήθηκε σε 48,1 nm και 49,7 nm για τα δείγματα με πρόσμειξη 3% και 5%, αντίστοιχα. Οι μετρήσεις ζ-δυναμικού (-28,6 έως -50,8 mV) υπέδειξαν ικανοποιητική σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων.

Πίνακας 1. *Κατανομή μεγέθους και τιμές ζ-δυναμικού των εξεταζόμενων δειγμάτων.*

Δείγμα	D_h (nm)	ζ-δυναμικό (mV)	PDI
MgO	27,11	-28,6	0,261
Ag-MgO 3%	35,94	-50,8	0,197
Ag-MgO 5%	41,34	-29,8	0,284



Σχήμα 1. *Διαγράμματα XRD νανοσωματιδίων MgO, Ag-MgO 3% και Ag-MgO 5%. Με αστερίσκο σημειώνονται τα κρυσταλλικά επίπεδα του μεταλλικού Ag (Ag^0)*



Σχήμα 2. *Εικόνες FESEM των νανοσωματιδίων MgO (αριστερά) και Ag-MgO 3% (δεξιά). Τα κόκκινα βέλη υποδεικνύουν ορισμένα εξαγωνικά νανοσωματίδια.*

Στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές επιτεύχθηκαν ποσοστά απομάκρυνσης μεταξύ 80,1% και 99,6%. Για τον χαλκό, η βέλτιστη απόδοση σημειώθηκε με τα νανοσωματίδια καθαρού MgO (99,6%), ενώ για τον μόλυβδο η μέγιστη απομάκρυνση επιτεύχθηκε με το νανοσύνθετο Ag-MgO 3% (85,8%). Η κινητική μελέτη έδειξε ότι η φωτοκαταλυτική διεργασία ακολουθεί κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης.

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις ισχυρές προοπτικές των νανοϋλικών με βάση το MgO για βιώσιμες εφαρμογές καθαρισμού νερού. Η πρόσμειξη με άργυρο μείωσε το ενεργειακό διάκενο, ενισχύοντας τη δραστικότητα υπό την επίδραση ορατού φωτός, ιδιαίτερα στην περίπτωση του μολύβδου.

Hidden Contaminants: Antibiotic Resistance Genes in Hospital Waste

Aphrodite Kyriazi[1], Evdokia Syranidou[1], Despina Constantinou[1], Ioannis Vyrides[1] and Michalis Koutinas[1]

[1]Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, Limassol, Cyprus

Corresponding author email: michail.koutinas@cut.ac.cy

keywords: *Antibiotic resistance genes; hospital waste*; Fenton oxidation; qPCR.

Introduction

Antibiotic resistance genes (ARGs) are increasingly recognized as hidden contaminants within anthropogenic waste streams, posing a major threat to environmental and public health. This study investigated the occurrence, abundance and treatment response of selected ARGs in hospital wastewater (HWW) and hospital-derived food waste (FW), two interconnected but chemically and biologically distinct matrices. HWW has been identified as one of the most critical environmental reservoirs of ARGs and antibiotic residues, representing a complex mixture of pharmaceuticals, pathogens and genetic elements that promote antimicrobial resistance [1].

Materials and methods

Composite samples were collected from hospitals in Crete (Greece) and Limassol (Cyprus), processed and analyzed by conventional and quantitative polymerase chain reaction (PCR/qPCR) for 32 target genes associated with resistance to *β*-lactames, tetracyclines, sulfonamides and last-resort antibiotics.

Results and discussion

Untreated effluents exhibited high ARG loads, reaching concentrations up to 10^{13} copies/µL. FW samples also contained detectable ARG levels (up to 10^{5} copies/µL), confirming that organic waste represents a secondary but relevant ARG source. Moreover, several treatment strategies were assessed for their effectiveness in ARG removal. Passive adsorption using activated carbon and charcoal columns achieved up to 1.3 log reduction, potentially due to surface interactions rather than complete degradation of genetic material. In contrast, the Fenton oxidation process demonstrated superior performance, yielding 4 to 6 log reduction in blaGES copy numbers. However, increasing the oxidant concentration from 160 to 500 mg/L did not further enhance the removal, suggesting a plateau effect caused by scavenging and matrix interference [2-3].

Conclusions

The co-occurrence of ARGs across both liquid and solid waste pathways emphasizes the interdependence of hospital operations and waste management in shaping the environmental resistome. These findings highlight the need for integrated chemical, microbiological and molecular monitoring to fully assess the fate of ARGs in waste treatment systems. In parallel, implementing multi barrier strategies that combine advanced oxidation processes, adsorption and biological degradation, while enhancing the ARG removal efficiency are of outmost importance. In conclusion, understanding the persistence and transformation of ARGs in different waste matrices is vital for developing efficient technologies and sustainable policies that align with waste management and health principles.

***Acknowledgements**:* This work is supported by the CARING NATURE project that has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation program under the Grant Agreement No. 101101322.

References

[1] Hutinel, M., Larsson, D. G. J., & Flach, C.-F., Antibiotic resistance genes of emerging concern in municipal and hospital wastewater from a major Swedish city. *Sci. Total Environ., 812* (2022), 151433.

[2] Ahmed, Y., Zhong, J., Yuan, Z., & Guo, J., Simultaneous removal of antibiotic resistant bacteria, antibiotic resistance genes, and micropollutants by a modified photo-Fenton process. *Water research*, *197* (2021), 117075.

[3] Luo, L., Wang, G., Wang, Z., Ma, J., He, Y., He, J., Wang, L., Liu, Y., Xiao, H., Xiao, Y., Lan, T., Yang, H., & Deng, O., Optimization of Fenton process on removing antibiotic resistance genes from excess sludge by single-factor experiment and response surface methodology. *Sci. Total Environ., 788* (2021), 147889.

Do you really know water? A survey to test the knowledge of the general public on the different types of bottled water, criteria of selection, and preference between tap and bottled water

Maria G. Antoniou[1,2*], Eleni Georgiou[1,2], Florentia Chambi[1,2], Katerina Antoniou[1,2], Marianina Vrioni[1,2], Styliani Georgiou[1,2], Anna- Maria Papadimitriou[1,2], Christiana Chatziioannou[1,2], Chrysovalanto C. Charalampous[1,2], Pantelina S. Soteriou[1,2], Maria S. Gregoriou[1,2], Argyrios A. Bliamptis[1,2], and Marlen Ines Vasquez[1,2]

[1]*Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, 3036 Lemesos, Cyprus*
[2]*European University of Technology, European Union*
Corresponding author email: maria.antoniou@cut.ac.cy

keywords: *bottled water, table water, spring water, select criteria, home water treatment systems*

Introduction

Water is considered the most precious nature resource of Earth. Currently, global demand for water is at an all-time high, driven by rapid population growth, economic development (urbanization, agricultural activities, and tourism), as well as changing consumption patterns. According to recent data, global water demand has more than doubled since 1960, and experts warn that freshwater demand is projected to exceed supply by 40% by 2030. On the other hand, climate change, global warming, and water scarcity have greatly contributed in the deterioration of surface water quality and availability used to produce drinking water. It is estimated that water scarcity will increase in the EU territory from 11% to 30% by 2030. This will force the utilization of waterbodies with greatly depleted water quality and/or the utilization of alternative water resources to cover more than 30% of the total water demands of 2030 [1]. At the same time, the per-capita consumption of bottled water has been growing steadily and is currently the fastest-growing sector of the packaged beverages industry, with expected annual growth of 10% until 2026 [2]. Aggressive marketing campaigns and advertisements, lack of trust in local authorities for providing safe water, lack of free water in public places (i.e., parks), and the formation of disinfection by products that give taste and odor in tap water are some of the reasons for consumers' increasing preference on bottled water to tap. In EU bottled water is strictly regulated by Directive 2009/54/EC for natural mineral waters (requiring purity at source and specific labelling) [3] and Directive 2020/2184 (formerly 98/83/EC) for spring/drinking water, which sets high safety standards [4]. These rules cover microbiological requirements, treatment, and packaging materials to ensure safety and quality.

In this study, the preference of Cyrpiot consumers to tap or bottled water was recorded, along with the frequency which the latter one is purchased, the criteria uses when purchasing bottled water, and whether the conusmers know the difference between spirng and table water. Also, the use of home water tretment systems was recoreded.

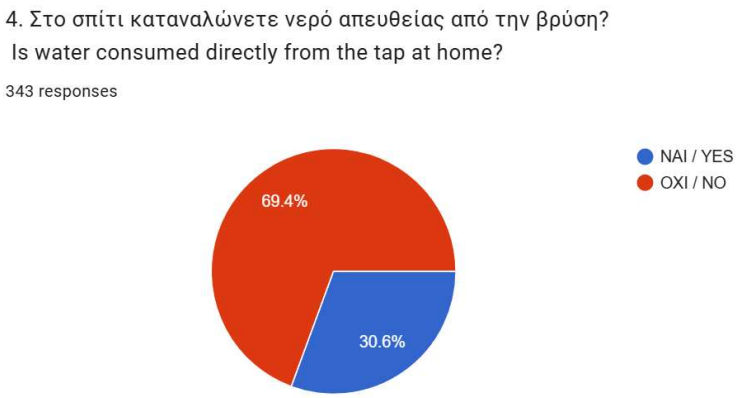
Materials and methods

In order to collect the required data for our survey, a short online questionnaire was prepared (**https://lnkd.in/dbSzDA9z**) and a banner which invited the general public to test its knowledge in water. It was decided to join the running club of CUT at the XM Limassol Marathon that took place over the 21-22 of March 2026 as this would allow us to interact with many individuals that are highly interested in their wellbeing. The questionnaire was also publicized in social media (Linkedin, facebook at the webpages of the CEN department and the research laboratory Water Treatment Laboratory-AQUA), and shared among the academic community of CUT. So far, 343 responses were collected. The questionnaire is anonymous, contained 15 multiple choice questions that took less than 3 minutes to complete. The questionnaire was written both in Greek and English to include all Cypriot residence. *Disclaimer: This research was conducted*

for academic purposes and is not intended to offend, criticize, or cause harm to any individual or organization.

Results and discussion

The majority of the participants in the survey were between the ages of 18-25 (45%), followed by 26-35 (25%), and 36-45 (12.5%) and more than 2/3 of the participants had a Bachelor's degree. Less than 1/3 of the participants consumes tap water directly, while more than 50% have a home water treatment system installed, with filtration through activated carbon filters being the most popular treatment option. The decision on which filtration system to use was equally based on the advice of a water shop expert (39%) or a relative (38%). Half of the participants was aware of the difference between bottled and spring water and that was reflected in their responses on the preference of specific brands. After, the participants were informed of the differences between spring and bottled water, only 1/3 changed their preference responses. Finally, 65% of the participants reported that it was beneficiary to take part on this survey and they agreed that they enhanced their knowledge on drinking and bottled water.



Scheme 1: Percentage of survey participants that consume tap water directly.

Conclusions

Based on the above, it is clear that there is a severe lack of trust in tap water consumption directly without the use of a house treatment system, while a high percentage of Cypriots exclusive consumes bottled water. It is alarming the fact that less than 20% answered correctly the difference between the cost of one 0.5 L of bottled water vs on ton of tap water.

Acknowledgements: The authors are thankful to the Cyprus University of Technology for supporting their presence at the Limassol marathon (CUT t-shirts and commemorative gifts for the survey participants).

References

[1] WssTP Water Vision 2030, https://euagenda.eu/upload/publications/untitled-103056-ea.pdf
[2] Parag, Y.; Elimelech, E.; Opher, T. Bottled Water: An Evidence-Based Overview of Economic Viability, Environmental Impact, and Social Equity. *Sustainability* 2023, *15*, 9760. https://doi.org/10.3390/su15129760
[3]Directive 2009/54/EC. Link:chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0054 (last accessed 22/3/2026)

[4]Directive 2020/2184: Link chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184 (last accessed 22/3/2026)

Laboratory Scale Evaluation of Nanobubble Assisted Flotation for Microplastic Removal

V. Karaoulanis[1], P. Seridou[1], E. Syranidou[1] and N. Kalogerakis[1]

[1] School of Chemical and Environmental Engineering, Chania, Greece

Corresponding author email: nkalogerakis@tuc.gr

keywords: Microplastics; Nanobubbles; Flotation; Polymers

Introduction

Microplastics are plastic fragments smaller than 5 mm. They originate from human activities and are frequently found in water systems and waste streams. (Kye et al., 2023). The effectiveness of microplastic removal depends on their size, density, and surface features (Eerkes-Medrano et al., 2015; Li et al., 2020). Conventional clarification methods may not effectively separate low-density microplastics such as PE and PP. Water enriched with nanobubbles has been investigated for its ability to enhance flotation, as it increases the interaction between particles and bubbles (Sakr et al., 2022). Nanobubbles are gas bubbles in liquids with diameters typically smaller than 1μm, exhibiting unusual stability and a very large surface area (Xuehua Zhang & John Ralston, 2014). They possess a large surface area and unique interfacial properties that influence mass transfer and chemical processes in aqueous systems (William A. Ducker et al., 2015). In this laboratory experiment, the effect of nanobubbles on the separation of specific microplastics under controlled mixing conditions is examined.

Materials and methods

HDPE, PP, and PS microplastics were produced in the lab using cryogenic fragmentation and sorted into two size groups: 50–250 μm and 250–500 μm. For HDPE and PP, both virgin and UV-weathered (4 months) samples were tested. Flotation experiments were conducted in a laboratory tubing setup using tap water (TW) and nanobubble water (NBW). Suspensions were mixed at 40 and 80 rpm and samples were taken at 0, 10, and 30 minutes. The study estimated the efficiency of flotation in terms of turbidity and distribution of microplastic particles in water column (bottom and surface).

Results and discussion

Nanobubble water consistently achieves near-complete flotation efficiency (~95–100%) for PP (50–250 μm) at both 40 and 80 rpm, and this high performance remains stable over time (0, 10, 30 min). Tap water shows significantly lower and more variable flotation efficiency, especially at 0 and 30 min, indicating that nanobubbles substantially enhance flotation performance compared with conventional water

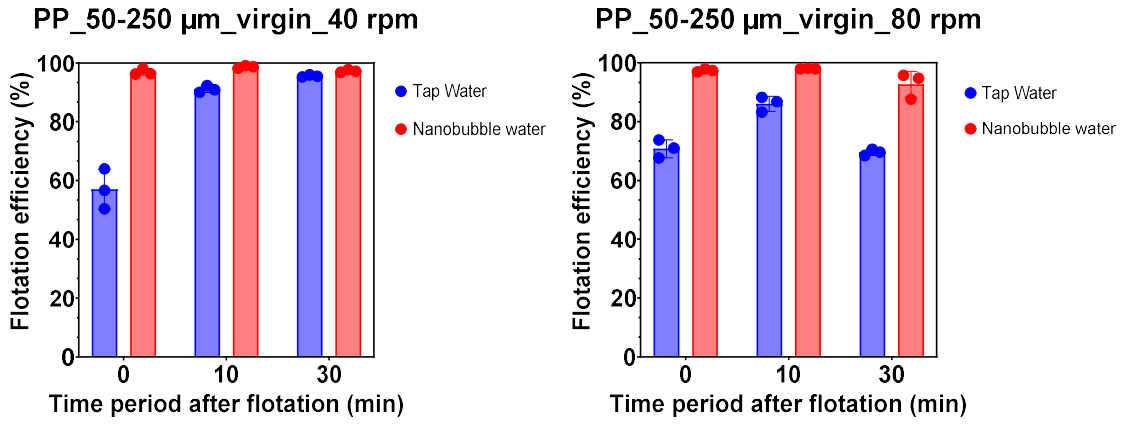


Figure 1. Flotation efficiency of PP (virgin, 50-250 μm).

For weathered PP particles, tap water performs as well as or better than nanobubble water, especially at 80 rpm where flotation efficiencies with tap water reach ~90–95%, clearly surpassing nanobubbles (~70–75%). Nanobubble water does not enhance flotation of weathered PP, and in some cases shows slightly reduced efficiency, indicating that weathering alters surface properties in a way that diminishes the benefit typically provided by nanobubbles.

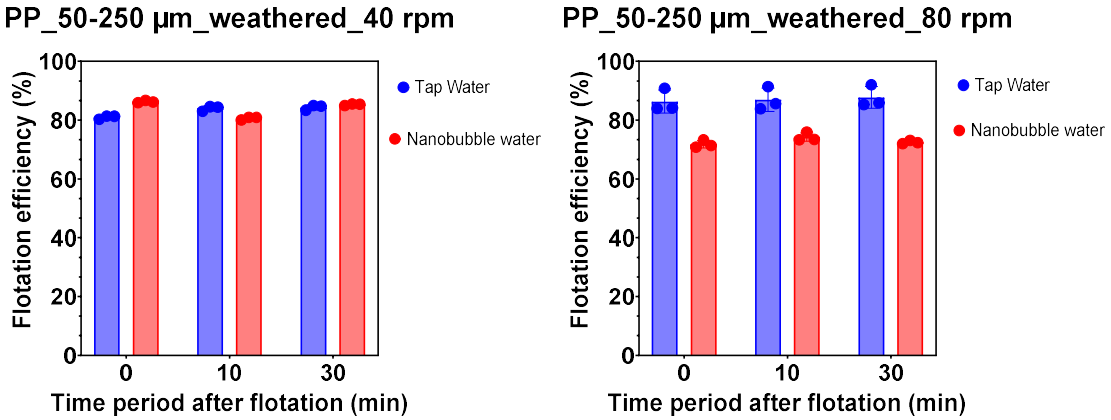


Figure 2. Flotation efficiency of PP (weathered, 50-250 µm).

Conclusions

Smaller particles (50–250 µm) generally float well in both tap water and nanobubble water, while larger particles (250–500 µm) show a clearer distinction: nanobubbles help greatly when the plastic is virgin but only marginally when it is weathered. Nanobubble water substantially enhances flotation for virgin plastics and for polymers that are otherwise difficult to float in tap water, such as PS. In these cases, nanobubbles enable very high or even complete flotation where tap water performs poorly. For weathered plastics, the benefits of nanobubbles diminish significantly. Weathering alters surface properties often increasing hydrophilicity and negatively charged groups, which reduces the attachment efficiency between nanobubbles and particles.

Acknowledgements: The financial support by Prima project SPORE-MED is greatly appreciated.

References

Eerkes-Medrano, D., Thompson, R.C., & Aldridge, D.C. (2015). Microplastics in freshwater systems. *Water Research*, 75, 63–82.

Kye, H., Yoon, Y., Ju, S., Lee, J., Lim, C., Yoon, Y., & Engineering, D. o. (2023, March). Microplastics in water systems: A review of their impacts on the environment and their potential hazards. Heliyon, pp. Volume 9, Issue 3, March 2023, e14359.

Li, C., Busquets, R., & Campos, L.C. (2020). Assessment of microplastics in freshwater systems. *Science of the Total Environment*, 707, 135578.

Sakr, M., et al. (2022). Micro–nano bubbles applications for wastewater treatment. *Alexandria Engineering Journal*, 61, 6591–6612.

William A. Ducker, W.A., Xuehua Zhang, X., & John Ralston, J., 2015. Formation and stability of nanobubbles at solid–liquid interfaces. Langmuir, 31(1), pp.1–9.

Xuehua Zhang, X. & John Ralston, J., 2014. Nanobubbles and their role in aqueous systems. Chemical Society Reviews, 43(16), pp.5580–5590.

Enhanced Valsartan Degradation in Aqueous Matrices via Low Frequency Ultrasound Activated $NaIO_4$

Alexandra A. Ioannidi[1], Anaxagoras Pafitis[1] Zacharias Frontistis[2], and Dionissios Mantzavinos[1]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece

[2]Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

Corresponding author email: mantzavinos@chemeng.upatras.gr

keywords: *ultrasound; valsartan; sodium periodate; wastewater treatment.*

Introduction

Water quality has become one of the major challenges of the 21st century, as inorganic and organic pollutants coexist in aquatic systems at concentrations ranging from ng/L to mg/L, requiring targeted solutions to safeguard drinking water supplies and aquatic ecosystems.

Advanced oxidation processes (AOPs), which rely on the *in-situ* generation of reactive species, are capable of degrading organic pollutants and finally mineralizing them to carbon dioxide and inorganic products. To improve AOPs efficiency, various oxidants have been investigated, including persulfate, hydrogen peroxide, ozone, and sodium periodate ($NaIO_4$). Compared with persulfate and hydrogen peroxide, which have been extensively studied, $NaIO_4$ has only recently gained increasing scientific interest for organic compounds oxidation and disinfection due to its chemical stability and ease transportation and separation (Sukhatskiy et al., 2023).

In this context, the present study investigated for the first time as far we know the low frequency ultrasound activated $NaIO_4$ process for valsartan (VAL) degradation, a commonly detected pharmaceutical micropollutant used in antihypertensive therapy (Martínez-Pachón et al., 2018).

Ultrasound treatment is based on acoustic cavitation. The formation and rapid collapse of microbubbles generate highly localized “hotspots” with extremely high temperatures and pressures for a very short time, without significantly affecting the bulk conditions of the solution. These transient conditions are sufficient to produce reactive species capable of oxidizing organic molecules such as VAL.

Materials and methods

A Sonicator (Branson 450) operating at 20 kHz with nominal power at 450 W was utilized to conduct sonochemical experiments. The vibrational energy was emitted through a horn-type transducer which was made of titanium with a diameter of 1.0 cm.

Sonochemical experiments were performed in a batch double-walled cylindrical reactor with a maximum capacity of 210 mL open to the atmosphere. To maintain the bulk solution temperature at 20 ◦C, a thermostatic bath (Grant LFV6) was employed. The working volume used was 200 mL and most experiments carried out at 0.5 mg/L VAL and 100 mg/L $NaIO_4$ in ultrapure water (UPW) and inherent pH (5.5).

The concentration of VAL was monitored using a Waters Alliance 2695 liquid chromatography with a C18 reversed-phase column (Kinetex XB-C18, 2.1 mm; 2.6 mm inner diameter × 50 mm length).

Results and discussion

Preliminary experiments were conducted and the results are given in the figure 1 and 2.

Figure 1 showed that the sonochemical degradation of VAL without the present of the oxidant $NAIO_4$ could succeed only 60% VAL removal at 30 min while the addition of 25 mg/L $NaIO_4$ could increase the degradation of VAL succeeding 83% removal at the same time. Further increase in NAIO4 concentration to 100 mg/L led to faster VAL oxidation. Higher NAIO4 concentration resulted in a significant decline on VAL degradation rate.

In Fig. 2, it is observed that the actual power density is very important factor since the 40 W/L seem ineffective to activate the oxidant leading only to 30% VAL removal at 45 min compared to the experiment that was conducted at 71 W/L that led to complete VAL removal at the same time. Referring to the apparent rate constant increased 14.6-fold when the actual power density increased from 40 to 71W/L.

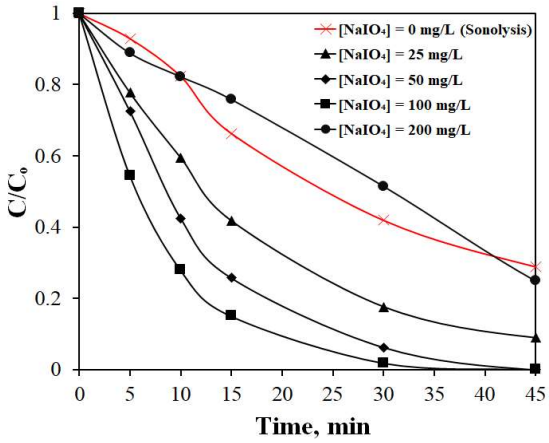


Figure 1. *Effect of $NaIO_4$ concentration on 0.5 mg/L VAL degradation in UPW at 71 W/L power density, inherent pH (≈5.5) and temperature at 20 ◦C.*

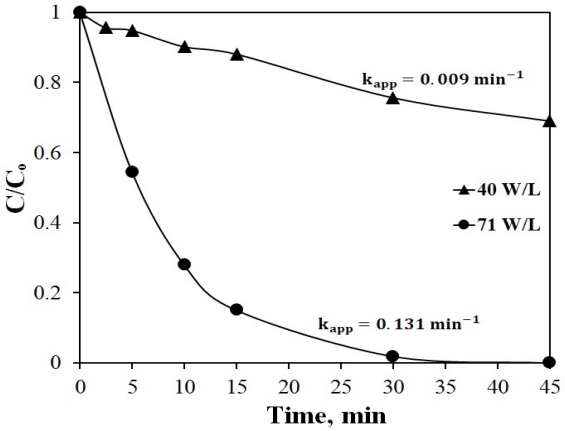


Figure 2. *Effect of actual power density on VAL degradation in UPW. Experimental conditions: [VAL]= 0.5 mg/L, [$NaIO_4$]=100 mg/L in UPW, inherent pH (≈5.5) and temperature at 20 ◦C.*

Numbers next to lines correspond to the apparent rate constant (kapp) values.

Conclusions

The results demonstrate that the sodium periodate concentration, as well as the actual power density, significantly affect VAL degradation during ultrasound treatment. The US/$NaIO_4$ process increases the

degradation kinetics of VAL compared to sonolysis alone, with the highest performance observed at 100 mg/L $NaIO_4$ and an actual power density of 71 W/L.

The next steps include the investigation of additional operating parameters, as well as the phytotoxicity assessment of the US/$NaIO_4$/VAL system.

References

Martínez-Pachón, D., Ibáñez, M., Hernández, F., Torres-Palma, R.A., Moncayo-Lasso, A., 2018. Photo-electro-Fenton process applied to the degradation of valsartan: Effect of parameters, identification of degradation routes and mineralization in combination with a biological system. J. Environ. Chem. Eng., 6, 7302–7311.

Sukhatskiy, Yu., Shepida, M., Sozanskyi, M., Znak, Z., Gogate, P.R., 2023. Periodate-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. Sep. Purif. Technol. 304, 122305.

Degradation of Venlafaxine by Periodate Activated with Solar Irradiation

Alexandra A. Ioannidi[1], Zacharias Frontistis[2], Danae Venieri[3], and Dionissios Mantzavinos[1]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece

[2]Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

[3]School of Chemical & Environmental Engineering, Technical University of Crete, 73100 Chania, Greece

Corresponding author email: mantzavinos@chemeng.upatras.gr

keywords: *Solar irradiation; Antidepressants; Sodium periodate; Wastewater treatment; Phytotoxicity*

Introduction

The average consumption of antidepressants, such as venlafaxine (VEN), in European countries demonstrate an increase of 147% from 2000 to 2020 (Ioannidi et al., 2026) Their occurrence in influent and treated water of municipal WWTPs at concentration ranging from ng/L to mg/L (Ioannidi et al., 2026) proving that the conventional treatment processes are ineffective in completely removing these compounds from effluents; therefore, new and effective methods are mandatory to be formed. Advanced oxidation processes (AOPs), which rely on the *in-situ* generation of reactive species, are promising technologies for water decontamination.

To improve AOPs efficiency, various oxidants have been investigated, including persulfate, hydrogen peroxide, ozone, and sodium periodate ($NaIO_4$). Compared with persulfate and hydrogen peroxide, which have been extensively studied, $NaIO_4$ has only recently gained increasing scientific interest for organic compounds oxidation and pathogen inactivation due to its high oxidation potential (+1.60 V), chemical stability and ease transportation and separation (Zhang et al., 2024; Sukhatskiy et al., 2023).

Only recently periodate has been reported to undergo efficient activation under light irradiation generating various reactive oxygen species for pathogen inactivation (Zhang et al., 2024) and micropollutant degradation. In this respect, the present study investigated for the first time as far we know the activation of $NaIO_4$ under solar irradiation for VEN degradation, a commonly detected antidepressant, as well as the phytotoxicity of the overall system during the reaction. The findings of this work are expected to contribute to the development of sustainable and energy-efficient advanced oxidation processes for the removal of pharmaceutical contaminants from aquatic environments.

Materials and methods

A solar simulator (Oriel, model LCS-100, equipped with a 100 W xenon ozone-free lamp) was used to perform the experiments. The glass cylinder reactor was open to air, with a maximum capacity of 150 mL, and was irradiated from the top. The volume of the reaction mixture was 100 mL, and it was magnetically stirred at room temperature (25 ℃). Most of the experiments were conducted under solar irradiation, while for those conducted under visible light, a filter with a 420 nm cut-off was employed (Newport FSQ-GG420, 50.8 mm × 50.8 mm). The concentration of VEN was monitored using a Waters Alliance 2695 liquid chromatography with a C18 reversed-phase column (Kinetex XB-C18, 2.1 mm; 2.6 mm inner diameter × 50 mm length) and a mobile phase consisting of 75% 0.1% H_3PO_4 aqueous solution and 25% acetonitrile, at a flow rate of 0.2 mL/min.

Results and discussion

Representative results from the experiments are given in the following figures. Figure 1 showed that $NaIO_4$ alone is not capable of degrading VEN at 250 mg/L, which is a relatively high concentration. When the reaction mixture of 0.75 mg/L VEN and $NaIO_4$ was irradiated under solar light, the oxidation of VEN took place due to $NaIO_4$ activation. As the oxidant concentration increased from 100 to 250 mg/L, an increase in VEN removal from 70% to 100% at 45 min was observed. A further increase in $NaIO_4$ concentration resulted in a significant decline in the VEN degradation rate.

In Fig. 2, it is observed that the real and synthetic water matrices examined did not act as a drawback to VEN degradation. Surprisingly, their presence was beneficial for the process efficiency, achieving complete VEN removal in shorter reaction times. Only the presence of NaCl at 250 mg/L declined VEN degradation, but again the $NaIO_4$/solar process was able to degrade VEN after a reaction time of 45 min.

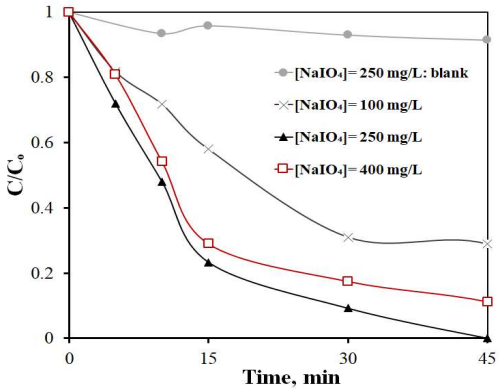


Figure 1. *Effect of $NaIO_4$ concentration on 0.5 mg/L VEN degradation in UPW under solar irradiation at inherent pH and room temperature.*

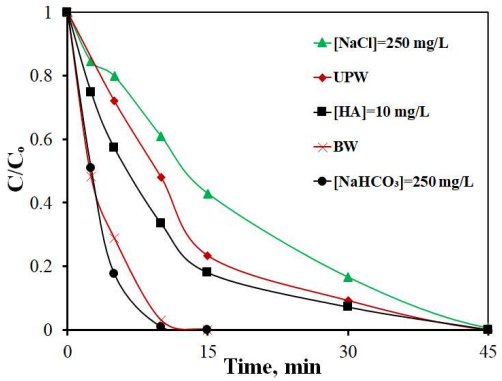


Figure 2. *Effect of Water matrix on VEN degradation under solar irradiation with 250 mg/L $NaIO_4$ at inherent pH and room temperature.*

Conclusions

The results demonstrate that the $NaIO_4$/solar process is very effective for persistent organic pollutants such as VEN. Also, it was noticed that the sodium periodate concentration is a major parameter, since the process showed that there is an optimal $NaIO_4$ concentration. Furthermore, the process showed very promising results in bottled water (BW) and in the presence of 10 mg/L humic acid (HA).

The next steps include the investigation of reaction mechanism, as well as the identification of transformation products and the phytotoxicity assessment of the solar/$NaIO_4$/VEN system.

References

Ioannidi, A.A., Arvaniti, O.S., Panagopoulou, E.I., Kouvelis, K., Ramantani, T., Ladakis, D., Kostakis, M.G., Thomaidis, N.S., Mantzavinos, D., Frontistis, Z., 2026. Degradation of the antidepressant venlafaxine in aqueous media by tomato peel biochar-activated persulfate: Mechanisms, transformation products, and toxicity. J. Water Process Eng. 82, 109429.

Sukhatskiy, Yu., Shepida, M., Sozanskyi, M., Znak, Z., Gogate, P.R., 2023. Periodate-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. Sep. Purif. Technol. 304, 122305.

Zhang, X., Zhang, B., Shen, Y., Li, Z., Hou, Y., Liu, F., Tong, M., 2024. Simultaneous inactivation of Microcystis aeruginosa and degradation of microcystin-LR in water by activation of periodate with sunlight. Water Res. 260, 121948.

Synthesis and characterization of $AgFe_2O_4$/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic degradation of organic dyes

J. Sklavos[1], M.-A. Gatou[1] and E.A. Pavlatou[1]

[1]School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

Corresponding author email: mgatou2@mail.ntua.gr

keywords: *$AgFe_2O_4$/ZnO composite; photocatalytic activity; heterojunction; magnetic recovery; rhodamine B degradation.*

Introduction

The discharge of untreated dye-laden wastewater from industries poses significant environmental and health risks. Among various treatment methods, photocatalysis using n-type semiconductors like ZnO has emerged as a sustainable alternative due to its operational stability and light-driven activation. However, pure ZnO faces limitations, such as rapid electron-hole recombination. To address this, the synthesis of $AgFe_2O_4$/ZnO heterojunction nanocomposites is proposed to enhance charge separation and enable magnetic recovery of the catalyst. This study evaluates the efficiency of these composites in the degradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation.

Materials and methods

ZnO was synthesized via a precipitation method using zinc acetate and sodium hydroxide, followed by calcination at 500°C. The $AgFe_2O_4$ spinel ferrite was prepared through a solvothermal method. The final $AgFe_2O_4$/ZnO nanocomposite was obtained by a solvothermal-assisted precipitation process and calcined at 400°C. The materials were fully characterized using XRD, SEM-EDS, TEM, and VSM to investigate crystallinity, morphology and magnetic properties. Photocatalytic tests for rhodamine B degradation were conducted in a photoreactor using visible light irradiation, while the concentration changes were monitored via UV-Vis spectrophotometry.

Results and discussion

XRD analysis confirmed the formation of crystalline ZnO (hexagonal wurtzite) and $AgFe_2O_4$ (spinel) phases with crystallite sizes ranging from 7 to 10 nm. SEM and TEM images revealed a uniform distribution of nanoparticles with a porous structure, beneficial for catalytic applications. VSM analysis demonstrated that the composite retains sufficient magnetic behaviour for efficient separation from treated solutions. Photoluminescence (PL) spectra showed reduced emission intensity for the composite compared to pure ZnO, indicating suppressed electron-hole recombination due to the type-II heterojunction interface. Based on the experimental trends for organic pollutants, the $AgFe_2O_4$/ZnO nanocomposite is expected to outperform pure components in rhodamine B degradation, achieving high efficiency within 120 minutes of visible light irradiation.

Conclusions

The $AgFe_2O_4$/ZnO nanocomposite was successfully synthesized and proved to be an effective photocatalyst for dye degradation. The synergistic effect between the two phases enhances charge carrier separation, while the magnetic properties of the $AgFe_2O_4$ core facilitate easy catalyst recovery. The material exhibits high stability and reusability, maintaining significant performance over multiple cycles, making it a promising candidate for sustainable wastewater treatment applications.

Water Permeability and Ion-Selectivity Mechanisms in Glycine-Functionalized Graphene Oxide Membranes for Saline Reverse Osmosis: A Computational Study

K. Karatasos[1], G. S. Fanourgakis[2], I. Zuburtikudis[3] and Hadil Abu Khalifeh[3]

1.Chemical Engineering Dept., Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

2.Chemistry Department, University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

3.Chemical Engineering Department, Abu Dhabi University, P.O. Box 59911, Abu Dhabi, U.A.E

Corresponding author email: kkaratas@cheng.auth.gr

keywords: Non-Equilibrium Molecular Dynamics; Multilayered Membranes; Functionalized Graphene Oxide; Glycine; Reverse Osmosis.

Introduction

Recently, amino-acid-functionalized GO sheets have been used as building blocks for membranes with enhanced biocompatibility and strong potential for water separation and purification, and environmentally friendly synthesis routes for their fabrication have been reported. Glycine-modified GO membranes, in particular, have been studied for removing water pollutants, separating ions from saline solutions, and adsorbing heavy-metal ions. Glycine, an amino carboxylic acid, captures multivalent metal ions through chelate complexes formed by its amino-nitrogen and carboxylate-oxygen atoms acting as bidentate linkers. Adjusting the degree of GO functionalization and the pH of the aqueous environment also allows control over the overall charge of the GO flakes, offering a means to tune membrane water permeability and ion-selectivity performance.

In this context, the present work aims to provide detailed insight into the mechanisms governing water permeability and the selectivity of monovalent and divalent ions in seawater during reverse osmosis through multilayer glycine-functionalized GO membranes. Reverse osmosis is one of the most efficient methods for purifying brackish and seawater, especially where freshwater availability is limited. By examining static and dynamic interactions between water, ions, and the membranes, we clarify how the degree of functionalization and structural flexibility influence water transport and ion rejection under a wide range of applied pressure gradients. The lowest non-zero pressure difference examined, 10 MPa, lies within the range of real RO processes. To our knowledge, this is the first simulation study exploring the performance of such membranes in RO-based saline-water ion separation.

Materials and methods

Three types of GO flakes were used as building blocks for the layered membranes. The first type (non-functionalized, NF) contains hydroxyl and epoxide groups randomly distributed on both sides of the basal plane, along with peripheral carboxylate groups. The carbon-to-oxygen ratio is about 5:1, and the epoxy-to-hydroxyl ratio is 2:3, consistent with the Lerf–Klinowski model. Each NF flake carries a charge of −26|e| located on the peripheral carboxylate oxygens. The second type (peripherally functionalized, PF) differs from NF flakes in that one oxygen of each carboxylate group is replaced by a glycine anion, giving each flake a glycine content of 23 wt%. This modification can be achieved experimentally through nucleophilic substitution. PF flakes also carry a charge of −26|e|, now distributed over the peripheral glycinate groups.

The third type (fully functionalized, FF) is also peripherally modified with glycine anions, but additionally, several epoxide groups (five on each side, chosen symmetrically) are replaced by a hydroxyl group and a glycine anion, mimicking epoxide ring opening and amidation reactions. This results in a glycine content of 28 wt% per flake. All simulations were performed with the NAMD 2.14 package. A cutoff of 12Å was used for the Van der Waals and the short-range electrostatic interactions. Long-range electrostatic interactions were modeled using the Particle Mesh Ewald (PME) method. Each simulated system consisted of three parts: a) an aqueous saline feed solution of 0.5M in NaCl (in the form of Na+ and Cl- ions) and 0.056M in Mg2+ close to the average concentration of these ions in sea water. An extra amount of Cl- was also added to neutralize the magnesium ions, b) a hydrated membrane containing an appropriate number of sodium ions to preserve the electrical neutrality and c) a pure water reservoir acting as the permeate side of the system. The lateral dimensions of the 4-2-4 trilayer were moderately smaller than the corresponding dimensions of the simulation box, in order to preserve the nanochannels at the edges of the membrane that belong to successive periodic images. Graphene flakes were used at the sides of the feed and permeate reservoirs, acting as pressure applying pistons , simulations at 6 different pressure gradients (ΔP=PR-PL, see fig 3), namely ΔP=0MPa, ΔP=10MPa, ΔP=30MPa, ΔP=50MPa, ΔP=70MPa and ΔP=100MPa, were performed for each system.

Results and discussion

Across all models, water permeability remained nearly two orders of magnitude higher than in conventional nanofiltration and high-flux RO membranes. At a fixed functionalization level, greater membrane flexibility increased water permeability, while at constant flexibility, higher functionalization reduced it. The enhanced permeability in flexible membranes arose from additional nanochannels that facilitated faster water transport. In contrast, increased functionalization produced a denser hydrogen-bond network between water and the GO flakes, lowering permeability. All models showed complete rejection of Mg^{2+} ions due to their strong association with the negatively charged carboxylate groups. Na^{+} ions exhibited lower rejection because of their weaker interactions with carboxylate oxygens and, in functionalized systems, with glycinate nitrogens. Cl^{-} ions displayed very low permeability and approached full rejection at high pressure gradients, driven by electrostatic repulsion and accumulation near the membrane entrance. Those Cl^{-} ions that entered the membrane remained only briefly before returning to the feed side. Functionalization generally decreased monovalent-ion diffusivity and thus increased their rejection, consistent with the more restrictive hydrogen-bond network that also reduced water permeability. Conversely, higher membrane flexibility lowered monovalent-ion rejection, a behavior linked to the increased water permeability and the transport of ions in hydrated form. This was supported by the higher ion diffusivity observed in flexible-membrane models. Charge accumulation near the membrane entrance at high pressure gradients enhanced ion rejection in rigid membranes. In flexible membranes, however, their deformability introduced an opposing effect, producing a non-monotonic dependence of monovalent-ion rejection on pressure. Together, these mechanisms explain the observed ion-selectivity trends.

Conclusions

This work clarifies the mechanisms governing water permeability and ion selectivity in multilayer glycine-functionalized GO membranes, highlighting the roles of structural flexibility, functionalization, and membrane charge across a broad range of applied pressures.

Acknowledgements: This research is supported by ASPIRE, the technology program management pillar of Abu Dhabi's Advanced Technology Research Council (ATRC), via the ASPIRE "AARE (ASPIRE Awards for Research Excellence)" and through grant no. AARE20-246. This work was supported by a computational time grant by the Greek Research & Technology Network (GRNET) in the National HPC facility – ARIS – under project ID GOFILTRATION. Use of computational resources of the AUTh High Performance Computing (HPC) infrastructure of the Aristotle University of Thessaloniki is also acknowledged

References

K. Karatasos, G.S. Fanourgakis, I. Zuburtikudis, H.A. Khalifeh, Mechanisms determining water permeability and ion selectivity of multilayered glycine-functionalized graphene oxide membranes in saline water reverse osmosis processes: A computational investigation, J. Memb. Sci., 713 (2025) 123361

Remediation of groundwater from nitrates with iron sulfides

V. A. Ioannidis [1,2], A. D. Zentelis[1,2], C. A. Paraskeva[1,3] and G. N. Constantinides[1]

[1]Foundation for Research and Technology, Hellas, Institute of Chemical Engineering Sciences, FORTH/ICE-HT, GR-26504 Patras, Greece
[2]Department of Pharmacy, University of Patras, GR-26504 Patras, Greece
[3]Department of Chemical Engineering, University of Patras, GR-26504 Patras, Greece
Corresponding author email: ioannidis.v@ac.upatras.gr

keywords: denitrification; iron sulfides (FeS); nitrates (NO_3^-); wastewater; groundwater.

Introduction

Groundwater constitutes a vital freshwater source, supporting ecosystems and human activities, especially as drinking water and irrigation (Abascal et al., 2022). Nevertheless, water scarcity and quality deterioration have been observed due to number of reasons, including climate change, population growth and increased anthropogenic activity, i.e. agriculture, animal manure, industrial and urban wastewater (Choudray et al., 2022). Nitrates represent the most common pollutants of underground water bodies, and when found in high concentrations, they pose grave risks, from an ecological and clinical point of view, by causing eutrophication and disrupting aquatic ecosystems (Abascal et al., 2022). Regarding human health, nitrates can cause methemoglobinemia (blue baby syndrome), while nitrosamines, a product of nitrates, are responsible for numerous health disorders in both humans and animals (Choudray et al., 2022).

Various approaches for the remediation of nitrates from polluted water have been reported. Among these techniques, only biological methods, electrocoagulation, electrochemical and chemical reduction are capable of complete denitrification of wastewater, since they do not simply focus on separation and removal of nitrates, but on their conversion to nitrogen gas (N_2) or ammonium cations (NH_4^+) (Choudray et al., 2022). The sole or complementary use of the reductive iron sulfides, and particularly troilite (FeS), has emerged into a promising method for the denitrification of contaminated water (Hu et al., 2024). The present study focuses on the chemical reduction of nitrates by FeS simulating real world field conditions. The results aim to contribute to the current knowledge and provide insight for a better understanding of the remediation processes of contaminated groundwater, while also seek to develop solutions to improve existing techniques currently in use, and highlight the need for better management of the available aquifers, in order to build a more sustainable and environmentally conscious future.

Materials and methods

Chemicals and reagents: FeS (fused sticks) was purchased from ThermoFisher Scientific (Geel, Belgium), KNO_3 was purchased from Carlo Erba (Val de Reuil, France), NaOH (pearls) was purchased from Lach-Ner (Neratovice, Czach Republic), NH_4Cl and sodium nitroprusside (cryst. extra pure) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany), and sodium salicylate (99%) was purchased from ThermoFisher (Kandel, Germany). A common household bleach, without added fragrances or perfumes, was used as a HClO solution (4.8% w/w). Ultrapure water prepared using a Milli-Q water purification system was used for all the experiments. All reagents were analytical grade unless stated otherwise.

Batch experiments: For all the experiments, 200 mL of NO_3^--N solution (100 mg/L) were added in four different 500 mL double walled glass containers with hose connection to ensure stable temperature at 25°C via a water bath. In each container the appropriate amount of pulverized FeS was added representing three different mass ratios of FeS to NO_3^--N, ranging from 1000 – 4000, while one container served as control (no FeS added). The beakers were placed on a Jar Test apparatus under stirring for 5 days and covered throughout the experiment to prevent solvent loss.

Chemical analysis: Samples were collected in different time intervals, up to 120h, and filtered through 0.22 μm hydrophilic PVDF syringe filters. The concentration of NO_3^--N and NH_4^+-N was measured using a spectrophotometer (Shimadzu UV-1601) following the 4500- NO_3^--B method (APHA, 1998) and the modified salicylate method (Verdouw et al., 1978), respectively.

Results and discussion

As shown in Figure 1, the reduction efficiency of NO_3^- by FeS was heavily favored by increasing the FeS/N mass ratio from 1000 to 4000, reaching 86.4%. When the mass ratio was 4000, in total 0.22 mg of NO_3^--N were removed per g of FeS. The formation of NH_4^+, the final product in the reduction chain of nitrates, does not account for the total amount of NO_3^- reducted, since the produced N_2 gas during the reaction was not contained in the solution. In the control sample, negligible variations in the concentration of NO_3^-N were observed; thus, it is considered that no side reactions occurred during the experiment. It is quite interesting that when the FeS/N mass ratio was low (1000 – 2000), after 72 h, the concentration of NO_3^--N slightly increased. This could be attributed to the slow desorption of NO_3^- from the porous iron sulfides. During the experiments, temperature was kept constant at 25°C, while pH and atmospheric O_2 were not controlled in order to simulate ambient conditions, although they do not favor the chemical reduction of NO_3^- by FeS.

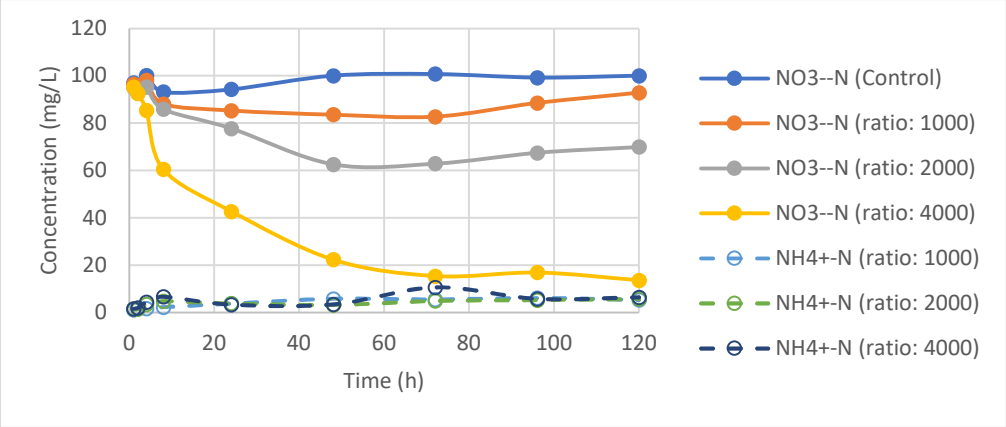


Figure 1. Reduction of NO_3^- by FeS in different mass ratios. Variation of NO_3^--N and NH_4^+-N concentration in water during continuous operation.

Conclusions

Different FeS/N mass ratios for the reduction of nitrates in water were studied under ambient conditions. The chemodenitrification of water by iron sulfides, was slow but efficient process when higher FeS/N mass ratios were used, even though the experimental conditions were not favourable for the chemical reduction of NO_3^-. The results from this study will be utilized for the denitrification of water in a column, to evaluate the efficiency of the chemical process simulating field conditions.

Acknowledgements: This study is supported by the “Interreg Euro-Med 2021-2027” project CLEPSYDRA: “Groundwater monitoring and Decision Support System development to optimise decision making in sensitive and water-scarce agricultural environments in the Mediterranean context”, project ID: Euro-MED0200626.

References

Abascal, E., Gómez-Coma, L., Ortiz, I., & Ortiz, A. (2022). Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies. Science of the total environment, 810, 152233.

APHA, AWWA, WPCF.1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edn. Washington, DC.

Choudhary, M., Muduli, M., & Ray, S. (2022). A comprehensive review on nitrate pollution and its remediation: Conventional and recent approaches. Sustainable Water Resources Management, 8(4), 113.

Hu, H., Bai, Y., Zhou, C. W., Jia, W., Lens, P. N., Hu, Z., Caffrey, D., & Zhan, X. (2024). Nitrate chemodenitrification by iron sulfides to ammonium under mild conditions and transformation mechanism. Environmental Science & Technology, 58(22), 9804-9814.

Verdouw, H., van Echteld, C.J.A., Dekkers, E.M.J. (1978). Ammonia determination based on indophenol formation with sodium salicylate. Water Research 12:399–402.

Hydrochemical Assessment and Spatiotemporal Variability of Groundwater Quality in the Ptolemaida Basin (Western Macedonia, Greece) during 2018–2023

A. Stogianni, V. Evangelopoulos, A. Stimoniaris, V. Karayannis* and C. Tsanaktsidis

MSc Energy Investments and Environment, Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

*Corresponding author email: vkarayannis@uowm.gr

***keywords**: groundwater quality; hydrochemistry; aquifer monitoring; lignite mining; Ptolemaida basin.*

Introduction

Groundwater constitutes a vital natural resource for drinking water supply, irrigation and industrial use. Its chemical composition is controlled by both geological conditions and anthropogenic pressures. In regions characterized by extensive mining activity, groundwater systems may be significantly influenced by large-scale pumping, hydrogeological alterations and potential contamination processes.

The Ptolemaida Basin in Western Macedonia, Greece represents one of the largest lignite mining districts in Europe. Decades of open-pit lignite extraction have substantially modified the regional hydrological regime, as continuous groundwater abstraction is required to maintain safe mining operations.

The aim of this study was to evaluate groundwater quality in the Ptolemaida Basin during the period 2018–2023 using physicochemical data from monitoring boreholes across the mining area. The findings of this study are particularly relevant for groundwater management in regions undergoing energy transition and progressive lignite phase-out.

Materials and Methods

Groundwater samples were collected from sixteen monitoring boreholes distributed across the Ptolemaida Basin. Sampling campaigns were carried out during the period 2018–2023 in order to investigate spatial and temporal variations in groundwater quality.

Prior to sampling, boreholes were purged to ensure representative aquifer water. Samples were collected in polyethylene containers and analyzed for physicochemical parameters including temperature, electrical conductivity, pH, alkalinity, hardness and major ions (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, SO_4^{2-}, Cl^{-} and NO_3^{-}). Hydrochemical interpretation was performed using comparative analysis of monitoring data and evaluation of seasonal trends.

Results and Discussion

The hydrochemical analysis indicates that groundwater chemistry in the basin is mainly controlled by water–rock interaction within sedimentary formations. Electrical conductivity values indicate moderate mineralization, while pH values remain within slightly alkaline conditions.

Spatial variability among boreholes reflects differences in geological formations and groundwater flow patterns.

Indicative variation diagrams are presented in Figs. 1 and 2. Yearly and seasonal fluctuations were observed e.g. in electrical conductivity and nitrate concentrations, which may be associated with recharge conditions and agricultural activities in the surrounding area. Mining-related groundwater abstraction also affects local hydrogeological conditions and may contribute to hydrochemical variability within the aquifer system.

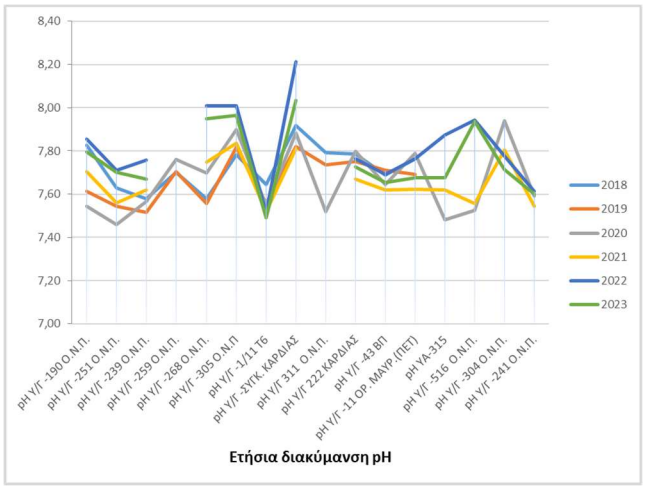


Figure 1. *Yearly variation of pH.*

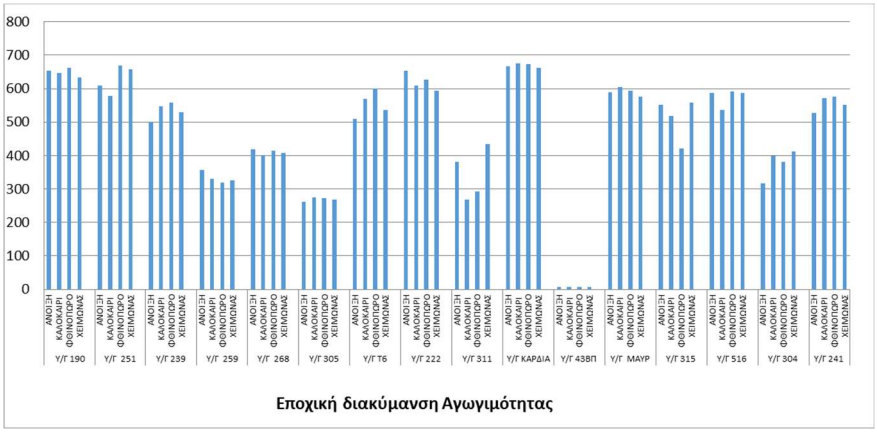


Figure 2. *Seasonal variation of electrical conductivity.*

Conclusions

Groundwater quality in the Ptolemaida Basin is primarily influenced by geological conditions and water–rock interactions, while anthropogenic activities such as mining and agriculture contribute to local variability.

Although most physicochemical parameters remain within acceptable ranges, the observed spatial and seasonal variations highlight the importance of continuous groundwater monitoring in mining regions.

The results support sustainable groundwater management strategies during the ongoing energy transition in Western Macedonia and relevant policies and measures are suggested.

Conclusions

The present work was supported by the MSc Energy Investments and Environment, Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece.

References

Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979. Groundwater. Prentice Hall.

Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel, D., 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. McGraw-Hill.

Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. Geochemistry, Groundwater and Pollution. CRC Press.

Bartzas, G., Zaharaki, D., Doula, M., Komnitsas, K., 2017. Evaluation of groundwater vulnerability in a Greek Island using GIS-based models. Desalination and Water Treatment, 67, 61–73.

Diamantopoulou, E., Pavlides, A., Steiakakis, E., Varouchakis, E.A., 2024. Geostatistical Analysis of Groundwater Data in a Mining Area in Greece. Hydrology, 11(7), 102.

Application of electrocoagulation-electroflotation for the treatment of Maritime waste

M. Mageiras[1], C.V. Lazaratou[1] and D. Vayenas[1,2]

[1]Department of Chemical Engineering, School of Engineering, University of Patras, Patras, Greece

[2]Foundation for Research and Technology Hellas, Institute of Chemical Engineering Sciences, FORTH/ICE-HT, Patras, Greece

Corresponding author email: c.lazaratou@ac.upatras.gr

keywords: *electrocoagulation; electroflotation; oily bilge water; lubricants; fuel residues; oil–water emulsions*

Introduction

Industrial and maritime activities generate wastewater streams containing suspended solids, high organic load, and in some cases, trace metals. In ship engine-room operations, oily bilge water can form chemically complex mixtures of seawater, lubricants, fuel residues, detergents, and fine particulates, often stabilised as emulsions that resist conventional separation. Such stable oil–water emulsions are a key reason why oily wastewaters remain challenging to treat and why treatment performance is strongly dependent on matrix characteristics[1].

Electrocoagulation–electroflotation (EC–EF) combines in situ coagulant generation with bubble-assisted separation in a single unit: a sacrificial anode releases metal ions that hydrolyze into hydroxide species, while the cathode produces hydrogen microbubbles that promote flotation [2]. Process efficiency depends on floc formation and growth, which are controlled by operating conditions and the underlying physicochemical pathways [3].

Previous studies have demonstrated that electrocoagulation can achieve substantial removal of heavy metals from challenging maritime streams such as bilge water under suitable conditions, highlighting the potential co-benefits beyond bulk COD/TSS reduction. At the same time, the presence of stable emulsions and surface-active compounds can limit performance if destabilisation is not achieved effectively, reinforcing the importance of pH and operating-window selection[1].

The present study therefore aims to evaluate EC–EF performance on multiple real matrices, quantify key water quality indicators (COD, TSS, and metals where measurable), and examine the role of pH control and reactor configuration (batch versus CSTR) in treatment response.

Materials and methods

Experiments were conducted on multiple real wastewater matrices (industrial samples S1–S10 and maritime streams), which exhibited different initial COD (initial COD: 977–45,000 mg/L) and TSS levels (initial TSS: 0.93–54.05 mg/mL). A laboratory-scale EC reactor with sacrificial metal electrodes and a regulated DC power supply was operated under galvanostatic control. Batch tests treated ~500 mL per run under magnetic stirring; the applied current was 0.5 A and, where required by current density constraints, reduced to 0.35 A to remain below 5 $mA \cdot cm^{-2}$, with screening durations up to 40 min. To assess pH effects, the main case-study sample was tested at controlled initial pH values (pH 7, 6, 5, and 4). Continuous experiments were also performed in a CSTR configuration (working volume 1 L, inlet flow rate ~200 $mL \cdot min^{-1}$) to evaluate time-dependent stability under sustained operation. COD was measured by dichromate digestion followed by photometric reading, TSS by vacuum filtration and gravimetric

determination, and heavy metals (Pb, Zn, and Cu) by ICP-MS where concentrations were above quantification limits.

Results and discussion

At all the examined maritime wastewater samples set, EC–EF presented high efficiencies concerning the separation behavior and substantial suspended solids capture, consistent with the formation of hydroxide flocs and bubble-assisted flotation. The COD reduction varied between samples, depending on the initial COD concentration and consistency, indicating strong matrix dependence. The most efficient EC-EF treatment was achieved at the examined samples with the highest initial COD, heavy metals and TSS concentration, achieving removal rates ranging from 62-85%, 80-95%, and 75-95% respectively. The pH adjustment mainly improved separation and floc formation, enhancing the TSS removal up to 20% (95% from 72%), while the COD decrease did not change to the same extent and tended to remain at the same range with the initial treatment stage. This behavior is consistent with the literature, where pH controls hydroxide speciation and dispersion stability, which in turn determine the "quality" of coagulation and the ease of solid–liquid separation[4]. Specifically, shifting the initial conditions toward more acidic values promoted stronger aggregation and more efficient deposition of the suspended solids. Under continuous operation (CSTR, pH ≈ 6.93), COD removal remained stable at approximately 47% from the first 5 min of operation. These outcomes illustrate that EC–EF can rapidly remove the separable fraction of the oxidizable load, while further improvement may plateau when the remaining COD is dominated by soluble organics [5].

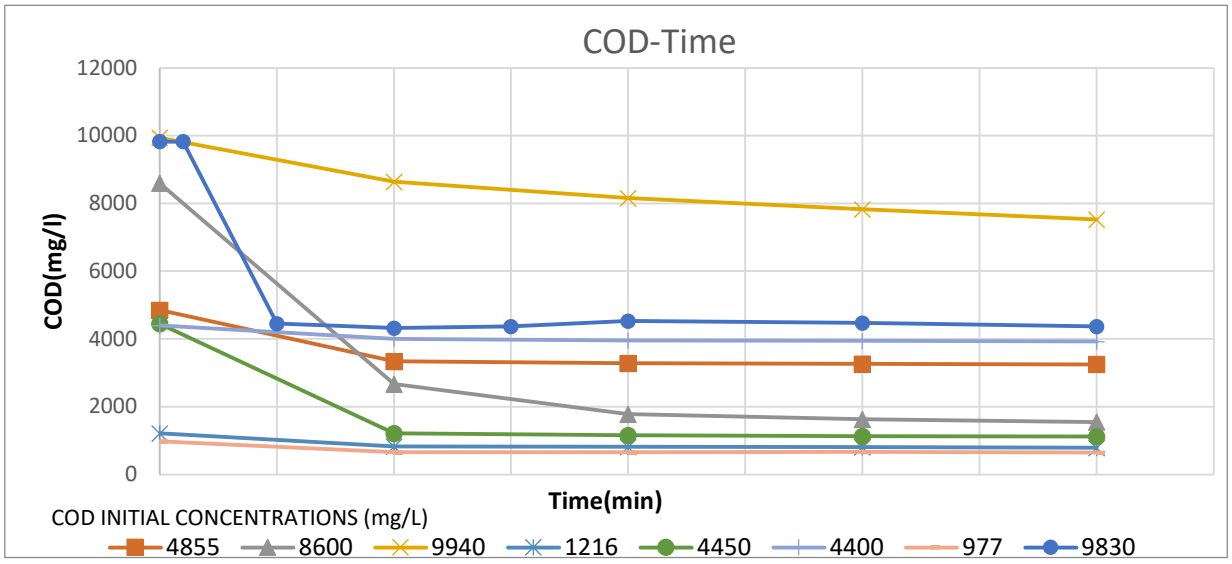


***Figure 26** : COD removal of the examined samples with different initial COD concentrations.*

Conclusions

EC–EF demonstrated strong capability for improving clarification and reducing suspended solids across multiple real wastewater matrices. COD reduction was achieved but varied depending on matrix composition and the fractionation of the organic load. pH control and operating configuration influenced separation behaviour and stability, indicating that practical implementation should adopt a characterisation-driven strategy. Where metals were present above quantification limits, EC–EF showed measurable metal reduction potential. Further work at pilot scale is recommended to refine operating windows, quantify long-run stability, and assess feasibility under industrial conditions.

References

[1] El-Etriby, H. K., Radwan, K. H., & Taha, K., 2017. Electrocoagulation for oil and grease wastewater: Free floating oil can be readily removed by mechanical separation whilst unstable and stable oil–water emulsions must be mechanically or chemically broken and detached gravitationally. *Engin. Res. J.*, 40(3), 200–211.

[2] Kyzas, G. Z., & Matis, K. A., 2016. Electroflotation process: Principles and applications. *J. Mol. Liq.*, 220, 657–664.

[3] Agarwal, S., Yadav, P., & Suresh, S., 2024. Flocs creation during electrocoagulation: Mechanisms and influencing factors. *J. Environ. Chem. Eng.*, 12(4), 110–126.

[4] Andrade, L. S., Tasso, T. T., Ruotolo, L. A. M., & Rocha-Filho, R. C., 2009. Heavy metal removal from bilge water by electrocoagulation treatment. *J. Hazard. Mater. 171*(1–3), 1132–1140.

[5] Kyzas, G. Z., & Matis, K. A., 2021. From micro to nano: Advances in electrocoagulation and electroflotation. *Sep. Purif. Technol.*, 258, 118–137.

Agro-industrial wastewater treatment in pilot-scale attached growth systems using mixed microbial consortia for lipid production

V. Patrinou[1], G. Aggelis[2], D.V. Vayenas[3], G. Antonopoulou[1] and A.G. Tekerlekopoulou[1]

[1]Department of Sustainable Agriculture/School of Agricultural Sciences, University of Patras, 30100 Agrinio, Greece

[2]Department of Biology/School of Natural Sciences, 26500 Patras, Greece

[3]Department of Chemical Engineering /School of Engineering, University of Patras, 26500 Patras, Greece

Corresponding author email: patrinou.v@upatras.gr

ABSTRACT

In this research work, highly polluted wastewaters (poultry wastewaters- PWW, dairy wastewaters-DWW and discarded fruit juices- FJWW) generated in large quantities by the agro-industry were treated using cyanobacteria-based microbial consortia in pilot-scale attached growth systems. Compared to the chemical medium (CM), the studied wastewaters significantly improved the total biomass productivity which ranged from 227.0 up to 412.7 mg $L^{-1}d^{-1}$. In addition, high pollutant removal rates were observed for all wastewaters tested (d-COD: 80.0-99.8%, TN: 68.5-98.2%, PO_4^{3-}-P: 81.0-93.4%). However, pollutant removal was almost complete in DWW and FJWW, which also showed the highest biomass production. The same trend was observed for lipid production. Specifically, the biomass accumulated higher lipid contents, especially in the DWW and FJWW (14.0-17.1% d.w.) compared to the CM (13.7% d.w.). It was observed that the additional microbial load of the unsterilized wastewaters established a dynamic mixotrophic culture that positively affected growth and lipid production. Lipid analysis showed that the produced microbial biomass from the wastewaters contained mainly unsaturated and monounsaturated fatty acids (70.1-89.2% of the total fatty acids). Based on the quantity and quality of the fatty acids, the obtained lipids can be used for biodiesel production. Finally, the FJWW appeared to be the most promising growth substrate for biofuel production in a potential full-scale unit among all the wastewaters tested.

Keywords: cyanobacteria-based consortia; pilot scale attached growth systems; poultry wastewaters; dairy wastewaters; discarded fruit juices.

1.INTRODUCTION

The poultry industry generates large amounts of manure rich in organic and inorganic nutrients. Traditionally, poultry manure is applied to the soil as an organic fertilizer. However, over-accumulation of salts and minerals or even nutrient run-off into surface waters could cause severe environmental problems. Dairy wastewater (DWW) is also a major pollutant, containing high concentrations of protein, total nitrogen (TN), phosphorous, dissolved chemical oxygen demand (d-COD), suspended solids and various other nutrients. Regarding fruit juices, their production reaches 230 million liters annually. They are characterized by very high moisture, high organic load (such as glucose, fructose, sucrose), proteins, vitamins, minerals and phenolic compounds. Therefore, discarded fruit juices (due to expiration or transport failures) generate large volumes of highly polluted wastewater (WW). Microalgae/cyanobacteria have been proposed as an effective biological wastewater treatment method, while simultaneously the microbial biomass accumulates valuable compounds (i.e. lipids). Due to their composition, WW can sustain microalgal growth by producing abundant biomass without the need for nutrient supplements, reducing also the cultivation costs.

The aim of this work was to evaluate the feasibility of using some of the most abundant agro-industrial WW as low-cost growth substrates for the cultivation of a cyanobacterial-based microbial consortia in pilot-scale photobioreactors. In addition, the research focused on attached growth systems, aiming to further reduce harvesting costs in a potential full-scale application. Pollutant removal rates, biomass and lipid

production, and the profile of the fatty acids produced from the WW were recorded and compared with a standard chemical medium (CM).

2.MATERIALS AND METHODS

2.1 Agro-industrial effluents

Poultry wastewaters (PWW) were produced from manure collected from local farms in Western Greece, following sun-drying (48 h), wet milling (15% w/v), and filtration through a tulle net. DWW were collected after the production of cottage cheese (second cheese way) from a dairy in Western Greece. For fruit juice wastewaters (FJWW), two different commercial flavors/types of out-of-date juices (natural orange juice and 9 fruits juice) were studied as a mixture (50-50% v/v), as they presented similar concentrations of organic load. Finally, the CM was prepared according to the composition described by Patrinou et al. (2020).

2.2. Culture conditions and experimental set-up

The employed phototrophic microbial culture consisted of the filamentous cyanobacterium *Leptolyngbya* sp. (95% abundance), while the rest of the biomass consisted of the coccoid microalga *Choricystis* sp. The cyanobacteria-based culture was inoculated into the unsterilized WW establishing a microalgal/cyanobacterial-bacterial mixotrophic consortia. Regarding the pilot-scale experiments, they took place in a 9L vertically-oriented tubular photobioreactor constructed from Plexiglas which operated under the following conditions: continuous illumination of 200 μmol m^{-2} s^{-1}, recirculation rate of 1000 mL min^{-1}, T = 26 ± 2°C and pH 8 ± 1. As support materials 55 cubic plastic biofilm carrier (Type BWT-X, protected surface 650 m^2/m^3) and 54 plastic air tubes (Rislan PA11) were fixed successively in a fishing line (Figure 1). In total, six support material lines were placed inside the photobioreactor.

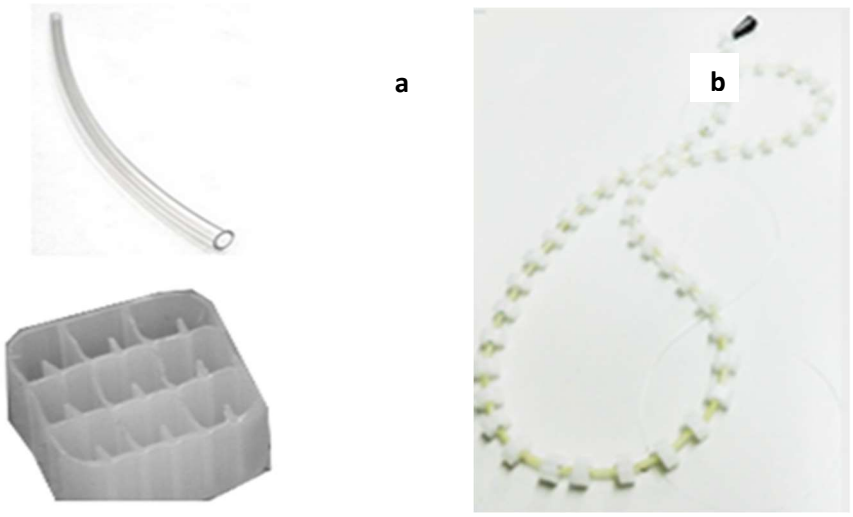


Figure 1. *Support materials used: a) individual materials and b) fixed on the fishing line.*

2.3 Analytical methods

Samples of 150 mL were collected to determine suspended biomass and pollutant reduction rates. The attached biomass was harvested by scrapping one material line. Total biomass was estimated as the sum of suspended and attached biomass. Biomass concentration was determined gravimetrically according to APHA (1998), while biomass yields (biomass productivity and specific growth rate) according to Patrinou et al., (2020). Pollutant concentrations were determined using APHA (2005). Finally, lipids were extracted following Folch's method (1957) and analyzed in fatty acid methyl esters using AFNOR (1984).

3 RESULTS AND DISSCUSION

Based on existing reports, *Leptolyngbya* sp. can achieve significant biomass, lipid and pollutant removal yields in attached growth systems compared to suspended (Patrinou et al., 2020). Considering the filamentous morphology of the strain, which favors biofilm formation, only the attached growth systems were employed for the treatment of the PWW, DWW and FJWW. The initial biomass and pollutant concentrations of all growth substrates are presented in Table 1. It should be noted that all tested WW had a similar C:N ratio (≈40), while CM had a similar N:P ratio (≈2) with the PWW and the DWW. Additionally, a consistent inoculum from the phototrophic culture (98.0 ± 16.0 mg L^{-1}) was added to the WW, while the observed differences in the initial biomass concentrations were due to the presence of the indigenous microbial load.

Table 1. *Initial pollutant and biomass concentrations in the different WW and in the CM.*

Growth substrates	**Initial Concentrations (mg L^{-1})**			
	d-COD	**TN**	**PO_4^{3-}-P**	**Biomass**
CM	-	75.85 ± 0.0	40.0 ± 2.0	98.0 ± 16.0
PWW	3229.3 ± 197.0	82.4 ± 1.1	53.6 ± 7.1	446.3 ± 36.0
DWW	2315.0 ± 32.2	53.3 ± 1.1	18.4 ± 0.4	280.0 ±14.0
FJWW	2795.1 ± 65.9	65.0 ± 2.7	11.99 ± 0.7	284.0 ± 14.4

In WW substrates, biomass production presented a significant 2-4 fold increase compared to CM (Figure 2, Table 2), which was attributed to the participation of the indigenous microbial load (mainly heterotrophic bacteria) of each wastewater in the microbial population. It seems that the phototrophic cyanobacterial biomass together with the heterotrophic bacteria established a dynamic mixotrophic culture proving their synergistic interactions. According to the literature, microalgae/cyanobacteria and bacteria consortia are more effective treatment systems than monocultures (Ardelean et al., 2023, Patrinou et al., 2020). Specifically, through their oxidative capacity, bacteria are able to degrade complex organic molecules into simpler forms that can be more readily assimilated by microalgae. This metabolic interaction enhances the efficiency of wastewater treatment, while simultaneously promoting increased biomass and metabolic compound production (Tsolcha et al., 2018).

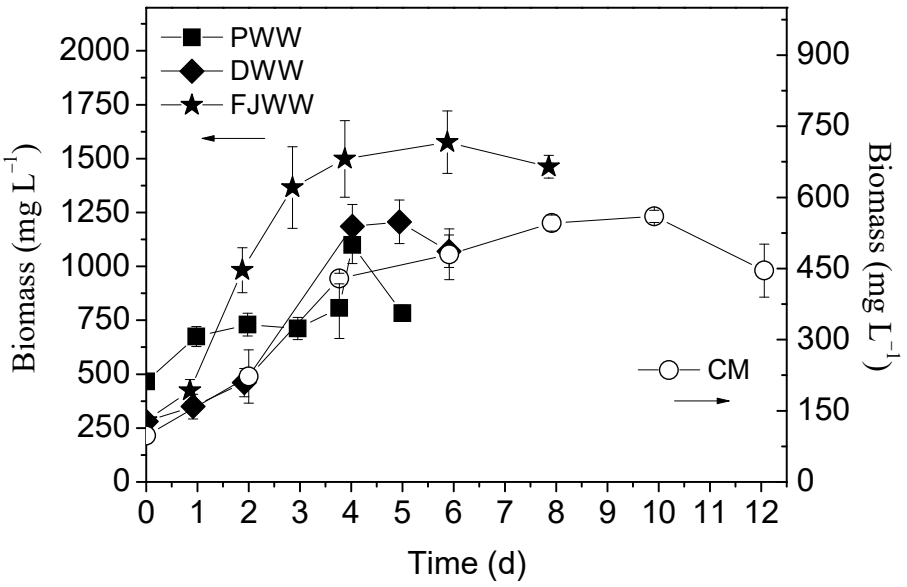


Figure 2. *Biomass production in the different WW and in the CM.*

The mixotrophic culture was also able to efficiently biodegrade the pollutant load of the WW (d-COD: 80.0-99.8%, TN: 68.5-98.2%, PO_4^{3-}-P: 81.0-93.4%) and especially in the DWW and FJWW (Table 2). Compared to CM, higher lipid contents were found in DWW and FJWW (14.0-17.1% d.w.). This may also be due to the lower turbidity of these WW (compared to PWW, which was the darkest colored), which favors phototrophic lipid accumulation, and also due to their chemical composition. Specifically, DWW and FJWW were rich in vitamins and proteins which may have acted as growth promoters assisting the efficiency of the bioprocess.

Fatty acid analysis of the produced microbial lipids was performed during the exponential and early stationary growth phase (Figure 3). Triacylglycerols rich in saturated and monounsaturated fatty acids are generally considered more appropriate for biodiesel production from microalgae (Patrinou et al., 2020). In this context, lipid profiling revealed that the biomass produced in the different WW effluents consisted predominantly of saturated and monounsaturated fatty acids, accounting for 70.1–89.2% of the total fatty acids, indicating good biodiesel potential. Among the tested substrates, FJWW yielded the most favorable fatty acid composition and therefore appeared to be the most promising feedstock for biodiesel production.

Table 2. Biomass productivities, specific growth rates and pollutant removal rates achieved in the different WW and in the CM.

Growth substrates	% Removal rates			Total biomass productivity (mg L^{-1} d^{-1})	Attached biomass productivity (g m^{-2} d^{-1})	Maximum specific growth rate (d^{-1})	% Total lipid content
	d-COD	TN	PO_4^{3-}-P				
CM	-	67.0 ± 0.2	87.6 ± 1.1	112.0 ± 21.9	0.5 ± 0.1	0.201±0.03	13.7 ± 0.2
PWW	80.0 ± 11	68.5 ± 0.6	81.0 ± 3.8	227.0 ± 25.1	1.5 ± 0.2	0.653 ± 0.04	13.0 ± 1.8
DWW	99.9 ±0.1	96.5 ± 0.1	93.4 ± 1.3	346.7 ± 23.0	3.1 ± 0.3	0.677 ± 0.02	14.0 ±0.7
FJ WW	95.9 ±0.7	98.2 ± 2.5	87.8 ± 0.1	412.7 ± 26.5	3.2 ± 0.4	0.822 ± 0.1	17.1± 0.4

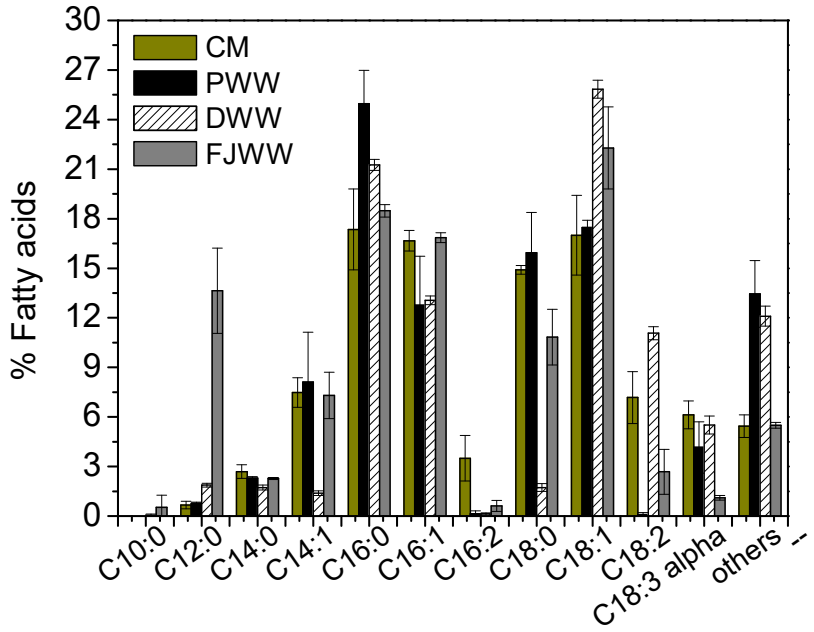


Figure 3. *Fatty acid profiles of the produced microbial lipids under the different growth conditions.*

4 CONCLUSIONS

The present study demonstrated that the proposed pilot-scale attached growth photobioreactors inoculated with cyanobacteria-based microbial consortia can effectively treat highly polluted agro-industrial wastewaters and simultaneously produce microbial lipids for biofuel production. Among the tested WW, FJWW showed the most advantageous overall performance, combining high pollutant removal, elevated biomass productivity and adequate fatty acid profile, thus emerging as the most promising candidate for biodiesel production. In conclusion, the technological advantages of implementing microalgae/cyanobacteria-bacteria consortia are further extended to the establishment of self-sustaining systems without additional oxygen requirements, and thus greatly reducing aeration costs. Moreover, their symbiotic association even in suspended cultivation systems, promotes biofloc formation, thereby enhancing biomass sedimentation and enabling more efficient large-scale harvesting.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This research received no funding.

REFERENCES

AFNOR, 1984. Collection of French Standards for Fats, Oleaginous Grains and Derived Products, 3rd ed.; French Association for Standardization, Paris (AFNOR): Paris, France, p. 95.

APHA, 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.; American Public Health Association, Washington, DC, USA.

APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed.; American Public Health Association: Washington, DC, USA.

Folch, J., Lees, M., Sloane-Stanley, G., 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.,* 226, 497-509.

Patrinou, V., Tsolcha, O.N., Tatoulis, T.I., Stefanidou, N., Dourou, M., Moustaka- Gouni, M., Aggelis, G., Tekerlekopoulou, A.G., 2020. Biotreatment of poultry waste coupled with biodiesel production using suspended and attached growth microalgal based systems. *Sustainability*., 12, 2–29.

Ardelean (Zamfirescu), A.V., Moisescu, C. and Cornea, C.P., 2023. Wastewater treatment using mixed consortia of microalgae and cyanobacteria, 6th International Hybrid Conference Water Resources and Wetlands, 13–17 September, Tulcea, Romania.

Tsolcha, O.N., Tekerlekopoulou, A.G., Akratos, C.S., Aggelis, G., Genitsaris, S., Moustaka-Gouni, M. and Vayenas, D.V., 2018. Agroindustrial wastewater treatment with simultaneous biodiesel production in attached growth systems using a mixed microbial culture, *Water.*, 10, 1693.

Microplastics weathering promotes solar-driven photodegradation of nicotine in water

I. Kandylioti[1], P. Bonechi[2], A. Cincinelli[2] and E. Psillakis[1]

[1]Laboratory of Aquatic Chemistry, School of Chemical & Environmental Engineering, Technical University of Crete, 73100 Chania, Crete, Greece

[2]Department of Chemistry "Ugo Schiff", University of Florence, Via della Lastruccia 3,

50019 Sesto Fiorentino, Italy

Corresponding author email: epsillakis@tuc.gr

keywords: *Aged Plastic pellets; Carbonyl index; Nicotine indirect photolysis; Photodegradation; Linear positive correlation.*

Introduction

Plastic waste represents one of the most challenging environmental problems, as production and consumption rates exceed the capacity for recycling, reuse or proper disposal, resulting in large quantities of plastic debris entering the environment. Once released, large pieces of discarded plastic undergo both biotic (microbial activity) and abiotic stress, with photo-oxidation being one of the dominant mechanisms driving polymers weathering in water (Gewert et al. 2015). This process progressively contributes to plastics fragmentation into smaller particles and alters their surface properties, inducing the production of Reactive Oxygen Species (ROS), which can initiate photocatalytic reactions to degrade present organic compounds in water, such as nicotine (Kandylioti et al. 2024, Bonechi et al., 2026).

Nicotine (NIC), although naturally occurring in tobacco plants, is highly toxic and is classified as an important emerging pollutant. The extensive consumption of tobacco products has resulted the introduction of NIC in water streams through tobacco-processing industrial waste, human excretions and leaching from improperly discarded cigarette butts (Alberti et al. 2021), which represent the most abundant litter form in urban areas and coasts worldwide.

Considering that NIC and microplastics (MPs) are two widespread forms of pollution and acknowledging the potential of aged MPs to act as photosensitizers and accelerate the photodegradation rate of coexisting organic pollutants, the investigation of the conditions under which they may interact is of great interest.

Materials and methods

Three widely used polymers, polystyrene (PS), polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) in the form of pristine pellets were subjected to UV-C irradiation, to accelerate aging under laboratory conditions, for up to 4 days for PS and 21 days for PP and LDPE, in two different media, air and water. All MPs surfaces were characterized using Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy and the Carbonyl Index (CI) was calculated from the obtained spectra, as a typical indicator of polymers oxidation degree and weathering.

For the experimental part, the photodegradation of 10 mL NIC (10 mg L^{-1}) was monitored in the presence of each weathered pellet type (50 g L^{-1}) for 6 h under simulated sunlight in a tightly sealed quartz vial placed on a stirrer plate set at 750 rpm. All photolysis experiments were carried out in a solar simulator (Atlas CPS+) equipped with a 1500 W Xenon lamp (emittance 290-800 nm; intensity 650 W m^{-2}). At predetermined exposure times, 50 µL of the irradiated NIC samples were removed and analyzed with Liquid Chromatography coupled with Mass Spectrometry (LC-MS).

Results and discussion

Pellet weathering rates under UV-C radiation followed the order: PS (4 days) > PP (21 days) > LDPE (21 days), with aging proceeding approximately twice as fast in air, compared to water, due to lower light reflection

and scattering. This resulted in MPs with a wide range of CI values (**Table 1**), to test their impact in subsequent experiments on NIC photodegradation.

Table 1. *Carbonyl Index (CI) values of PS, PP and LDPE pellets*

	pristine	Water-weathered	Air-weathered
PS (4 days)	0.05 ± 0.01	0.43 ± 0.04	0.85 ± 0.06
PP (21 days)	0.05 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.30 ± 0.01
LDPE (21 days)	0.03 ± 0.00	0.06 ± 0.02	0.12 ± 0.03

Control experiments, in which NIC solutions were exposed to simulated sunlight radiation for 6 h, showed no substantial changes in NIC concentrations, confirming that NIC is not susceptible to indirect photolysis alone. Pristine MPs had also no effect on NIC's degradation inside the solar simulator, whereas in the presence of aged MPs, the phototransformation of 10 mg L^{-1} nicotine in ultrapure water was significantly increased. Among the examined parameters, solution pH was the most influential factor, with faster kinetics recorded at pH=11, where the unprotonated form of NIC (pKa_1=3.4 and pKa_2=8.1) is dominant. To ensure that the recorded changes in NIC concentration were due to the action of photons alone, each set of experiments was also replicated under dark conditions to exclude the presence of other mechanisms.

After 6 h of simulated solar irradiation under alkaline conditions, the removal of 10 mg L^{-1} NIC in the presence of 50 g L^{-1} MPs with different aging degrees (CI), the recorded apparent pseudo-first-order rate constants, k, were 0.025 ± 0.015 h^{-1} (air-weathered LDPE), 0.036 ± 0.002 h^{-1} (water-weathered PP), 0.079 ± 0.029 h^{-1} (air-weathered PP), 0.216 ± 0.014 h^{-1} (water-weathered PS) and 0.346 ± 0.016 h^{-1} (air-weathered PS), corresponding to 15 %, 22 %, 40 %, 72 % and 80 % NIC removal, respectively. It is noted that water-aged LDPE pellets were not tested, as their CI after 21 days was nearly the same to that of their pristine state.

Since NIC removal enhanced as the aging degree of MPs increased, the apparent NIC photodegradation rate constants (k_{NIC}) were plotted against pellets CI. A strong positive linear correlation (R^2 = 0.956) was observed, indicating that photodegradation is primarily governed by the degree of MPs aging rather than the polymer type. This relationship was further confirmed using naturally weathered PS (CI= 0.17 ± 0.03) and PP (CI= 0.26 ± 0.09) plastic items collected from local beaches, which resulted in 31 % (k = 0.064 ± 0.002 h^{-1}) and 48 % (k = 0.107 ± 0.003 h^{-1}) NIC removal, supporting the environmental relevance of the study.

Conclusions

These findings demonstrate that weathered MPs can influence the environmental fate of organic contaminants by enhancing indirect photochemical processes in aquatic systems, while also highlight the potential of using plastic waste as a photosensitizing material for solar-driven water decontamination, aligning with the principles of circular economy.

Acknowledgements: The authors wish to thank the A.C. Laskaridis Charitable Foundation for the PhD scholarship. They also extend their gratitude to Plastika Kritis for kindly providing the pristine pellet samples.

References

Gewert, B., Plassmann, M.M., Macleod, M., 2015. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ Sci Process Impacts,* 17, 1513–1521.

Kandylioti, I., Vione, D., Minella, M., Naka, A., Psillakis, E., 2024. Solar light photodegradation of nicotine in the presence of aged polystyrene microplastics. *Sci. Total Environ.*, 919, 170500.

Bonechi, P., Kandylioti, I., Cincinelli, A., Ionescu, I.A., Psillakis, E., 2026. Linear relationship between carbonyl index of weathered microplastics with a C – C backbone and solar light photodegradation kinetics of nicotine. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 470, 116609.

Alberti, S., Sotiropoulou, M., Fernández, E., Solomou, N., Ferretti, M., Psillakis, E., 2021. UV-254 degradation of nicotine in natural waters and leachates produced from cigarette butts and heat-not-burn tobacco products. *Environmental Research*, 194, 110695.

Microplastics weathering promotes solar-driven photodegradation of nicotine in water

I. Kandylioti[1], P. Bonechi[2], A. Cincinelli[2] and E. Psillakis[1]

[1]Laboratory of Aquatic Chemistry, School of Chemical & Environmental Engineering, Technical University of Crete, 73100 Chania, Crete, Greece

[2]Department of Chemistry "Ugo Schiff", University of Florence, Via della Lastruccia 3,

50019 Sesto Fiorentino, Italy

Corresponding author email: epsillakis@tuc.gr

keywords: *Aged Plastic pellets; Carbonyl index; Nicotine indirect photolysis; Photodegradation; Linear positive correlation.*

Introduction

Plastic waste represents one of the most challenging environmental problems, as production and consumption rates exceed the capacity for recycling, reuse or proper disposal, resulting in large quantities of plastic debris entering the environment. Once released, large pieces of discarded plastic undergo both biotic (microbial activity) and abiotic stress, with photo-oxidation being one of the dominant mechanisms driving polymers weathering in water (Gewert et al. 2015). This process progressively contributes to plastics fragmentation into smaller particles and alters their surface properties, inducing the production of Reactive Oxygen Species (ROS), which can initiate photocatalytic reactions to degrade present organic compounds in water, such as nicotine (Kandylioti et al. 2024, Bonechi et al., 2026).

Nicotine (NIC), although naturally occurring in tobacco plants, is highly toxic and is classified as an important emerging pollutant. The extensive consumption of tobacco products has resulted the introduction of NIC in water streams through tobacco-processing industrial waste, human excretions and leaching from improperly discarded cigarette butts (Alberti et al. 2021), which represent the most abundant litter form in urban areas and coasts worldwide.

Considering that NIC and microplastics (MPs) are two widespread forms of pollution and acknowledging the potential of aged MPs to act as photosensitizers and accelerate the photodegradation rate of coexisting organic pollutants, the investigation of the conditions under which they may interact is of great interest.

Materials and methods

Three widely used polymers, polystyrene (PS), polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) in the form of pristine pellets were subjected to UV-C irradiation, to accelerate aging under laboratory conditions, for up to 4 days for PS and 21 days for PP and LDPE, in two different media, air and water. All MPs surfaces were characterized using Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy and the Carbonyl Index (CI) was calculated from the obtained spectra, as a typical indicator of polymers oxidation degree and weathering.

For the experimental part, the photodegradation of 10 mL NIC (10 mg L^{-1}) was monitored in the presence of each weathered pellet type (50 g L^{-1}) for 6 h under simulated sunlight in a tightly sealed quartz vial placed on a stirrer plate set at 750 rpm. All photolysis experiments were carried out in a solar simulator (Atlas CPS+) equipped with a 1500 W Xenon lamp (emittance 290-800 nm; intensity 650 W m^{-2}). At predetermined exposure times, 50 µL of the irradiated NIC samples were removed and analyzed with Liquid Chromatography coupled with Mass Spectrometry (LC-MS).

Results and discussion

Pellet weathering rates under UV-C radiation followed the order: PS (4 days) > PP (21 days) > LDPE (21 days), with aging proceeding approximately twice as fast in air, compared to water, due to lower light reflection

and scattering. This resulted in MPs with a wide range of CI values (**Table 1**), to test their impact in subsequent experiments on NIC photodegradation.

Table 1. *Carbonyl Index (CI) values of PS, PP and LDPE pellets*

	pristine	Water-weathered	Air-weathered
PS (4 days)	0.05 ± 0.01	0.43 ± 0.04	0.85 ± 0.06
PP (21 days)	0.05 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.30 ± 0.01
LDPE (21 days)	0.03 ± 0.00	0.06 ± 0.02	0.12 ± 0.03

Control experiments, in which NIC solutions were exposed to simulated sunlight radiation for 6 h, showed no substantial changes in NIC concentrations, confirming that NIC is not susceptible to indirect photolysis alone. Pristine MPs had also no effect on NIC's degradation inside the solar simulator, whereas in the presence of aged MPs, the phototransformation of 10 mg L^{-1} nicotine in ultrapure water was significantly increased. Among the examined parameters, solution pH was the most influential factor, with faster kinetics recorded at pH=11, where the unprotonated form of NIC (pKa_1=3.4 and pKa_2=8.1) is dominant. To ensure that the recorded changes in NIC concentration were due to the action of photons alone, each set of experiments was also replicated under dark conditions to exclude the presence of other mechanisms.

After 6 h of simulated solar irradiation under alkaline conditions, the removal of 10 mg L^{-1} NIC in the presence of 50 g L^{-1} MPs with different aging degrees (CI), the recorded apparent pseudo-first-order rate constants, k, were 0.025 ± 0.015 h^{-1} (air-weathered LDPE), 0.036 ± 0.002 h^{-1} (water-weathered PP), 0.079 ± 0.029 h^{-1} (air-weathered PP), 0.216 ± 0.014 h^{-1} (water-weathered PS) and 0.346 ± 0.016 h^{-1} (air-weathered PS), corresponding to 15 %, 22 %, 40 %, 72 % and 80 % NIC removal, respectively. It is noted that water-aged LDPE pellets were not tested, as their CI after 21 days was nearly the same to that of their pristine state.

Since NIC removal enhanced as the aging degree of MPs increased, the apparent NIC photodegradation rate constants (k_{NIC}) were plotted against pellets CI. A strong positive linear correlation (R^2 = 0.956) was observed, indicating that photodegradation is primarily governed by the degree of MPs aging rather than the polymer type. This relationship was further confirmed using naturally weathered PS (CI= 0.17 ± 0.03) and PP (CI= 0.26 ± 0.09) plastic items collected from local beaches, which resulted in 31 % (k = 0.064 ± 0.002 h^{-1}) and 48 % (k = 0.107 ± 0.003 h^{-1}) NIC removal, supporting the environmental relevance of the study.

Conclusions

These findings demonstrate that weathered MPs can influence the environmental fate of organic contaminants by enhancing indirect photochemical processes in aquatic systems, while also highlight the potential of using plastic waste as a photosensitizing material for solar-driven water decontamination, aligning with the principles of circular economy.

Acknowledgements: The authors wish to thank the A.C. Laskaridis Charitable Foundation for the PhD scholarship. They also extend their gratitude to Plastika Kritis for kindly providing the pristine pellet samples.

References

Gewert, B., Plassmann, M.M., Macleod, M., 2015. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ Sci Process Impacts,* 17, 1513–1521.

Kandylioti, I., Vione, D., Minella, M., Naka, A., Psillakis, E., 2024. Solar light photodegradation of nicotine in the presence of aged polystyrene microplastics. *Sci. Total Environ.*, 919, 170500.

Bonechi, P., Kandylioti, I., Cincinelli, A., Ionescu, I.A., Psillakis, E., 2026. Linear relationship between carbonyl index of weathered microplastics with a C – C backbone and solar light photodegradation kinetics of nicotine. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 470, 116609.

Alberti, S., Sotiropoulou, M., Fernández, E., Solomou, N., Ferretti, M., Psillakis, E., 2021. UV-254 degradation of nicotine in natural waters and leachates produced from cigarette butts and heat-not-burn tobacco products. *Environmental Research*, 194, 110695.

Μελέτη της μεταφοράς και συμμεταφοράς σωματιδίων βιοάνθρακα (biochar) και ηλιανθίνης σε κορεσμένα πορώδη μέσα

Α. Κ. Πειρουνάκη [1], Ι. Θ. Παπαγεωργίου[2] , Ζ. Φροντιστής, Α. Α. Ιωαννίδη και Ι. Α. Βασιλειάδου[1]

[1]Χημικων Μηχανικών Κοζάνη, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας , Κοζάνη, Ελλάδα
Corresponding author email: ivasiliadou@uowm.gr

Λέξεις κλειδιά: *προσρόφηση; ηλιανθίνη; biochar;* μαθηματική μοντελοποίηση.

Εισαγωγή

Η ρύπανση εδαφών και του υπόγειου νερού από οργανικές ενώσεις αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, καθώς οι ενώσεις αυτές προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές δραστηριότητες και πολλές χαρακτηρίζονται από υψηλή τοξικότητα και ανθεκτικότητα στη βιολογική αποδόμηση. Η προσρόφηση αποτελεί μία από τις πλέον αποτελεσματικές και οικονομικά βιώσιμες μεθόδους απομάκρυνσης τέτοιων ρύπων, αξιοποιώντας υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια και πορώδες, όπως ο βιοάνθρακας (biochar). Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη μεθόδου επεξεργασίας ρυπασμένου εδάφους και υπόγειου νερού με τη χρήση προσροφητικών μέσων. Για το σκοπό η εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη της απομάκρυνσης ηλιανθίνης μέσω προσρόφησης από κορεσμένο πορώδες μέσο, με τη χρήση biochar από υπολείμματα καπνού. Στο πλαίσιο αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταφοράς και συμμεταφοράς σε κορεσμένο πορώδες μέσο από χαλαζιακή άμμο με έγχυση σωματιδίων biocahar και ηλιανθίνης υπό διαφορετικές συνθήκες ροής. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μαθηματική μοντελοποίηση του συστήματος, με στόχο την περιγραφή και την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς και της μεταφοράς στο πορώδες μέσο.

Υλικά και Μέθοδοι

1. Πειράματα μεταφοράς και συμμεταφοράς

Όλα τα πειράματα μεταφοράς/συμμεταφοράς πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας μια γυάλινη στήλη εσωτερικής διαμέτρου 2.5 cm και μήκους 40 cm. Για κάθε πείραμα νέο πορώδες μέσο παρασκευαζόταν με την τοποθέτηση χαλαζιακής άμμου (διαμέτρου 2.1 mm) στη στήλη έτσι ώστε να επιτευχθεί ξηρή πυκνότητα ίση με 1.528 g/cm^3 και πορώδες 0.35. Η χαλαζιακή άμμος υποβλήθηκε σε διαδικασία καθαρισμού για την απομάκρυνση πιθανών οργανικών και ανόργανων επικαθίσεων (Wang et al., 2024). Ο λειτουργικός όγκος (PV) του πορώδες μέσου ήταν 75.6 mL. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η τιμή του pH διατηρήθηκε στο 7 και η θερμοκρασία στους 22±1°C. Οι παροχές νερού που εφαρμόστηκαν ήταν 2, 3 και 5 mL/min, που αντιστοιχούν σε ενδοπορώδης ταχύτητες U= 2.29, 3.43 και 5.71 cm/min, αντίστοιχα. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την ηλιανθίνη και τα σωματίδια biochar ξεχωριστά σε στήλη με πληρωτικό υλικό χαλαζιακή άμμο, υπό διαφορετική ενδοπορώδη ταχύτητα νερού, για να καθοριστούν τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς τους. Τέλος, εκτελέστηκαν πειράματα σε στήλη για τη μελέτη της συμμεταφοράς, όταν αυτά εισέρχονται ταυτόχρονα στο πορώδες μέσο. Διάλυμα νιτρικού αζώτου χρησιμοποιήθηκε ως ιχνηθέτης.

2. Σύνθεση biochar

Εμπορικός καπνός (60 g) ξηράνθηκε αρχικά στους 50 °C για 12 ώρες προς απομάκρυνση της υγρασίας. Στη συνέχεια, 6 g της αποξηραμένης βιομάζας υποβλήθηκαν σε πυρόλυση στους 850 °C για 3 ώρες, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, σε κλίβανο PTF 12/50/250 (Protherm), με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 1 °C s^{-1}. Το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα ονομάστηκε B850, με απόδοση 1.4 g προϊόντος ανά 6 g αρχικής βιομάζας.

3. Μαθηματική μοντελοποίηση

Οι μαθηματικές εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της μεταφοράς βασίζονται στο μοντέλο που αναπτύχθηκε από τους Vasiliadou και Chrysikopoulos (2011), το οποίο περιγράφει τη μεταφορά και την προσκόλληση σωματιδίων σε κορεσμένα πορώδη μέσα.

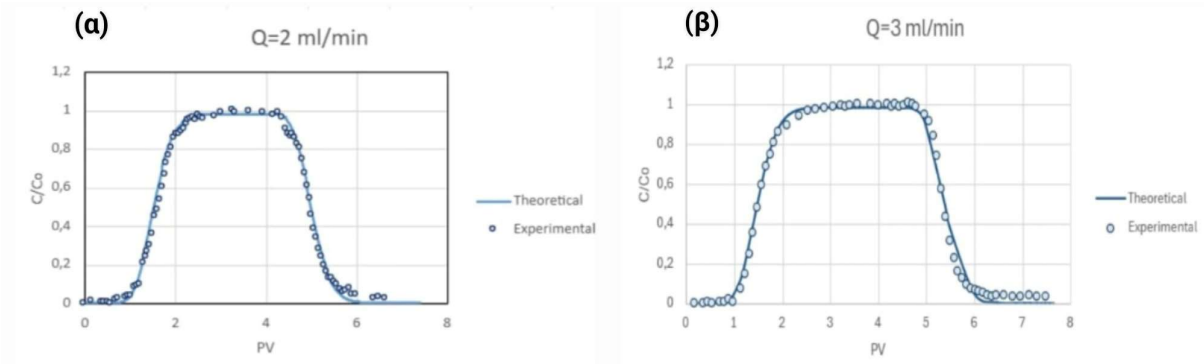
$$\frac{\vartheta C_i}{\vartheta t} + \frac{\rho_m}{\theta}\frac{\vartheta C_i^*}{\vartheta t} = D_i \frac{\vartheta^2 C_i}{\vartheta x^2} - U \frac{\vartheta C_i}{\vartheta x} \quad (1)$$

$$\frac{\rho_m}{\theta}\frac{\vartheta C_i^*}{\vartheta t} = r_{i-i^*} C_i - \frac{\rho_m}{\theta} r_{i^*-i} C_i^* \quad (2)$$

Όπου C_i (mg_i/cm^3) η συγκέντρωση του είδους *i* στην υδατική φάση, C_i^* (mg_i/mg στερεού) η συγκέντρωση του ίδιου είδους που είναι προσκολλημένο στη στερεή φάση, U (cm/min) δηλώνει την ενδοπορώδη ταχύτητα ροής, ρ_m (mg/cm^3) είναι η ξηρή πυκνότητα, θ (cm^3/cm^3) το πορώδες της στήλης, r_{i-i^*} (1/min) ο συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης του είδους *i*, r_{i^*-i} (1/min) ο συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης του είδους *i*, και D_i (cm^2/min) ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο Διάγραμμα 1 απεικονίζονται πειραματικά αποτελέσματα μεταφοράς της ηλιανθίνης σε δύο διαφορετικές παροχές. Επίσης, δίνεται η θεωρητική προσομοίωση με τη χρήση μαθηματικού μοντέλου. Μέχρι στιγμής, τα ευρήματα κρίνονται ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, καθώς το μοντέλο που εφαρμόστηκε για την ηλιανθίνη παρουσιάζει καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα περιγράφοντας ικανοποιητικά τη συμπεριφορά της ουσίας στο εξεταζόμενο σύστημα. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η ηλιανθίνη προσροφάται στη χαλαζιακή άμμο, γεγονός που επιβεβαιώνει την αλληλεπίδραση της ουσίας με τη στερεή φάση.



Διάγραμμα 1. *Πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα μεταφοράς ηλιανθίνης σε παροχή α) 2 ml/min β) 3 ml/min*

Ευχαριστίες: Οι συγγραφείς εκφράζουν τις ευχαριστίες τους στο έργο «Κάλυψη ερευνητικών, εκπαιδευτικών, αναπτυξιακών και λειτουργικών αναγκών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών» του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας (Κωδικός Έργου: 80978).

Αναφορές

Wang, C., Šimůnek, J., Liu, Y., Duan, Z., & Liao, R. (2024). Quantifying the effects of size exclusion on colloidal particle transport in porous media at a pore scale and column scale. *Vadose Zone Journal*, *23*(6), e20388.

Vasiliadou, I. A., & Chrysikopoulos, C. V. (2011). Cotransport of Pseudomonas putida and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads. *Water Resources Research*, *47*(2).

Έλεγχος εκροής βιολογικών καθαρισμών ως προς την παρουσία βακτηρίων και ιών και αξιολόγηση επικινδυνότητας για τη δημόσια υγεία

Κωνσταντίνα Ρουμελή, Ιωσηφίνα Γουνάκη και Δανάη Βενιέρη

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 73100, Ελλάδα

Corresponding author email: kroumeli@tuc.gr

Περίληψη

Οι βιολογικοί καθαρισμοί αποτελούν αναπόσπαστο μέρος για τη προστασία του περιβάλλοντος και για τη διασφάλιση της ποιότητας των λυμάτων, ωστόσο σύγχρονες μελέτες δείχνουν πως τα επεξεργασμένα λύματα χρήζουν περαιτέρω επεξεργασία λόγω του σημαντικού μικροβιακού φορτίου που φέρουν ή εναλλακτικών μεθόδων αδρανοποίησης του. Όσον αφορά στον έλεγχο παρουσίας παθογόνων βακτηριών και ιών και για την αξιολόγηση επικινδυνότητας για τη δημόσια υγεία, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες εισροής και εκροής από δύο βιολογικούς καθαρισμούς (βιολογικός καθαρισμός Πολυτεχνείου Κρήτης και βιολογικός καθαρισμός της ΔΕΥΑΒΑ του Δήμου Πλατανιά, Χανίων). Οι δειγματοληψίες διήρκησαν από τον Νοέμβριο 2024 έως τον Φεβρουάριο 2025 σε τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους, με σκοπό την αποτύπωση της μικροβιολογικής ποιότητας των λυμάτων υπό διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Η μικροβιολογική ανάλυση περιλάμβανε την ανίχνευση δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης, της *Escherichia coli*, των *Enterococcus* sp., την παρουσία της *Klebsiella pneumoniae*, ενός κλινικά σημαντικού παθογόνου, το οποίο δεν συμπεριλαμβάνεται στην ισχύουσα νομοθεσία. Επιπλέον, εξετάστηκε η παρουσία βακτηριοφάγων ως συμπληρωματικοί δείκτες ιικής μόλυνσης. Παράλληλα, ελέγχθηκαν τα προφίλ ευαισθησίας των βακτηριακών στελεχών στο Imipenem και στο Ciprofloxacin, αξιολογώντας την αντοχή των βακτηρίων στα συμβατικά αντιβιοτικά. Τέλος, για την καταπολέμηση των μηχανισμών αντοχής των ανθεκτικών βακτηρίων αξιολογήθηκε η αντιμικροβιακή δράση των μεταβολιτών του μύκητα *Candida albicans*.

Τα αποτελέσματα ανέδειξαν πως η επεξεργασία των λυμάτων σε βιολογικούς καθαρισμούς οδηγεί σε σημαντική μείωση του μικροβιακού φορτίου, χωρίς ωστόσο να εξασφαλίζεται η πλήρης απομάκρυνση των μικροοργανισμών στην εκροή. Οι βακτηριοφάγοι παρουσίασαν αυξημένη αντοχή στις διεργασίες επεξεργασίας συγκριτικά με τα εξεταζόμενα βακτήρια, ενώ ο έλεγχος ευαισθησίας σε αντιβιοτικά αποκάλυψε την παρουσία παθογόνων βακτηρίων με αυξημένη ανθεκτικότητα κυρίως στην έξοδο των εγκαταστάσεων. Παρόλα αυτά, οι εξωκυτταρικοί μεταβολίτες παρατεταμένης επώασης, ανέδειξαν πως μπορούν να προκαλέσουν αδρανοποίηση των ανθεκτικών βακτηριακών στελεχών. Συμπεραίνοντας, ο μικροβιολογικός έλεγχος περί αξιολόγησης ποιότητας εκροής βιολογικού καθαρισμού χρειάζεται να είναι πολυπαραμετρικός και να συμπεριλαμβάνει κι’ άλλους παθογόνους μικροοργανισμούς και ιούς, πέρα των βασικών δεικτών. Όπως επίσης, η ενσωμάτωση εναλλακτικών αντιμικροβιακών προσεγγίσεων μπορεί να συμβάλλει ουσιαστικά στην καταπολέμηση της μικροβιακής αντοχής και στην αδρανοποίηση σημαντικού μικροβιακού φορτίου που φέρουν τα λύματα εκροής.

Λέξεις κλειδιά: *απόβλητα, ιοί, βακτηριοφάγοι, αντιβιοτικά, μεταβολίτες.*

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάγκη επαναχρησιμοποίησης και ανάκτησης νερού είναι επιτακτική, καθώς αποτελεί σημαντική στρατηγική για την εξοικονόμηση υδατικών πόρων (Cangola et al., 2025). Παρόλα αυτά, το νερό αποτελεί τη σημαντικότερη εν δυνάμει πηγή μολυσματικών ασθενειών, αλλά και δηλητηριάσεων από χημικούς παράγοντες. Συγκεκριμένα, τα υγρά απόβλητα και τα λύματα μπορούν να περιέχουν δυνητικά βλαβερές οργανικές και ανόργανες ενώσεις, καθώς και πολυάριθμους παθογόνους μικροοργανισμούς και ιούς. Για τους λόγους αυτούς, δεν μπορούν να απορριφθούν χωρίς κατεργασία σε λίμνες ή υδάτινα ρεύματα, προκειμένου να προστατευθεί η δημόσια υγεία και το περιβάλλον. Επομένως, για τη διατήρηση

της ποιότητας του περιβάλλοντος και για τον περιορισμό της εξάπλωσης ασθενειών, είναι απαραίτητη η κατάλληλη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από βιολογικούς καθαρισμούς (Tchobanoglous et al., 2003).

Ωστόσο, σύγχρονες μελέτες υποδεικνύουν πως και τα επεξεργασμένα λύματα στην έξοδο των βιολογικών καθαρισμών φέρουν ποικίλο και σημαντικό μικροβιακό φορτίο. Γι' αυτό, η ποιότητα των τελικών λυμάτων πρέπει να τηρεί καθορισμένα όρια πριν από την διάθεσή τους στο περιβάλλον. Παράλληλα, η αυξημένη ανθεκτικότητα στα συμβατικά αντιβιοτικά που παρουσιάζουν παθογόνα βακτηρία στις εκροές των βιολογικών καθαρισμών, αποτελεί ένα ακόμη μείζον περιβαλλοντικό και υγειονομικό ζήτημα. Η μικροβιακή αντοχή εμφανίζεται όταν τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται αλόγιστα, με αποτέλεσμα τα βακτήρια να μην ανταποκρίνονται πλέον στο αντιβιοτικό. Ως εκ τούτου, η εκτενής χρήση αντιβιοτικών προκαλεί κορεσμό στα οικοσυστήματα με επιλεκτική πίεση, οδηγώντας στη διάδοση γονιδίων αντοχής που προκαλούνται από κινητά γενετικά στοιχεία, τα οποία αποσταθεροποιούν την οικολογική ακεραιότητα, θέτοντας σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία (Wu et al., 2025). Η αυξανόμενη εμφάνιση πολυανθεκτικών παθογόνων στα αντιβιοτικά αναδεικνύει την ανάγκη για χρήση βιώσιμων εναλλακτικών προσεγγίσεων που μετριάζουν την περιβαλλοντική μόλυνση, καθώς και την καταπολέμηση των ανθεκτικών βακτηρίων συμβάλλοντας και στη μείωση της διάδοσης της μικροβιακής αντοχής (Awadelkareem et al., 2025).

Μια πολλά υποσχόμενη πηγή εναλλακτικού αντιμικροβιακού παράγοντα είναι το μυκητιακό μικροβίωμα, το οποίο συνεχίζει να αποκαλύπτει τις δυνατότητές του ως δεξαμενή βιοαντιδραστικών δευτερογενών μεταβολιτών με ισχυρές αντιμικροβιακές ιδιότητες. Οι βιοσυνθετικές ικανότητες των μυκήτων, που συχνά διεγείρονται από περιβαλλοντικό στρες, τους επιτρέπουν να παράγουν ποικίλες βιοδραστικές ενώσεις, όπως οι μυκητιακοί μεταβολίτες (Hossain et al., 2025).

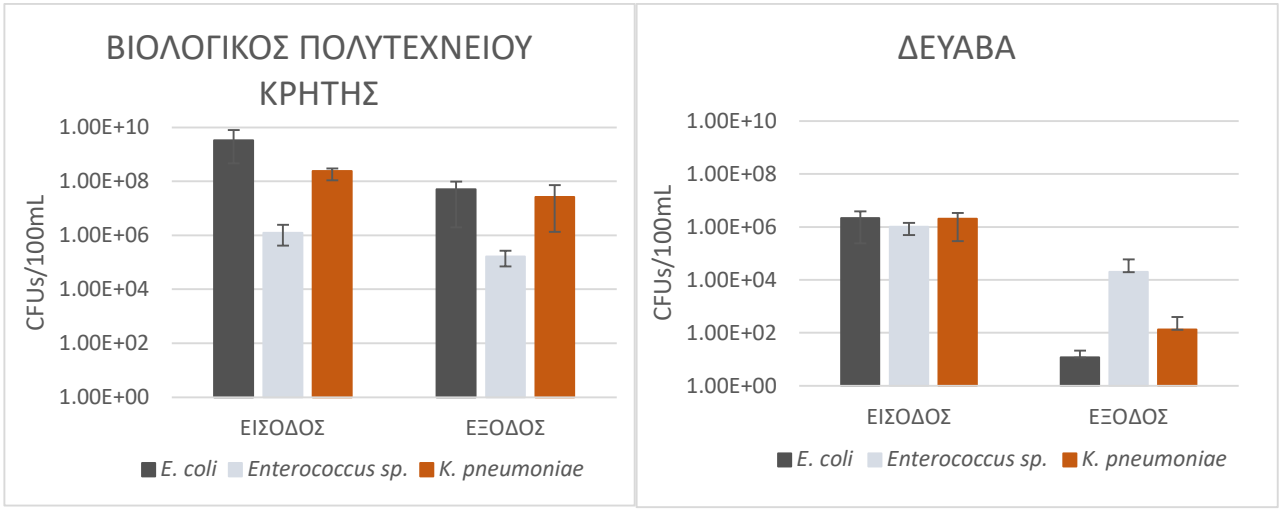
Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο έλεγχος των λυμάτων ως προς την παρουσία βακτηριακών δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης, παθογόνων βακτηρίων και βακτηριοφάγων, που δεν συμπεριλαμβάνονται στην κείμενη νομοθεσία, καθώς και η αξιολόγηση της ενδεχόμενης επικινδυνότητάς τους για τη δημόσια υγεία. Τα βακτήρια που ελέγχθηκαν ήταν τα εξής: *Escherichia coli*, *Enterococcus* sp. και *Klebsiella pneumoniae.* Στόχος είναι επίσης, η εξέταση της ανθεκτικότητάς τους σε αντιβιοτικά αλλά και ο έλεγχος εναλλακτικών τρόπων αδρανοποίησής τους. Όσον αφορά στον έλεγχο παρουσίας βακτηρίων και ιών και για την αξιολόγηση της επικινδυνότητας, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες εισροής και εκροής από δύο βιολογικούς καθαρισμούς στην ευρύτερη περιοχή των Χανίων (βιολογικός καθαρισμός Πολυτεχνείου Κρήτης και βιολογικός καθαρισμός της ΔΕΥΑΒΑ του Δήμου Πλατανιά, Χανίων).

2.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όσον αφορά στην αποτελεσματικότητα των βιολογικών καθαρισμών και στο μικροβιακό φορτίο των λυμάτων στην εισροή και στην εκροή των εγκαταστάσεων, προκύπτει η ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία του εξερχόμενου λύματος του βιολογικού καθαρισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα εξεταζόμενα βακτήρια στα συγκεκριμένα δείγματα ανιχνεύτηκαν σε υψηλές συγκεντρώσεις χαρακτηρίζοντας το λύμα βλαβερό για τη δημόσια υγεία.

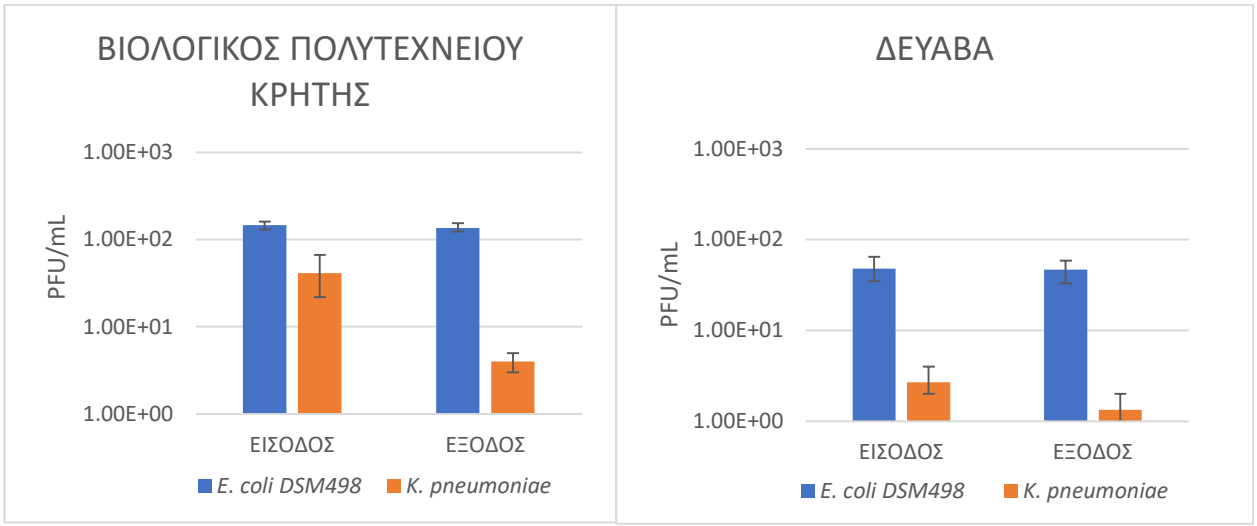
Αντιθέτως, στη ΔΕΥΑΒΑ επιτυγχάνεται σημαντική μείωση του μικροβιακού φορτίου χωρίς όμως να επιτυγχάνεται η πλήρης απομάκρυνση των εξεταζόμενων βακτηρίων. Πιο συγκεκριμένα, ενώ τα συστήματα επεξεργασίας της ΔΕΥΑΒΑ απομακρύνουν αποτελεσματικά *E. coli* (<100 CFUs/100mL), η *K. pneumoniae* εξακολουθεί να υπάρχει στα επεξεργασμένα λύματα και τα *Enterococcus* sp. παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αντοχή στην μηχανική καταπόνηση. Η υψηλή παρουσία της *K. pneumoniae* και των *Enterococcus* sp., παραμένει σε επίπεδα που μπορεί να προκαλέσουν ανησυχία για τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας και απαιτείται περαιτέρω παρακολούθηση. Με βάση τα παραπάνω, διαπιστώνεται πως η

απουσία της *E. coli* σε δείγματα εξερχόμενων λυμάτων δεν συνεπάγεται την απουσία άλλων παθογόνων βακτηρίων, καθιστώντας αναγκαία την επέκταση του ισχύοντος νομοθετικού πλαισίου (εικόνα 1).



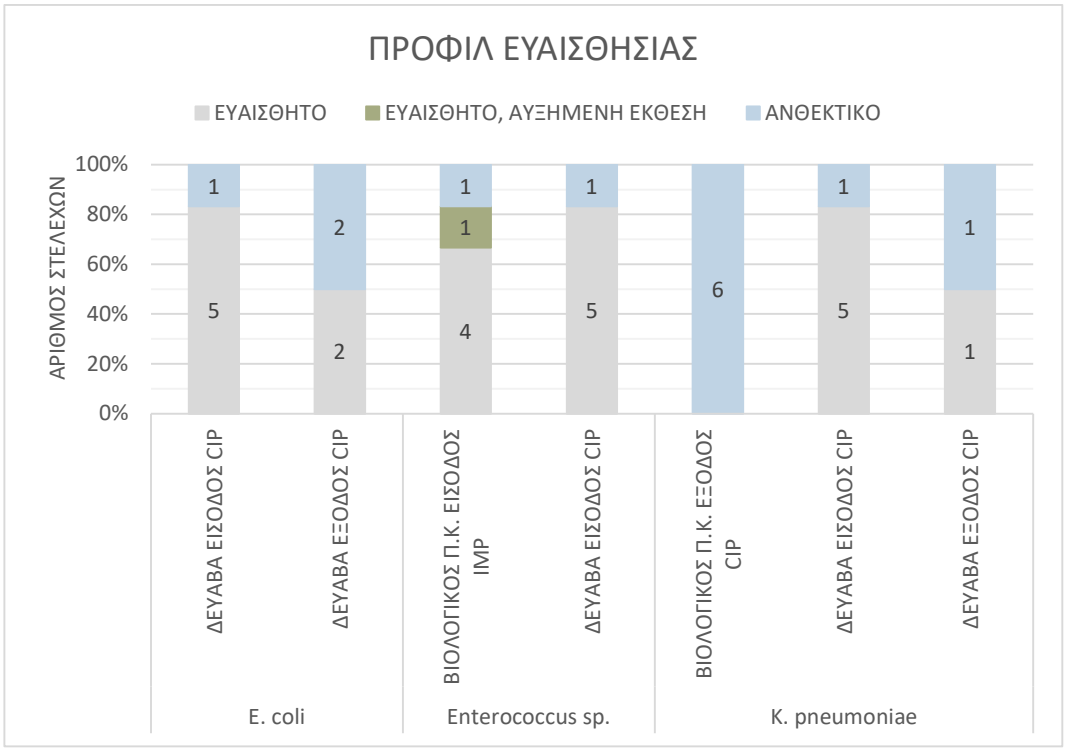
Εικόνα 1. Ανίχνευση βακτηρίων σε δείγματα εισόδου και εξόδου των βιολογικών καθαρισμών

Η ανίχνευση των βακτηριοφάγων στα εξεταζόμενα δείγματα επιβεβαιώνει την παρουσία ικού φορτίου, ιδίως στα λύματα που έχουν υποστεί επεξεργασία, χαρακτηρίζοντας το λύμα επικίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν πως οι βακτηριοφάγοι παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή στις διεργασίες επεξεργασίας συγκριτικά με τα εξεταζόμενα βακτήρια, καθώς η λογαριθμική μείωση που σημείωσαν τα βακτήρια κατόπιν επεξεργασίας, ήταν μεγαλύτερη από αυτήν που σημείωσαν οι βακτηριοφάγοι. Συνολικά, οι βακτηριοφάγοι που μολύνουν το στέλεχος *E. coli* (reference strain DSM498) ήταν οι πολυπληθέστεροι, ιδίως στην έξοδο των εγκαταστάσεων, γεγονός που καθιστά τους κολιφάγους κατάλληλους ικούς δείκτες για την αξιολόγηση του λύματος (εικόνα 2).



Εικόνα 2. Ανίχνευση βακτηριοφάγων που μολύνουν τα εξεταζόμενα βακτήρια σε δείγματα εισόδου και εξόδου των βιολογικών καθαρισμών (PFU: plaque forming units)

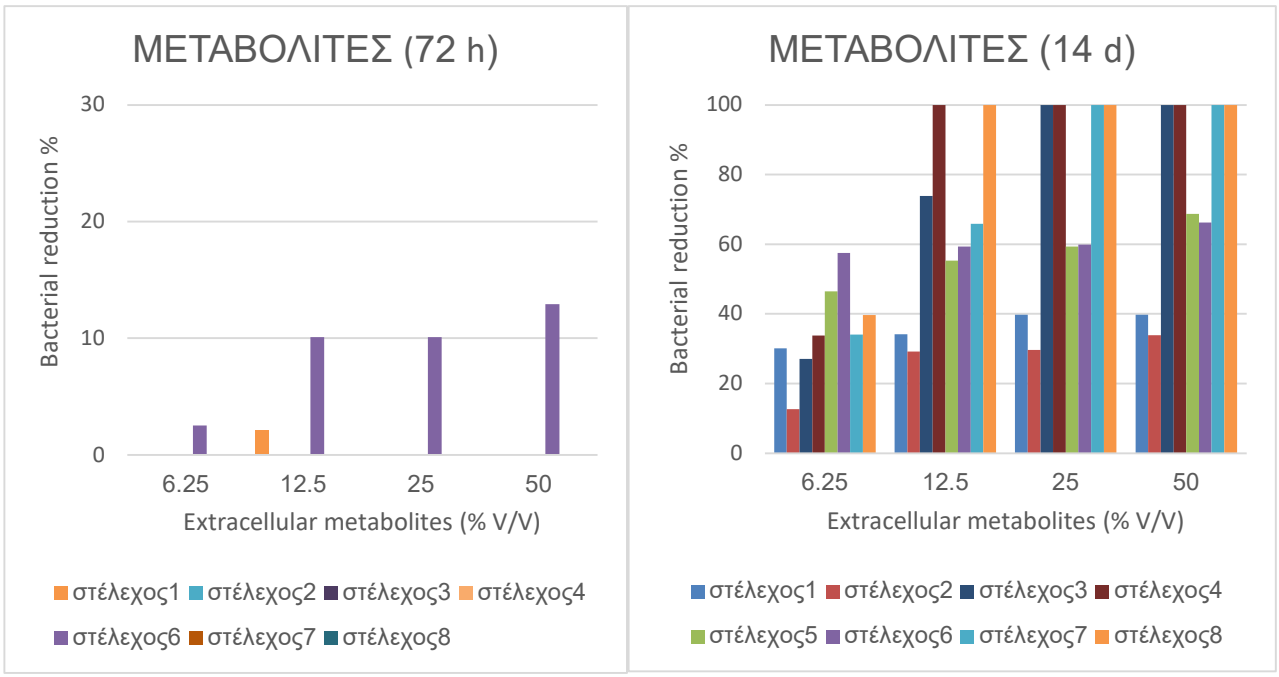
Τα αποτελέσματα των δοκιμών ευαισθησίας στα αντιβιοτικά, ανέδειξαν πως το Imipenem είναι πιο αποτελεσματικό αντιβιοτικό έναντι των εξεταζόμενων βακτηριακών στελεχών, καθώς παρουσιάζει ευαισθησία το 96,8% του συνόλου, σε αντίθεση με το Ciprofloxacin που το 80,6% των στελεχών παρουσιάζει ευαισθησία. Παρόλα αυτά, η εμφάνιση ευαίσθητων στελεχών σε αυξημένη έκθεση Imipenem, αποτελεί ένδειξη πιθανής μελλοντικής ανάπτυξης μηχανισμών αντοχής των στελεχών *Enterococcus* sp. στο συγκεκριμένο αντιβιοτικό. Αξιοσημείωτα είναι επίσης τα ποσοστά αντοχής κυρίως των βακτηρίων *E. coli* και *K. pneumoniae*, τα οποία βρέθηκαν αυξημένα στην έξοδο των εγκαταστάσεων σημειώνοντας ποσοστό 69,2% του συνόλου των ανθεκτικών βακτηριακών στελεχών. Το αποτέλεσμα αυτό χαρακτηρίζει τους βιολογικούς καθαρισμούς ως δυνητικές εστίες απελευθέρωσης παθογόνων, τα οποία είναι ανθεκτικά στα αντιβιοτικά, συμβάλλοντας σημαντικά στον κύκλο αντιμικροβιακής αντοχής καθώς και στον άμεσο κίνδυνο διασποράς στο φυσικό περιβάλλον. Συμπερασματικά, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στα ανθεκτικά στα αντιβιοτικά βακτήρια ESKAPEE (*Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus, Klebsiella pneumoniae, Acinetobacter baumannii, Pseudomonas aeruginosa, Enterobacter και Escherichia coli)*, τα οποία έχουν αναγνωριστεί ως στόχοι υψηλής προτεραιότητας για μέτρα ελέγχου (Di Cesare et al., 2024; Wen et al., 2024). Μεταξύ αυτών η *K. pneumoniae* χρήζει προσοχής, καθώς εμφάνισε και το υψηλότερο ποσοστό αντοχής στα αντιβιοτικά (40% στο Ciprofloxacin) (εικόνα 3).



Εικόνα 3. Προφίλ ευαισθησίας των εξεταζόμενων βακτηρίων σε δείγματα εισόδου και εξόδου των βιολογικών καθαρισμών που παρουσίασαν ανθεκτικότητα στα αντιβιοτικά CIP (ciprofloxacin) & IMP (imipenem).

Η διερεύνηση της δράσης των μεταβολιτών, έπειτα από ανάπτυξη του μύκητα *Candida albicans*, προσφέρει μία καινοτόμα προσέγγιση στην αντιμετώπιση της μικροβιακής αντοχής. Στον έλεγχο της αντιμικροβιακής δράσης των εξωκυτταρικών μεταβολιτών έναντι ανθεκτικών βακτηριακών στελεχών, παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των μεταβολιτών που επωάστηκαν για 72 h, προτού το εναιώρημα του μύκητα τεθεί σε φυγοκέντρηση, και των μεταβολιτών που επωάστηκαν για 14 d. Συγκεκριμένα, οι μεταβολίτες έπειτα από επώαση 72 h παρουσίασαν περιορισμένη ανασταλτική δράση,

από 0% έως 13% μείωση του μικροβιακού φορτίου. Αντιθέτως, η παρατεταμένη επώαση (14 d) επηρέασε την δράση των μεταβολιτών προκαλώντας μείωση της βακτηριακής δραστηριότητας άνω του 60%, στο 75% των εξεταζόμενων ανθεκτικών στελεχών. Με την επώαση των 14 d επιδιώκεται ενδεχομένως η σύνθεση δευτερογενών μεταβολιτών, οι οποίοι έχουν ανασταλτική δράση και μπορούν να καταπολεμήσουν τους μηχανισμούς ανθεκτικότητας των πολυανθεκτικών βακτηρίων (εικόνα 4).



Εικόνα 4. Επίδραση εξωκυτταρικών μεταβολιτών έπειτα από επώαση 72 h και 14 d έναντι ανθεκτικών βακτηριακών στελεχών

Η παρούσα εργασία καταδεικνύει ότι, παρότι οι βιολογικοί καθαρισμοί αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας, δεν εξαλείφουν πλήρως τον κίνδυνο διασποράς ανθεκτικών παθογόνων και ιών. Η αποκλειστική χρήση της *E. coli* ως περιβαλλοντικού δείκτη αξιολόγησης ποιότητας λυμάτων είναι ανεπαρκής, καθώς δεν αντικατοπτρίζει την επιβίωση άλλων ανθεκτικών παθογόνων βακτηρίων και ιών. Τέλος, η αξιοποίηση εξωκυτταρικών μεταβολιτών που παράγονται από μικροοργανισμούς όπως ο μύκητας *C. albicans* έπειτα από επώαση 14 d, αναδεικνύεται ως μια πολλά υποσχόμενη και περιβαλλοντικά φιλική εναλλακτική στρατηγική για την καταπολέμηση της μικροβιακής αντοχής που έχουν αναπτύξει τα βακτήρια στα συμβατικά αντιβιοτικά.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Awadelkareem, A. M., Siddiqui, A. J., Patel, M., Ashraf, S. A., Bahrini, I., Albulaihed, Y., Ashraf, M. S., Shamsuddeen, S. B., & Adnan, M. (2025). Glycolipopeptide biosurfactants from Serratia marcescens exhibit broad-spectrum antimicrobial activity for sustainable biocontrol of multidrug-resistant pathogens. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, *41*(10)

Cangola, J., Abagale, F. K., Cobbina, S. J., & Osei, R. A. (2025). Prevalence of antibiotic-resistant enterobacteriaceae in domestic wastewater and associated health risks in reuse practices. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, *263*, 114478

Di Cesare, A., Cornacchia, A., Sbaffi, T., Sabatino, R., Corno, G., Cammà, C., Calistri, P., & Pomilio, F. (2024). Treated wastewater: A hotspot for multidrug and colistin-resistant Klebsiella pneumoniae. *Environmental Pollution*, *359,* 124598

Hossain, M. S., Amin, M. A., Islam, S., Imam, H., Das, L. C., & Mahmud, S. (2025). Analyzing the Challenges and Opportunities Associated with Harnessing New Antibiotics from the Fungal Microbiome. *MicrobiologyOpen*, *14*(4), 70034

Tchobanoglous, G., Burton, F., & Stensel, D. (2003). *Metcalf and Eddy: Wastewater Engineering, Treatment and Resue* (4th ed.). McGraw Hill.

Wen, L., Cui, Y., Huang, L., Wei, C., Wang, G., Zhang, J., Jiang, Y., Wei, Y., & Shen, P. (2024). Changes of composition and antibiotic resistance of fecal coliform bacteria in municipal wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Sciences (China)*, *146*, 241–250

Wu, Z., Shao, X., & Wang, Q. (2025). Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in the Environment: Dissemination, Ecological Risks, and Remediation Approaches. *Microorganisms*, *13*(8), 13081763

Ανάπτυξη δύο καινοτόμων πιλοτικών συστημάτων τεχνητά αεριζόμενων Τεχνητών Υγροβιότοπων για τη βιώσιμη επεξεργασία αστικών λυμάτων

Π. Ρεγκούζας[1], Ι. Ασημακούλας[1], Ε. Αθανασιάδου[1], Ε. Κουκουράκη[1] και Α. Στεφανάκης[1]

[1]Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: pregouzas@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *Τεχνητοί Υγροβιότοποι, κυκλική οικονομία, αστικά λύματα, λύσεις βασισμένες στη φύση, τεχνητός αερισμός.*

Εισαγωγή

Η βιώσιμη διαχείριση των αστικών λυμάτων αποτελεί μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις της σύγχρονης περιβαλλοντικής μηχανικής, ιδιαίτερα στο πλαίσιο της αυξανόμενης αστικοποίησης, της σημαντικής ανόδου του τουρισμού και των περιβαλλοντικών προκλήσεων που προκύπτουν ως επακόλουθο των ανωτέρω. Τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας, αν και αποτελεσματικά, συχνά χαρακτηρίζονται από υψηλό ενεργειακό κόστος και περιβαλλοντικό αποτύπωμα, γεγονός που καθιστά επιτακτική την ανάγκη για την ανάπτυξη εναλλακτικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών [1].

Στο πλαίσιο αυτό, οι Τεχνητοί Υγροβιότοποι (ΤΥ) έχουν αναδειχθεί ως μία πολλά υποσχόμενη λύση φυσικής επεξεργασίας λυμάτων, αξιοποιώντας τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αντίστοιχα φυσικά οικοσυστήματα. Επιπλέον, αποτελούν μία σημαντικά οικονομικότερη λύση συγκριτικά με τις συμβατικές Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ), απαιτώντας έως και 80% λιγότερους οικονομικούς πόρους για την κατασκευή και συντήρησή τους, ενώ ταυτόχρονα εκπέμπουν έως και 95% λιγότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Ωστόσο, η βελτιστοποίηση της απόδοσής τους εξακολουθεί να αποτελεί αντικείμενο εντατικής έρευνας στη διεθνή επιστημονική κοινότητα [2].

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη και αξιολόγηση δύο καινοτόμων πιλοτικών συστημάτων τεχνητά αεριζόμενων ΤΥ, τα οποία στοχεύουν στη βελτίωση της αποδοτικότητας απομάκρυνσης ρύπων μέσω της ενίσχυσης των αερόβιων διεργασιών. Η εισαγωγή του τεχνητού αερισμού φιλοδοξεί να αντιμετωπίσει βασικούς περιορισμούς των συμβατικών ΤΥ, όπως η περιορισμένη διάχυση οξυγόνου και η μειωμένη αποδοτικότητα σε συγκεκριμένες κατηγορίες ρύπων, ενώ ταυτόχρονα στοχεύει στη μείωση του χώρου που απαιτούν τα συστήματα σχεδιαστικά [3]. Τα πιλοτικά συστήματα εξετάζουν δύο διαφορετικά καινοτόμα είδη ροής του αποβλήτου, ενώ σαν υπόστρωμα έχει χρησιμοποιηθεί και βιοεξανθράκωμα από αγρονομική βιομάζα στοχεύοντας στην πιο ολοκληρωμένη απομάκρυνση οργανικών/ανόργανων ρύπων.

Η εργασία αυτή φιλοδοξεί να προσφέρει νέα γνώση και πρακτικές κατευθύνσεις για την ενσωμάτωση καινοτόμων πράσινων τεχνολογιών στο σύγχρονο περιβαλλοντικό σχεδιασμό, προάγοντας την κυκλική οικονομία και τις λύσεις που βασίζονται στη φύση.

Υλικά και Μέθοδοι

Τα δύο πιλοτικά συστήματα πρότυπων τεχνητά αεριζόμενων ΤΥ κατασκευάστηκαν και εγκαταστάθηκαν στη Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης και Αποχέτευσης Χανίων (ΔΕΥΑΧ), όπου πραγματοποιείται και η συμβατική επεξεργασία αστικών λυμάτων του Δήμου Χανίων, προκειμένου να επεξεργαστούν πρωτοβάθμιο αστικό λύμα. Το πρώτο πιλοτικό σύστημα (PA_4) αποτελείται από τέσσερις δεξαμενές του $1m^3$, συνδεδεμένες μεταξύ τους σε τρία επίπεδα (χαμηλό, μεσαίο, υψηλό), προσομοιάζοντας έναν μεγαλύτερης κλίμακας ΤΥ οριζόντιας ροής. Το υπόστρωμα των δεξαμενών αποτελείται από χαλίκια μεγάλου (κροκάλες) και μεσαίου μεγέθους για τη βελτιστοποίηση του πορώδους, ενώ στην τρίτη στη σειρά δεξαμενή εφαρμόστηκε και ένα

στρώμα βιοεξανθρακώματος από φλοιούς κακάο, παραγμένο στους 600°C, στοχεύοντας στην ολοκληρωμένη και αποδοτικότερη απομάκρυνση των οργανικών και ανόργανων ρύπων από τα αστικά λύματα. Το δεύτερο πιλοτικό σύστημα (PA_3) αποτελείται από τρεις δεξαμενές του $1m^3$, όπου η σύνδεση μεταξύ πρώτης και δεύτερης βρίσκεται στο κατώτατο σημείο, ενώ μεταξύ δεύτερης και τρίτης στο κατώτατο σημείο των δεξαμενών, επιτυγχάνοντας ένα σύστημα καθοδικής/ανοδικής (μαιανδρικής) κάθετης ροής. Το υπόστρωμα των δεξαμενών αποτελείται από τα ίδια υλικά στον πρώτο πιλοτικό ΤΥ, με τη διαφορά ότι το βιοεξανθράκωμα εφαρμόστηκε στη δεύτερη σε σειρά δεξαμενή. Και στα δύο συστήματα χρησιμοποιήθηκαν καλάμια των ειδών *P. australis* και *A. Donax* με στόχο τη βέλτιστη συνεισφορά της βλάστησης στην επεξεργασία του λύματος και εφαρμόστηκε παροχή τεχνητού αερισμού ίση με 25L/min. Τα δύο συστήματα συμπληρώνουν περίπου δύο χρόνια λειτουργίας, κατά την οποία παρακολουθείται συστηματικά η απομάκρυνση διαφόρων παραμέτρων, όπως θρεπτικά στοιχεία και οργανικοί ρύποι, ενώ ταυτόχρονα αξιολογείται η βιωσιμότητα και το οικονομικό όφελος και το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Εδώ και σχεδόν δύο χρόνια λειτουργίας, τα δύο πιλοτικά συστήματα καταφέρνουν να απομακρύνουν εξαιρετικά αποδοτικά μία σειρά από παραμέτρους, αποδεικνύοντας ότι ο πρότυπος σχεδιασμός στη ροή και η συμβολή του τεχνητού αερισμού μπορούν να πετύχουν πιο ολοκληρωμένη και ταχεία επεξεργασία του αποβλήτου, εμφανίζοντας παράλληλα μειωμένες ανάγκες σε έκταση, συγκριτικά με τους συμβατικούς ΤΥ. Το σύστημα PA_3 εμφανίζει καλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση του φωσφόρου και του ολικού αζώτου από το PA_4, αποδεικνύοντας τα οφέλη του σχεδιασμού μαιανδρικής ροής. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι αρχικές συγκεντρώσεις και τα εύρη απομάκρυνσής κάποιων παραμέτρων υπό παρακολούθηση από τα δύο πιλοτικά συστήματα.

Πίνακας 1. Αρχικές συγκεντρώσεις και εύρη απομάκρυνσης παραμέτρων

Παράμετρος	**Αρχική συγκέντρωση (mg/L)**	**PA_4**	**PA_3**
		Απομάκρυνση (%)	
TSS	633	97	98
BOD_5	295	98	98
DOC	46	85	84
COD	469	97	97
NH_4^+-N	37	97	95
TN	65	70	82
TP	7	<20	62
PO_4^{-3}-P	4	<20	67

Συμπεράσματα

Με βάση τα παραπάνω, τα πρότυπα πιλοτικά συστήματα τεχνητά αεριζόμενων ΤΥ μπορούν να επεξεργαστούν αποδοτικά τα εισερχόμενα αστικά λύματα, μειώνοντας σημαντικά τα κατασκευαστικά και λειτουργικά έξοδα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και μειώνοντας το περιβαλλοντικό αποτύπωμα, συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας και παράγοντας εκροές κατάλληλες για εφαρμογή

στη γεωργία, το οποίο είναι απαραίτητο τη σημερινή εποχή, λόγω σημαντικής απειλής των υδατικών πόρων, ειδικά στο νησί της Κρήτης.

Ευχαριστίες: Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος (ΠΝ 16983) “Development of an advanced con-structed WETland design: a nature-based solution for CIRCular wastewater management” και χρηματοδοτήθηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛΙΔΕΚ), Χρηματοδότηση της Βασικής Έρευνας (Οριζόντια υποστήριξη όλων των Επιστημών), Εθνικό Σχέδιο Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας (Ελλάδα 2.0), Υποδράση 1

Αναφορές

[1] Stefanakis, A. I. (2019). The role of constructed wetlands as green infrastructure for sustainable urban water management. Sustainability, 11(24), 6981.

[2] Vymazal, J. (2022). The historical development of constructed wetlands for wastewater treatment. Land, 11(2), 174.

[3] Bafrani, A. H., Mirbagheri, S. A., Shafiepour, E., Kinsley, C., & Stefanakis, A. (2024). Investigating the effect of hydraulic residence time, artificial aeration and plants presence on different constructed wetland designs treating oil industry effluent. Journal of Environmental Management, 370, 122348.

Μελέτη μικτών καλλιεργειών μικροφυκών-βακτηρίων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων υπό ασυνεχείς και ημι-συνεχείς συνθήκες τροφοδοσίας

Α. Αθανασιάδη[1,2], Σ.Ι. Πάτσιος[2,*], Γ. Πενλόγλου[2,3], Α. Παύλου[2], Κ.Β. Πλάκας[2] και Χ. Χατζηδούκας[1]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θέρμη, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[3]Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, ΔΙΠΑΕ, Σίνδος, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[*]*Corresponding author email: patsios@certh.gr*

Λέξεις κλειδιά: *επεξεργασία λυμάτων; μικροφύκη; βακτήρια; μικτές καλλιέργειες; αερόβια επεξεργασία*

Εισαγωγή

Η βιώσιμη επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί βασική πρόκληση της σύγχρονης περιβαλλοντικής μηχανικής, λόγω των αυστηρών ορίων διάθεσης και της ανάγκης μείωσης του ενεργειακού κόστους και διασφάλισης της ανθρώπινης υγείας. Τα υγρά απόβλητα περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα και θρεπτικών, των οποίων η αποτελεσματική απομάκρυνση είναι απαραίτητη για την προστασία των υδάτινων αποδεκτών. Λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις απαιτήσεις, τα συστήματα μικτών καλλιεργειών μικροφυκών-βακτηρίων προσελκύουν αυξανόμενο ενδιαφέρον, καθώς αξιοποιούν συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις μικροοργανισμών για την ταυτόχρονη απομάκρυνση οργανικού φορτίου και θρεπτικών, μειώνοντας παράλληλα τις ενεργειακές απαιτήσεις (Hasan et al., 2023; Dai and Wang, 2024). Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα εργασία διερευνά τη συμπεριφορά μικτών καλλιεργειών μικροφυκών-βακτηρίων υπό διαφορετικές συνθήκες τροφοδοσίας, με στόχο την προκαταρκτική αξιολόγηση της σταθερότητας και της δυναμικής του συστήματος.

Υλικά και Μέθοδοι

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε κωνικές φιάλες (Κ.Φ.) εργαστηριακής κλίμακας όγκου 1,0 L με μικτές καλλιέργειες μικροφυκών και βακτηρίων (Πίνακας 1). Ως φωτοσυνθετικός μικροοργανισμός χρησιμοποιήθηκε στέλεχος του μικροφύκους *Chlorella vulgaris*, ενώ τα βακτήρια προήλθαν από αερόβια ενεργό ιλύ αστικού βιολογικού καθαρισμού. Μελετήθηκαν δύο τρόποι λειτουργίας: ασυνεχής (batch) και ημι-συνεχής τροφοδοσία (fed-batch) του υγρού αποβλήτου. Στη λειτουργία fed-batch, η καλλιέργεια υποβαλλόταν περιοδικά (3-4 ημέρες) σε φυγοκέντρηση και η βιομάζα επαναιωρούνταν σε φρέσκο θρεπτικό μέσο ίδιας σύστασης. Ως θρεπτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε μίγμα συνθετικού υγρού αποβλήτου (SWW), το οποίο προσομοιάζει την τυπική σύσταση αστικών λυμάτων, και τροποποιημένου βασικού θρεπτικού μέσου καλλιέργειας μικροφυκών (BBM) σε αναλογία 2:1 (SWW και BBM, αντίστοιχα). Τα πειράματα διεξήχθησαν υπό ελεγχόμενες συνθήκες φωτισμού και συνεχούς αερισμού.

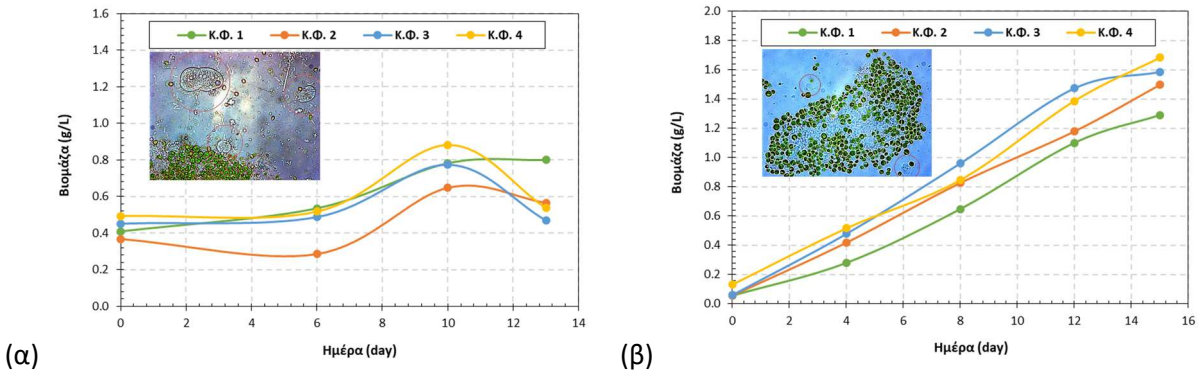
Πίνακας 1. *Αρχικές αναλογίες εμβολίου μικροφυκών-βακτηρίων στα πειράματα φλασκών.*

	Κ.Φ. 1	**Κ.Φ. 2**	**Κ.Φ. 3**	**Κ.Φ. 4**
Αναλογία μικροφυκών-βακτηρίων*	1:0	10:1	4:1	1:1

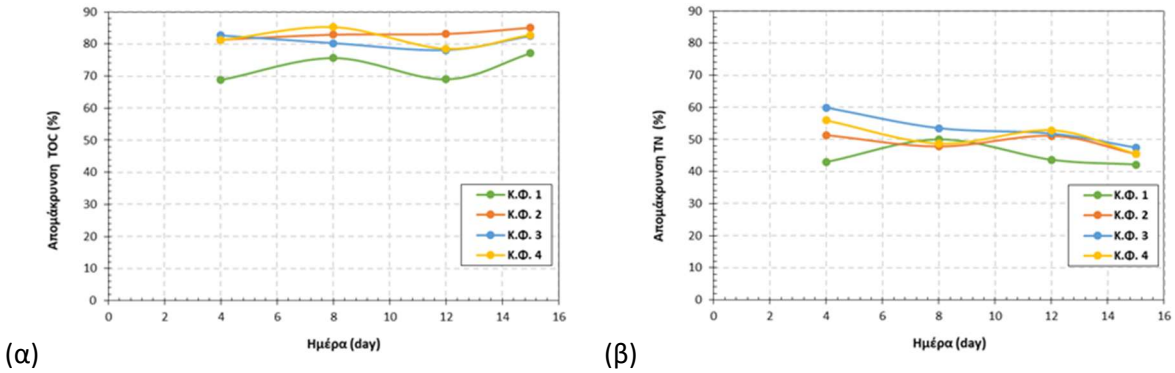
*Ο αρχικός λόγος μικροφυκών προς βακτήρια καθορίστηκε βάσει τιμών οπτικής πυκνότητας (OD_{600}).

Αποτελέσματα και Συζήτηση

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης βιομάζας στα δύο σετ πειραμάτων. Στο batch πείραμα, η συγκέντρωση της βιομάζας διατηρείται σε χαμηλότερα επίπεδα σε σύγκριση με το fed-batch, ενώ προς το τέλος της καλλιέργειας παρατηρείται πτωτική τάση, ιδιαίτερα στις κωνικές φιάλες με υψηλότερη αναλογία βακτηρίων (Κ.Φ.3 και Κ.Φ.4). Οι φιάλες αυτές ανέπτυξαν καφέ χρωματισμό τις τελευταίες ημέρες καλλιέργειας, ένδειξη της αυξημένης ανάπτυξης μικροοργανισμών προερχόμενων από την ενεργό ιλύ, όπως βακτήρια (κυρίως) και πρωτόζωα. Η παρουσία πρωτόζωων επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες μικροσκοπίου του Σχήματος 1, όπου διακρίνονται πρωτόζωα γύρω από συσσωματώματα μικροφυκών, τα οποία ενδέχεται να συνέβαλαν στη μείωση της βιομάζας μέσω θηρευτικής δράσης (predation). Αντίθετα, στο fed-batch πείραμα η βιομάζα αυξάνεται προοδευτικά και περίπου γραμμικά καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας, φθάνοντας σε συγκέντρωση έως 1,7 g/L, γεγονός που υποδηλώνει σχετικά σταθερή δυναμική του μικτού συστήματος. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η εξέλιξη της απομάκρυνσης Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) και ολικού αζώτου (TN) στο fed-batch πείραμα. Οι κωνικές φιάλες με μικτές κοινότητες μικροφυκών και βακτηρίων επιτυγχάνουν υψηλότερες απομακρύνσεις, τόσο TOC (80–85%) όσο και TN (45–60%), σε σύγκριση με τη φλάσκα μονοκαλλιέργειας μικροφυκών, γεγονός που υποδηλώνει ότι η παρουσία βακτηρίων και πρωτόζωων ενισχύει την αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου και την απομάκρυνση των αζωτούχων ενώσεων. Συνολικά, οι απομακρύνσεις TOC και TN σταθεροποιούνται από την τέταρτη ημέρα λειτουργίας, καταδεικνύοντας αμετάβλητες συνθήκες λειτουργίας και αποτελεσματική συνεργιστική δράση μικροφυκών-βακτηρίων για την απομάκρυνση άνθρακα και αζώτου.



Σχήμα 1. *Εξέλιξη της συγκέντρωσης βιομάζας και αντίστοιχες εικόνες μικροσκοπίου στο (α) batch και (β) fed-batch πείραμα.*



Σχήμα 2. *Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) TOC και (β) TN στο fed-batch πείραμα.*

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δείχνουν ότι η καλλιέργεια μικτών κοινοτήτων μικροφυκών και βακτηρίων αποτελεί μια αποδοτική προσέγγιση για την ταυτόχρονη απομάκρυνση οργανικού φορτίου και αζώτου από υγρά απόβλητα. Η λειτουργία fed-batch βελτιώνει τη σταθερότητα και τη συνολική απόδοση του συστήματος σε σύγκριση με την batch, διατηρώντας ευνοϊκές συνθήκες ανάπτυξης της βιοκοινότητας και επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Συνολικά, η συνδυασμένη δράση μικροφυκών και βακτηρίων αναδεικνύεται ως μια υποσχόμενη στρατηγική για βιώσιμες διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Ευχαριστίες: Η μελέτη αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του ευρωπαϊκού έργου NAMOR, που χρηματοδοτείται από το πρόγραμμα Horizon Europe (GA No. 101182365).

Αναφορές

Hasan, H.A.; Muhamad, M.H.; Ji, B.; Nazairi, N.A.; Jiat, K.W.; Sim, S.I.S.W.A.; Poh, A.F.M.S., 2023. Revolutionizing Wastewater Treatment with Microalgae: Unveiling Resource Recovery, Mechanisms, Challenges, and Future Possibilities. *Ecological Engineering*, 197, 107117.

Dai, C. and Wang, F., 2024. Potential Applications of Microalgae-Bacteria Consortia in Wastewater Treatment and Biorefinery. *Bioresource Technology*, 393, 130019.

Μελέτη της αποσκλήρυνσης υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες χάλυβα και χαρτοπολτού με μεμβράνες νανοδιήθησης

Β. Σαρασίδης[1], Α. Κιρτάτζε[1], Π. Πέτση[1], Δ. Σιουτόπουλος[1], Σ. Πάτσιος[1], Β. Ζασπάλης[1,2], Κ. Πλάκας[1]

[1]Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θέρμη, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[2]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: sarasidis@certh.gr

Λέξεις κλειδιά: *νανοδιήθηση, υγρά βιομηχανικά απόβλητα, αποσκλήρυνση, επαναχρησιμοποίηση, ανάκτηση μονοσθενών αλάτων*

Εισαγωγή

Η νανοδιήθηση (Nanofiltration, NF) αποτελεί μια προηγμένη διεργασία διαχωρισμού με μεμβράνες, με εκτεταμένη εφαρμογή στην επεξεργασία πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων, καθώς και σε τομείς όπως η φαρμακευτική βιομηχανία, η βιοτεχνολογία και η βιομηχανία τροφίμων. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης χαρακτηρίζονται από υψηλότερη διαπερατότητα σε σύγκριση με τις μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης (Reverse Osmosis, RO), γεγονός που συνεπάγεται χαμηλότερες απαιτήσεις λειτουργικής πίεσης. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επεξεργασία δύο πραγματικών βιομηχανικών αποβλήτων από τη βιομηχανία χάλυβα και τη βιομηχανία χαρτιού, με τη χρήση μεμβράνων NF διαφορετικής διαμόρφωσης και χαρακτηριστικών. Αξιολογήθηκε η απόδοσή τους ως προς την απόρριψη μονοσθενών (Na^+, K^+, Cl^-) και δισθενών (κυρίως Ca^{2+} και Mg^{2+}) ιόντων, το ποσοστό ανάκτησης διηθήματος, καθώς και η τάση ρύπανσης κατά τη λειτουργία τους. Σκοπός ήταν αφενός η αποσκλήρυνση των αποβλήτων και η παραγωγή διηθήματος υψηλής ποιότητας, με στόχο την επαναχρησιμοποίηση του σε επιμέρους στάδια της παραγωγικής διαδικασίας (π.χ. σε ψυκτικούς πύργους, διεργασίες πλύσης εξοπλισμού), και αφετέρου η αξιοποίηση των μονοσθενών ιόντων για την παραγωγή διαλυμάτων οξέων ή βάσεων κατόπιν περαιτέρω επεξεργασίας, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον επιτόπιο χημικό καθαρισμό (CIP), συμβάλλοντας στη βιωσιμότητα της συνολικής διεργασίας.

Υλικά και Μέθοδοι

Εργαστηριακά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο διατάξεις διήθησης: εγκάρσιας ροής και κατά μέτωπο διήθησης, στα οποία χρησιμοποιήθηκαν συνολικά τέσσερις εμπορικές μεμβράνες NF. Τα πειράματα εγκάρσιας ροής πραγματοποιήθηκαν με τις μεμβράνες dNF40 και dNF80, ενώ τα πειράματα κατά μέτωπο διήθησης διεξήχθησαν με τις μεμβράνες TRISEP® UA60 και TRISEP® XN45, ορισμένα χαρακτηριστικά των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δύο αποβλήτων προσδιορίστηκαν εργαστηριακά και ανέδειξαν σημαντικές διαφορές τόσο ως προς στη συγκέντρωση των ανόργανων ιόντων όσο και ως προς το οργανικό φορτίο.

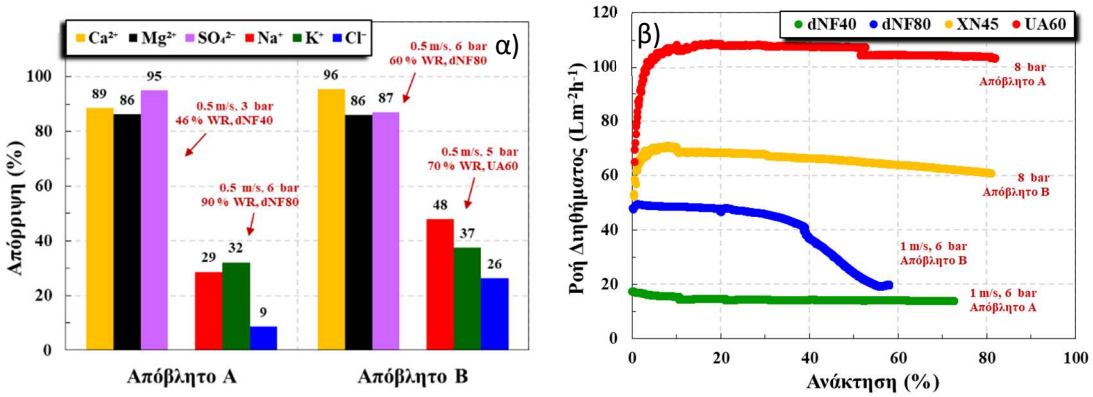
Πίνακας 1. *Χαρακτηριστικά μεμβρανών νανοδιήθησης.*

NF Μεμβράνες	**dNF40**	**dNF80**	**TRISEP® UA60**	**TRISEP® XN45**
Κατασκευαστής	NX Filtration	NX Filtration	Mann+Hummel	Mann+Hummel
Διαμόρφωση	Κοίλες Ίνες	Κοίλες Ίνες	Επίπεδα Φύλλα	Επίπεδα Φύλλα
Molecular Weight Cut-Off (Da)	400	800	1000	300-500
Διαπερατότητα ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}/bar^{-1}$)	11,3	20	14,7	11,3

Στο απόβλητο της βιομηχανίας χάλυβα (Απόβλητο Α) μετρήθηκαν pH 6.9, eC 1.9 mS/cm, 11 mg/L COD, 1.3 mg/L TOC, 145 mg/L Ca^{2+}, 11 mg/L Mg^{2+}, 249 mg/L SO_4^{2-}, 99 mg/L Na^+, 227 mg/L K^+, 316 mg/L Cl^-, ενώ στο απόβλητο της βιομηχανίας χάρτου (Απόβλητο Β) pH 8.2, eC 2.5 mS/cm, 150 mg/L COD, 51 mg/L TOC, 117 mg/L Ca^{2+}, 13 mg/L Mg^{2+}, 156 mg/L SO_4^{2-}, 472 mg/L Na^+, 16 mg/L K^+, 189 mg/L Cl^-. Για το χαρακτηρισμό των αποβλήτων χρησιμοποιήθηκαν, μεταξύ άλλων, αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα, φασματοφωτόμετρο UV-Vis και ιοντικός χρωματογράφος. Για το χημικό καθαρισμό των μεμβρανών dNF40 και dNF80 μετά από κάθε πείραμα, χρησιμοποιήθηκαν άνυδρο κιτρικό οξύ και υποχλωριώδες νάτριο. Όλα τα πειράματα ήταν διαλείποντος έργου και πραγματοποιήθηκαν υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Εξετάστηκαν δύο τιμές ταχύτητας ροής, 0,5 και 1 m/s, καθώς και δύο πιέσεις λειτουργίας (3 και 6 bar ή 5 και 8 bar).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα κυριότερα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 1. Στις δοκιμές εγκάρσιας ροής, η ταχύτητα δεν είχε σημαντική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας, ενώ και οι δύο μεμβράνες κοίλων ινών, εμφάνισαν πολύ υψηλή απόρριψη Ca^{2+} και Mg^{2+} (86-96%) και για τα δύο απόβλητα, με ποσοστά ανάκτησης διηθήματος έως 90%. Ωστόσο, καθώς το ποσοστό ανάκτησης αυξάνεται, μειώνεται η απόρριψη όλων των ιόντων. Η dNF80 παρουσίασε σαφώς καλύτερη απόδοση όσον αφορά τα μονοσθενή ιόντα (Na^+, K^-, Cl^-), με χαμηλότερα ποσοστά απόρριψης (9-32%), επιτρέποντας την επιθυμητή διέλευση αυτών, χάρη στο υψηλότερο MWCO της (Σχήμα 1α). Η ροή διηθήματος μειώθηκε κατά 5-25% για το απόβλητο Α και 30-45% για το απόβλητο Β, λόγω του ~15 φορές μεγαλύτερου οργανικού φορτίου του αποβλήτου Β, ενώ η αγωγιμότητα στο συμπύκνωμα αυξήθηκε έως 1,8 φορές. Στα πειράματα υπό βέλτιστες συνθήκες (0,5 m/s, 6 bar) με τη dNF80 και το απόβλητο Β, επιτεύχθηκε απομάκρυνση 72-98% δισθενών και 27-56% μονοσθενών ιόντων, σε ανάκτηση νερού 60%, ενώ καταγράφηκε σημαντική μείωση της ροής διηθήματος (~60%). Ο χημικός καθαρισμός αποκατέστησε τη διαπερατότητα των μεμβρανών σε ποσοστά 82-98%. Κατά την κατά μέτωπο διήθηση, επιτεύχθηκαν ποσοστά ανάκτησης 70-74% και πολύ υψηλά ποσοστά απόρριψης (>80-90%) για το Ca^{2+} και Mg^{2+} σε χαμηλές ανακτήσεις (~20%). Η μεμβράνη UA60 παρουσίασε υψηλότερες ροές διηθήματος σε σύγκριση με την XN45, ενώ καταγράφηκε μικρή μείωση ροής (~10%) κατά την επεξεργασία του αποβλήτου Α και μεγαλύτερη (14-28%) για το απόβλητο Β (Σχήμα 1β), λόγω διαφορών στη σύσταση. Παρ' όλα αυτά, δεν παρατηρήθηκαν έντονα φαινόμενα ρύπανσης, καθώς η μείωση της ροής αποδίδεται κυρίως σε φαινόμενα πόλωσης συγκέντρωσης των απορριπτόμενων ιόντων στην επιφάνεια των μεμβρανών.



Σχήμα 27. *α) Απόρριψη δισθενών και μονοσθενών ιόντων, β) προφίλ ροής διηθήματος ως προς την ανάκτηση.*

Συμπεράσματα

Όλες οι μεμβράνες που δοκιμάστηκαν παρουσίασαν υψηλή ικανότητα αποσκλήρυνσης και των δύο υγρών αποβλήτων, πετυχαίνοντας υψηλά ποσοστά απόρριψης δισθενών ιόντων υπό τις βέλτιστες συνθήκες, ενώ

παράλληλα εμφάνισαν σχετικά καλή αντοχή στη ρύπανση. Συνεπώς, η νανοδιήθηση μπορεί να αποτελέσει μια αξιόπιστη και βιώσιμη λύση για την επεξεργασία βιομηχανικών ρευμάτων και την επαναχρησιμοποίηση νερού, συμβάλλοντας στην κυκλική οικονομία. Η βελτιστοποίηση της διεργασίας βρίσκεται σε εξέλιξη, στοχεύοντας στη διατήρηση της υψηλής παραγωγικότητας νερού, στην αύξηση της ανάκτησης διαλυτών ουσιών και στη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης, παράγοντες που αναμένεται να αποτελέσουν οδηγό για την κλιμάκωση μεγέθους (scale-up).

Ευχαριστίες: Η εργασία αποτελεί μέρος του ερευνητικού έργου “Combined technologies for water, energy and solute recovery from industrial process streams - CORNERSTONE” που χρηματοδοτείται από τη Ευρωπαϊκή Ένωση. Horizon Europe under Grant Agreement No. 101138504.

Αναφορές

Baker, R.W., 2012. *Membrane technology and applications.* Chichester John Wiley & Sons.

Issaoui, M., Jellali, S., Zorpas, A.A. and Dutournie, P., 2022. Membrane technology for sustainable water resources management: Challenges and future projections. *Sustain. Chem. Pharm*, 25, p.100590.

Εφαρμογή ανακτημένου νερού σε καλλιέργειες : Ανατολική Αττική

Γ. Βιλλιώτη[1], Α. Κατσάρα[1], Γ. Στεφανάκου[1], Ι. Μάσσας[2]

[1]Εταιρεία Ύδρευσης Αποχέτευσης Πρωτεύουσας ΑΕ (ΕΥΔΑΠ), Αθήνα, Ελλάδα

[2]Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΓΠΑ), Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: gbill@eydap.gr

Λέξεις κλειδιά: *ανακτημένο νερό, επαναχρησιμοποίηση, πειραματικοί αγροί,, εδαφικά χαρακτηριστικά, θρεπτική κατάσταση φυτών, άρδευση, Ανατολική Αττική.*

Εισαγωγή

Η αποτύπωση πιθανών μεταβολών σε εδάφη και φυτά σε πειραματικούς αγρούς στα Σπάτα όπου αξιοποιήθηκαν επεξεργασμένες εκροές αντίστοιχων ποιοτικών χαρακτηριστικών με τις επεξεργασμένες εκροές του ΚΕΛ Ραφήνας-Πικερμίου και Σπάτων-Αρτέμιδας και η επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων εκροών αντίστοιχων ποιοτικών χαρακτηριστικών με τις επεξεργασμένες εκροές του ΚΕΛ Μαραθώνα σε εδάφη καλλιέργειας κηπευτικών στην Ανατολική Αττική.

Υλικά και Μέθοδοι

Παρακολούθηση εδαφικών χαρακτηριστικών με αναλύσεις φυσικοχημικών και μικροβιακών παραμέτρων με προσδιορισμό δεικτών ποιότητας εδαφών, αναλύσεις βαρέων μετάλλων, δυνητικών παθογόνων οργανισμών, σε πειραματικούς αγρούς εφαρμογής επεξεργασμένων εκροών αντίστοιχων ποιοτικών χαρακτηριστικών με τα ΚΕΛ Ανατολικής Αττική. Επιπρόσθετα υλοποιείται παρακολούθηση χαρακτηριστικών φυτικών ιστών με συγκριτική αξιολόγηση των επιπέδων θρεπτικών σε συνδυασμό με αξιολόγηση θρέψης με συγκριτική ανάλυση επιφυτικού μικροβιώματος καρπών και φύλλων σε εδάφη καλλιέργειας κηπευτικών στην Ανατολική Αττική.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο πλαίσιο της συνεργασίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΓΠΑ) και της Εταιρεία Ύδρευσης Αποχέτευσης Πρωτεύουσας ΑΕ (ΕΥΔΑΠ), το χρονικό διάστημα Μάιος 2020 έως Νοέμβριος 2020 οι αρδευτικές ανάγκες των φυτών των δυο πειραματικών αγρών (αμπελώνας και ελαιώνας) στα Σπάτα, καλύφθηκαν με την εφαρμογή επεξεργασμένων εκροών αντίστοιχων ποιοτικών χαρακτηριστικών με τις επεξεργασμένες εκροές του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ) των Δήμων Ραφήνας- Πικερμίου και Σπάτων- Αρτέμιδας (ΕΕ).

Τα αποτελέσματα μεγάλου όγκου αναλύσεων που αφορούσαν στις φυσικοχημικές ιδιότητες και στα μικροβιολογικά χαρακτηριστικά των εδαφών αλλά και στην συγκέντρωση θρεπτικών και τοξικών στοιχείων και στη σύνθεση του μικροβιώματος στα φυτά, έδειξαν ότι η άρδευση με επεξεργασμένες εκροές συγκεκριμένων ποιοτικών χαρακτηριστικών δεν επέδρασαν αρνητικά στην ποιότητα των εδαφών και στην υγεία των φυτών. Για την επαναξιολόγηση των δεικτών ποιότητας εδαφών και της θρεπτικής κατάστασης των φυτών υλοποιήθηκε νέο πρόγραμμα διάρκειας δώδεκα μηνών (ολοκληρώθηκε τον Σεπτέμβριο του 2025) για την αποτύπωση πιθανών μεταβολών στους δυο πειραματικούς αγρούς.

Προϋπόθεση για την επιτυχή και ασφαλή εφαρμογή νερού επεξεργασμένων εκροών (ανακτημένου νερού) ΚΕΛ σε ευρεία κλίμακα η αυστηρή τήρηση των κανονιστικών πλαισίων, αλλά και η υλοποίηση πιλοτικής εφαρμογής τους, σε τυπικές ελληνικές καλλιέργειες που θα επιτρέψει την βελτιστοποίηση της μεθοδολογίας εφαρμογής με την ακριβή περιγραφή των αποτελεσμάτων στο πεδίο και τον έλεγχο των πιθανών επιπτώσεων στα αγρο- οικοσυστήματα.

Το ΓΠΑ σε συνεργασία με την Γενική Διεύθυνση Μεγάλων Έργων της ΕΥΔΑΠ, πραγματοποίησε από την άνοιξη του 2025 πιλοτική εφαρμογή άρδευσης με ανακτημένο νερό από το ΚΕΛ Θριασίου, σε κηπευτικά (μελιτζάνα & μαρούλι) στην Ανατολική Αττική (Μαραθώνα). Οι υποδομές και οι εγκαταστάσεις του συνεργαζόμενου παραγωγού χρησιμοποιήθηκαν για την υλοποίηση του έργου και στα αποτελέσματα του προτεινόμενου προγράμματος που αναμένονται να ολοκληρωθούν σύντομα, περιλαμβάνονται η αξιολόγηση αγρονομικής απόδοσης και οικοσυστημικών λειτουργιών αλλά και η ανάδειξη της αναπτυξιακής προοπτικής της επαναχρησιμοποίησης και άρδευσης.

Τα τελικά αποτελέσματα που θα ανακοινωθούν σε ευρύτερο κοινό , θα περιλαμβάνουν συμμετοχή σε κοινές συναντήσεις με τοπικούς παράγοντες για ανταλλαγή πληροφοριών και διαμόρφωση κοινών στοχεύσεων, διάχυση αποτελεσμάτων και ανταλλαγή απόψεων με τις τοπικές κοινωνίες και τους αγρότες μέσω εκδηλώσεων σε τοπικό επίπεδο. Η Ομάδα έργου θα συμμετέχει σε εκδηλώσεις, ημερίδες που η Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε. θα είναι χορηγός ή οργανωτής, με στόχο την ενημέρωση και την ανάδειξη των προοπτικών χρήσης του ανακτημένου νερού.

Αναφορές

Kalra, Y.P.& Soil and Plant Analysis Council (Eds). (1998) Handbook of reference methods for plant analysis. CRS Press

Klute, A.,&Page,A.L. (Eds). (1982). Methods of soil analysis (2nd ed). American Society of Agronomy: Soil Science Society of America

Συσχέτιση κατανάλωσης φαρμακευτικών ουσιών με την παρουσία τους στα νοσοκομειακά λύματα και αξιολόγηση της απομάκρυνσης τους με συνδυασμό MBR και UV/H_2O_2 σε κλίμακα επίδειξης

Α. Ξενάκη[1], Α. Στεφανάτου[1], Γ. Γατίδου[1], Φ. Γάλλιου[2], Σ. Γυπαράκης[3], Σ. Δοκιανάκης[2], Ε. Καραγιάννης[3], Ε. Πέττας[3], Ν. Παπαστεφανάκης[3], , Θ. Μανιός[2], Α. Στασινάκης[1] και Μ. Φουντουλάκης[4]

[1]Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη, Ελλάδα

[2]Τμήμα Γεωπονίας, Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο, Ηράκλειο, Ελλάδα

[3]Medical Waste Περιβαλλοντική Διαχείριση Α.Ε. , Ηράκλειο, Ελλάδα

[4]Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: fountoulakis@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *αντιβιοτικά; αστικά λύματα; νοσοκομειακά λύματα; βιολογική επεξεργασία*

Εισαγωγή

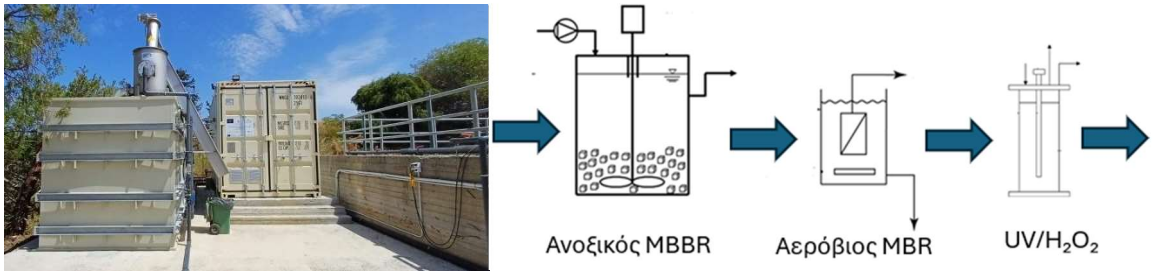
Η παρουσία φαρμακευτικών ουσιών στις εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) έχει αναδειχθεί ως ένα σημαντικό ζήτημα, λόγω των πιθανών επιπτώσεών τους τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στα οικοσυστήματα. Τα νοσοκομεία αποτελούν σημαντική πηγή αυτών των ρύπων, καθώς τα λύματά τους περιέχουν συχνά ένα ευρύ φάσμα φαρμακευτικών ενώσεων (Verlicchi, 2018). Τα εν λόγω λύματα συνήθως καταλήγουν στα αστικά δίκτυα αποχέτευσης, είτε χωρίς επεξεργασία είτε μετά από επιτόπιες διεργασίες επεξεργασίας, όπως η μέθοδος της ενεργού ιλύος και η απολύμανση. Αν και οι μέθοδοι αυτοί μπορούν να μειώσουν σημαντικά το οργανικό φορτίο, γενικά δεν είναι αποτελεσματικοί για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών και άλλων μικρορύπων (Majumder et al., 2021). Αντικείμενο της εργασίας αυτής ήταν α) να συλλέξει δεδομένα καταναλώσεων από το φαρμακείο του νοσοκομείου και να τα συσχετίσει με τις πραγματικά μετρούμενες τιμές στα λύματα και β) να αξιολογήσει την αποδοτικότητα μιας επιδεικτικής μονάδας επεξεργασίας που έχει εγκατασταθεί στο νοσοκομείο και περιλαμβάνει βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) και μονάδα προχωρημένης επεξεργασίας με συνδυασμό UV/H_2O_2.

Υλικά και Μέθοδοι΄

Δεδομένα κατανάλωσης φαρμάκων, καθώς και δείγματα νοσοκομειακών λυμάτων, συλλέχθηκαν από το Βενιζέλειο Γενικό Νοσοκομείο Ηρακλείου. Το υπό μελέτη νοσοκομείο αποτελεί μια μεγάλης κλίμακας υγειονομική μονάδα (850 κλίνες, 1000 εργαζόμενοι) και παρέχει πλήρες φάσμα ιατρικών υπηρεσιών, περιλαμβάνοντας διάφορα τμήματα, όπως Καρδιολογικό, Ενδοκρινολογικό, Μονάδα Εντατικής Θεραπείας, Παθολογικό, Ογκολογικό, Ακτινολογικό, Εξωτερικά Ιατρεία κλπ. Η βάση δεδομένων που παρασχέθηκε σε αρχείο Excel περιλάμβανε πληροφορίες για τα χορηγούμενα φάρμακα ανά τμήμα, τις δραστικές ουσίες και την κατανάλωση, ενώ συμπληρωματικά στοιχεία αντλήθηκαν από διεθνείς βάσεις δεδομένων (GALINOS, DRUGBANK, EMA, FDA, MEDICINES.ORG).

Στο νοσοκομείο έχει εγκατασταθεί μονάδα επιδεικτικής κλίμακας για την επεξεργασία των νοσοκομειακών λυμάτων που περιλαμβάνει α) ανοξικό αντιδραστήρα κινούμενης κλίνης (anoxic-MBBR), β) βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) και γ) μονάδα προχωρημένης επεξεργασίας με συνδυασμό UV/H_2O_2 (Εικόνα 1). Δείγματα από την εκροή της μονάδας συλλέγονταν κάθε 15 ημέρες και αναλύονταν για την παρουσία φαρμακευτικών ουσιών με τη χρήση συστήματος LC–MS/MS, αποτελούμενου από σύστημα υπερυψηλής απόδοσης υγρής χρωματογραφίας (UHPLC) συνδεδεμένο με φασματογράφο μάζας τριπλού τετραπόλου (EVOQ Elite, Bruker Corporation, Γερμανία). Η ανάλυση επικεντρώθηκε σε επιλεγμένες

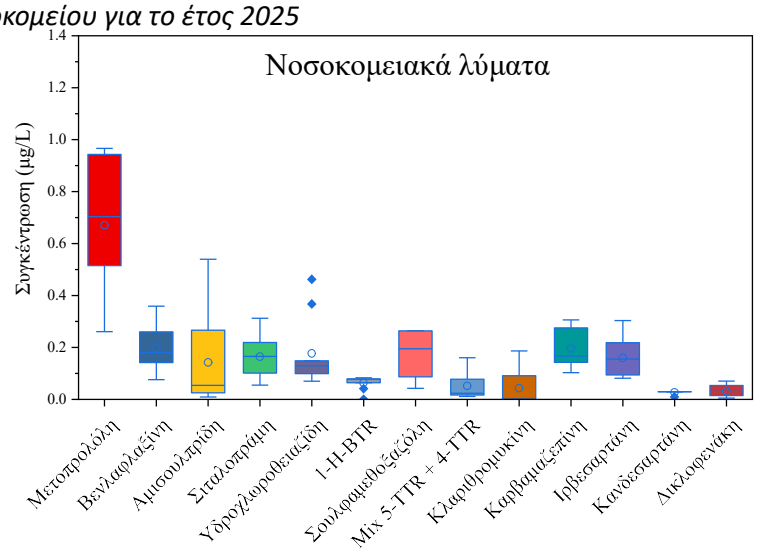
φαρμακευτικές ενώσεις που περιλαμβάνονται στη νέα ευρωπαϊκή οδηγία για τα αστικά λύματα (Urban Wastewater Directive, 2024) και συγκεκριμένα τις ουσίες μετοπρολόλη, βενλαφλαξίνη, αμισουλπρίδη, σιταλοπράμη, υδροχλωροθειαζίδη, σουλφαμεθοξαζόλη, κλαριθρομυκίνη, καρβαμαζεπίνη, ιρβεσαρτάνη, κανδεσαρτάνη και δικλοφενάκη.



Σχήμα 1. *Επιδεικτική μονάδα επιτόπιας επεξεργασίας νοσοκομειακών λυμάτων στο Ηράκλειο Κρήτης*

Αποτελέσματα και συζήτηση

Υψηλότερες συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών καταγράφηκαν για της ουσιες μετοπρολόλη, βενλαφλαξίνη, σιταλοπράμη και καρβαμαζεπίνη (Σχήμα 2). Τα αποτελέσματα από την επιδεικτική μονάδα έδειξαν ότι η βιολογική επεξεργασία επιτυγχάνει απομάκρυνση περίπου 60% της συνολικής συγκέντρωσης των υπο εξέταση ενώσεων. Από αυτές υψηλότερη απομάκρυνση καταγράφηκε για την μετοπρολόλη (>90%) ενώ η μικρότερη για την καρβαμαζεπίνη (<30%) ***Σχήμα 2.*** *Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στα λύματα του νοσοκομείου για το έτος 2025*



Συμπεράσματα

Παρατηρήθηκε έντονη εποχιακή διακύμανση στις συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων φαρμακευτικών ουσιών. Με βάση τα δεδομένα κατανάλωσης, επιτεύχθηκε ικανοποιητική πρόβλεψη των μετρούμενων συγκεντρώσεων για σημαντικό ποσοστό των δραστικών ουσιών. Η βιολογική επεξεργασία οδήγησε σε απομάκρυνση περίπου 60%, ενώ η εφαρμογή προχωρημένης οξείδωσης (UV/H_2O_2) αύξησε σημαντικά την αποδοτικότητα απομάκρυνσης.

Ευχαριστίες: Η εργασία αυτή χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Πρόγραμμα LIFE. Έργο “LIFE22-ENV-EL-HIPPOCRATES”, “A Holistic Approach towards onsite hospital wastewater treatment”, Αριθμός έργου: 101113941.

Αναφορές

Majumder, A., Gupta, A.K., Ghosal, P.S., Varma, M. 2021. A review on hospital wastewater treatment: a special emphasis on occurrence and removal of pharmaceutically active compounds, resistant microorganisms, and SARS-CoV-2. *J. Environ. Chem. Eng*., 9, 104812

Verlicchi, P. 2018. Hospital Wastewaters: Characteristics, Management, Treatment and Environmental Risks. *The Handbook of Environmental Chemistry.,* Springer, Cham

A sustainable and innovative management system for toxic cyanobacteria blooming of surface waters with combined energy production, sustainable agriculture, and food safety (CYANOTECH).

M.G. Antoniou[1,*], N. Tsiarta[1], E. Chatziathanasiou[1], A. Hadjicosti[1], Y. Yan[2], I. Fotidis[2-3], G. Neofytou[4], A. Chrysargyris[4], N. Tzortzakis[4], R. Konkel[5] and H. Mazur-Marzec[5]

[1]*Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, 3036 Lemesos, Cyprus*
[2]*School of Civil Engineering Southeast University, Nanjing, 210096, China*
[3]*School of Agriculture, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece*
[4]*Department of Agricultural Sciences, Biotechnology and Food Science, Cyprus University of Technology, 3603 Limassol, Cyprus.*
[5]Department of Marine Biology and Biotechnology, Faculty of Oceanography and Geography, University of Gdańsk, Gdynia, Poland
Corresponding author email: maria.antoniou@cut.ac.cy

keywords: *cyanobacteria, anaerobic co-digestion, tandem mass spectroscopy, crop*

Introduction

Cyanobacteria, commonly known as blue-green algae, remain a significant concern due to their persistence in aquatic environments and their ability to produce toxic metabolites (cyanotoxins). Nutrient enrichment of water resources from human activities (such as agriculture, urbanization, and sewage runoffs), along with global warming and water scarcity, drives the global blooming of cyanobacteria. Besides the aesthetic (undesirable taste, color, and odor) and environmental effects of cyanobacteria harmful blooms (cyano-HABs), a number of economic sectors, including tourism, fisheries, food, health, and water industries, experience annual losses in the range of millions USD. With so many diverse sectors of modern living being affected by the same problem, it is crucial to develop and apply innovative and sustainable management systems for toxic cyanobacteria that can be easily integrated into existing infrastructure. The CYanoTech project aimed to address water availability, quality, and scarcity caused by anthropogenic activities (such as intensive agriculture and livestock activities) by applying an innovative approach to safeguard surface water quality from further deterioration, while utilizing harmful waste as raw materials for the production of fertilizers, food, and energy. The CYanoTech approach comprises of the removal of the excess aquatic biomass (cyanobacteria cells and algae) from water with a low-energy non-mechanical separation technology (tangential flow separator), the treatment of the aquatic biomass for the production of energy and biofertilizers (struvite), and the application of treated and untreated surface water in hydroponic cultures that produces safe for consumptions crops (cyanotoxins-free crops). Finally, an Environmental Life-Cycle Analysis was conducted for the chemical oxidation and the anaerobic co-digestion processes.

Materials and methods

The treatment experiments for toxic cyanobacteria were conducted using water collected from Kouris Dam (District of Lemesos, Cyprus), which was spiked with cyanobacteria and aglae species grown in the lab in BG-11 medium. The concentration of cyanobacteria was measured with the PSI AquaPen, a hand-held PAM fluorometer that measures photosynthetic parameters in both algal and cyanobacterial suspensions. For ozone, the indigo method was used as described by Bader & Hoigné (1981). Standard solution of potassium indigotrisulfonate (indigo) reacted with standard solutions of ozone (Figure 1) produced by diffusion ozone in milli-Q water into an ozone collection bottle that was chilled near T= 0 °C. For the anaerobic co-digestion experiments, the cyanobacterial biomass was first pre-treated via grinding, ultrasonication, chemical, and thermal treatments, and then co-digested with a mesophilic inoculum (37 ± 1°C) obtained from a lab-scale manure-fed continuous stirred tank reactor. Batch experiments were first conducted to optimize the process. The liquid digested was then used to produce struvite as described in Kallikazarou et al (2025). To

evaluate the toxicity of cyanobacteria cells and cyanotoxins on seed germination, a pure non-toxic culture of *Microcystis sp.* alone or in combination with various concentrations of the cyanotoxin microcystin-LR.

Figure 1. Calibration curve of Indigo (left) and solutions(right) with 1 mL of indigo and 5 mL of phosphate buffer in milli-Q water. Concentration range 0.5 to 15 μM.

Results and discussion

The excess aquatic biomass (cyanobacteria cells and algae) was efficiently removed from the treated water by the tangential flow separator as long as the treated water was under eutrophic or ultra-eutrophic state. Ozonolysis was able to remove both toxins and cyanobacteria cells; however, the O_3 dose depended on the concentration and speciation of the phytoplankton. The pre-treatments broke down the aquatic biomass and made it more bioavailable for degradation under anaerobic conditions. Struvite was successfully produced from the effluent of the anaerobic process. In general, the seeds were not affected by the presence of cyanotoxins during germination, even at high toxin concentrations. Seed exposure to the solution of the non-toxic strain enhanced their growth, acting as a fertilizer. Finally, an Environmental Life Cycle Analysis (LCA) confirmed that the processes of the CYanoTech approach significantly reduce the environmental impact of cyano-HABs by up to 85% compared with no action.

Conclusions

Based on the above, it is clear that there is no “cookie-cutter solution” for the mitigation of toxic cyanobacteria, because of the inherent variability of this problem. However, the CYANOTECH approach has shown that it can significantly address the adverse effects of this problem while producing marketable products (energy and biofertilizers). The energy produced can be potentially utilized to run all the aforementioned processes, making it self-sustainable.

Acknowledgements: The authors are thankful to the European Union and the Republic of Cyprus through the Research and Innovation Foundation (RIF) of Cyprus, that have co-financed the project CYANOTECH (EXCELLENCE/0421/0212).

References

Huisman, J. et al, Cyanobacterial blooms, Nature Reviews: Microbiology, 16 (2018) 471–483.
Sanseverino, I., et al., Algal bloom and its economic impact; EUR 27905 EN

CYANOTECH: A sustainable and innovative management system for toxic cyanobacteria blooming of surface waters with combined energy production, sustainable agriculture, and food safety. (https://cyanotechproject.wordpress.com/, accessed on 5/3/26)
Bader, H. & Hoigné, J., 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research,* (15)4, 449-456.

Kallikazarou, N., Nisiforou, O., Kokkinidou, D.A., Koutsokeras, L., Michael, C., Castro, J.L., Anayiotos, A.S., Constantinides, G., Botsaris, G., Fotidis, I.A., Antoniou, M.G. 2025. Pilot-scale production of high-purity struvite fertilizer from livestock waste: Outcomes of the RE-LIVE WASTE project in Cyprus, *Journal of Environmental Management*, 393, 127009.

Πιλοτικές δοκιμές απομάκρυνσης νιτρικών από υπόγεια ύδατα με ηλεκτροδιαπίδυση

Α. Βουτετάκη[1,2], Π. Σεφερλής[2], Α. Παπαδόπουλος[1], Δ. Σιουτόπουλος[1], Κ. Πλάκας[1]

[1]Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[2]Τμήμα Μηχανολογικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ) , Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: sioutop@certh.gr

Λέξεις κλειδιά: *νιτρικά, επεξεργασία πόσιμου νερού, ηλεκτροδιαπίδυση, πιλοτικές δοκιμές, νερό άρδευσης, κυκλική οικονομία*

Εισαγωγή

Η απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) από τα υπόγεια ύδατα αποτελεί συνεχή πρόκληση που απασχολεί την περιβαλλοντική και επιστημονική κοινότητα εδώ και χρόνια. Η παρουσία τους στο πεπτικό σύστημα βρεφών και ζώων, μετά τη μετατροπή τους σε νιτρώδη ιόντα, μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα υγείας. Στην Ευρώπη, η ισχύουσα οδηγία για το πόσιμο νερό και τα υπόγεια ύδατα ορίζει ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση των NO_3^- τα 50 mg/L (EU 2020/2184). Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες για τον έλεγχο των νιτρικών ιόντων στο πόσιμο νερό είναι η βιολογική απονιτροποίηση, η καθίζηση, η ανταλλαγή ιόντων, η προσρόφηση, οι τεχνολογίες μεμβρανών όπως η αντίστροφη ώσμωση (RO), η νανοδιήθηση (NF) και, πιο πρόσφατα, η ηλεκτροδιαπίδυση (ED) (Abascal et al., 2022, Aliaskari & Schäfer, 2021). Η ηλεκτροδιαπίδυση αποτελεί βιώσιμη επιλογή για τον έλεγχο των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα, με ελάχιστη προσθήκη χημικών. Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η χρήση συστήματος ED πιλοτικής κλίμακας για την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων από υπόγεια ύδατα στην περιοχή της Λιτής του Δήμου Ωραιοκάστρου. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαλείποντος έργου (batch tests) για τον προσδιορισμό των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών, με έμφαση στην ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας (Energy Consumption, EC), στη μεγιστοποίηση της απόδοσης ρεύματος (Current Efficiency, CE) και της απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων. Ακολούθησαν πιλοτικές δοκιμές σε λειτουργία feed-and-bleed (τροφοδοσία-απαγωγή), με απομάκρυνση του προϊόντος (καθαρό νερό) και προσθήκη νέας τροφοδοσίας. Στη συνέχεια, εκτιμήθηκε η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε μελέτη βελτιστοποίησης με χρήση γραμμικού μοντέλου φωτοβολταϊκών πάνελ και μπαταριών για να προσδιοριστεί ο βέλτιστος αριθμός που απαιτείται για την επεξεργασία των υπόγειων υδάτων, ενώ υπολογίστηκε και το ετήσιο λειτουργικό κόστος της μονάδας για ένα 20ετές επενδυτικό πλαίσιο.

Υλικά και Μέθοδοι

Σε όλες τις πιλοτικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε η ED διάταξη της εταιρείας PCCell GmbH (DE). Η συστοιχία των ED μεμβρανών περιλάμβανε 40 ζεύγη κατιονικών (PCCell MVK) και ανιονικών (PCCell MVA) μεμβρανών, τοποθετημένες μεταξύ δύο ηλεκτροδίων από τιτάνιο, με επικάλυψη Pt/Ir. Η ενεργός επιφάνεια κάθε φύλλου μεμβράνης ήταν 380 cm^2, επομένως η συνολική επιφάνεια των μεμβρανών ήταν 3,04 m^2. Για την προετοιμασία του διαλύματος ηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκε θειικό νάτριο (Na_2SO_4, Sigma-Aldrich) συγκέντρωσης 0,25 M. Η στοιχειομετρική ανάλυση των ιόντων πραγματοποιήθηκε με ιοντική χρωματογραφία χρησιμοποιώντας το σύστημα Prominence LC-20Ai (Shimadzu, Japan) εξοπλισμένο με στήλη IC SI-52 4E (Shodex, Japan).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Κατά τις δοκιμές διαλείπουσας λειτουργίας μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού ανακυκλοφορίας (150 ή 300 L/h) για διαφορετικές τιμές εφαρμοζόμενης τάσης (5, 15, 20 και 30V) στην απόδοση του συστήματος ED. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σχεδόν σε όλες τις δοκιμές η αύξηση του ρυθμού ροής οδηγεί σε αυξημένη απόρριψη ιόντων. Όσον αφορά την εφαρμοζόμενη τάση, όπως αναμενόταν, οι δοκιμές δείχνουν ότι η απομάκρυνση των ιόντων αυξάνεται με την αύξηση της επιβαλλόμενης τάσης. Συγκεκριμένα, στη μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση (30 V), η απόρριψη είναι ταχεία και αποτελεσματική, φτάνοντας σχεδόν σε πλήρη απομάκρυνση των ιόντων σε διάστημα 30 λεπτών. Για την επιλογή των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών, εκτός από την υψηλή απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων, οι επιλεγμένες συνθήκες πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή απόδοση ρεύματος, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και να διατηρούν χαμηλό δείκτη προσρόφησης νατρίου (SAR) για το απόρρευμα του συμπυκνώματος της διεργασίας. Λαμβάνοντας υπόψη όλους τους παραπάνω παράγοντες, προκύπτει ότι η Δοκιμή Νº6 (Πίνακας 1), με επιβαλλόμενη τάση 15 V και ρυθμό ανακυκλοφορίας 150 L/h, εμφανίζει τα βέλτιστα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, στις συνθήκες αυτές καταγράφεται σημαντική απομάκρυνση νιτρικών ιόντων (61%), μέτρια ενεργειακή κατανάλωση (0,15 kWh/m^3), ο χαμηλότερος δείκτης SAR (1,88) για το ρεύμα του παραγόμενου συμπυκνώματος και η υψηλότερη απόδοση ρεύματος (48%).

Οι δοκιμές feed-and-bleed έδειξαν ότι τα νιτρικά ιόντα παρουσιάζουν σταθερό ρυθμό απομάκρυνσης. Ξεκινώντας από συγκεντρώσεις στα επίπεδα των 52-56 mg/L (υπόγεια ύδατα) και καταλήγοντας σε τιμές μεταξύ 10-20 mg/L στο τέλος των πειραματικών δοκιμών, προσδιορίστηκε ότι η απόδοση απομάκρυνσης των νιτρικών ιόντων κυμαίνεται μεταξύ 65-80%. Ταυτόχρονα, τα αποτελέσματα των δοκιμών υποδηλώνουν ότι το συμπύκνωμα της ηλεκτροδιαπίδυσης, είναι ένα απόρρευμα εμπλουτισμένο σε νιτρικά ιόντα (400-600 mg/L) το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί ως ένα εξαιρετικά ωφέλιμο υγρό λίπασμα για τις καλλιέργειες.

Πίνακας 1. *Πειραματικές συνθήκες και λειτουργικές παράμετροι των batch δοκιμών ED*

Πείραμα	Ογκομετρική παροχή (L/h)	Τάση (V)	Απομάκρυνση NO_3^- (%)	Κατανάλωση ενέργειας (kWh/m^3)	Απόδοση ρεύματος (%)	Δείκτης SAR	Αγωγιμότητα (mS/cm)
#1	300	10	39	0.14	34	3.00	1.30
#2	300	15	52	0.13	40	3.16	1.35
#3	150	20	45	0.15	40	2.66	1.60
#6	150	15	61	0.15	48	1.88	1.47
#7	300	20	81	0.20	41	1.99	1.75
#15	150	5	7	0.04	20	2.96	1.90
#18	300	30	91	0.97	34	3.60	2.50

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η διαλείπουσα και feed-and-bleed λειτουργία μιας μονάδας ED πιλοτικής κλίμακας για την απομάκρυνση νιτρικών ιόντων από υπόγεια ύδατα. Οι δοκιμές έδειξαν σημαντική (70-80%) απομάκρυνση των NO_3^-, με αποτέλεσμα το αραιό απόρρευμα να πληροί τις προδιαγραφές του πόσιμου νερού της ΕΕ (<50 mg/L). Ταυτόχρονα, το πυκνό απόρρευμα περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων (400-600 mg/L), καθιστώντας το κατάλληλο για αρδευτικούς σκοπούς. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι το εν λόγω πιλοτικό σύστημα ηλεκτροδιαπίδυσης θα μπορούσε να λειτουργεί αυτόνομα με τη χρήση 14 φωτοβολταϊκών πάνελ, 8 μπαταριών και άντληση 40 Wh/έτος από το

δίκτυο. Για χρονική περίοδο 20 ετών, το πάγιο κόστος της μονάδας προσδιορίζεται στα περίπου 46.000 $, συμπεριλαμβανομένων των δαπανών συντήρησης και κεφαλαίου, με λειτουργικό κόστος στα 6,9 $/$m^3$.

Ευχαριστίες: Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του έργου AQUASOLE το οποίο έλαβε χρηματοδότηση από την Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας στα πλαίσια της πρόσκλησης Επενδυτικά Σχέδια Καινοτομίας (ΚΜΡ6-0083181).

Αναφορές

Abascal, E., Gómez-Coma, L., Ortiz, I., & Ortiz, A. (2022). Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies. Science of the total environment, 810, 152233.

Aliaskari, M., & Schäfer, A. I. (2021). Nitrate, arsenic and fluoride removal by electrodialysis from brackish groundwater. Water Research, 190, 116683.

Παραγωγή αλκαλικών και όξινων διαλυμάτων από υφάλμυρα βιομηχανικά απόβλητα μέσω ηλεκτροδιαπίδυσης με διπολικές μεμβράνες

Π. Πέτση, Δ. Σιουτόπουλος, Β. Σαρασίδης, Σ. Πάτσιος και Κ. Πλάκας

Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: petsi@certh.gr

Λέξεις κλειδιά: *ηλεκτροδιαπίδυση; διπολικές μεμβράνες; κατιοντικές μεμβράνες; ανιοντικές μεμβράνες; NaOH; HCl; υγρά απόβλητα, χαρτοβιομηχανία; βιομηχανία χάλυβα; κυκλική οικονομία*

Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες, η εντατική βιομηχανοποίηση σε τομείς όπως η βυρσοδεψεία, τα μεταλλεία και η εξόρυξη, η βιομηχανία παραγωγής πετρελαίου & φυσικού αερίου, τροφίμων κ.α., έχει οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της παραγωγής υγρών αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα (0,5-400 g/L ανάλογα με τη βιομηχανία) και οργανικό φορτίο (Panagopoulos, 2021). Η ανεξέλεγκτη απόρριψή τους διαταράσσει τόσο το χερσαίο και όσο και το υδάτινο οικοσύστημα, επηρεάζοντας την ανάπτυξη των φυτών και την βιοποικιλότητα. Η διήθηση με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης που χρησιμοποιείται ευρέως για την επεξεργασία των παραπάνω αποβλήτων θεωρείται αρκετά ενεργοβόρα, ενώ παράλληλα απαιτείται η περαιτέρω επεξεργασία του συμπυκνώματος. Για αυτό τον λόγο το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην ανάπτυξη εναλλακτικών διεργασιών, οι οποίες δεν εστιάζουν μόνο στην επεξεργασία, αλλά και στην ανάκτηση νερού και χρήσιμων υλικών στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας. Η διεργασία της Ηλεκτροδιαπίδυσης με Διπολικές Μεμβράνες (Bipolar Membrane Electrodialysis, BMED) συνδυάζει τον διαχωρισμό των ιόντων, μέσω του μηχανισμού της ηλεκτροδιαπίδυσης (ED) με την ταυτόχρονη διάσταση του νερού σε H^+ και OH^- με τη βοήθεια διπολικών μεμβρανών (Bipolar Membranes, BPMs) προς παραγωγή οξέων και βάσεων (Luo et al., 2022). Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η απόδοση ζευγών BPMs και μεμβρανών ιοντο-εναλλαγής για την παραγωγή αλκαλικών (NaOH) και όξινων (HCl) διαλυμάτων από απόβλητα βιομηχανίας πολτού & χάρτου και χαλυβουργίας. Αρχικά διεξήχθησαν πειράματα BMED με εμπορικά διαθέσιμες μεμβράνες ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Membrane, CEM) και ανιόντων (Anion Exchange Membranes, AEM) με σκοπό την επιλογή του βέλτιστου ζεύγους μεμβρανών CEM-BPM και AEM-BPM. Στη συνέχεια υλοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με τα επιλεγμένα ζεύγη με σκοπό τη βελτιστοποίηση των κύριων λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας, όπως η ροή ανακυκλοφορίας (F_{rec}), η εφαρμοζόμενη τάση (E) και ο λόγος του όγκου των δύο ρευμάτων τροφοδοσίας (V_{T2}/V_{T1}), με βάση τη μέγιστη ανάκτηση Na^+ ή Cl^- (Recovery, $R_{Na/Cl}$), τη μέγιστη απόδοση ρεύματος (Current Efficiency, CE) και την ελάχιστη ενεργειακή κατανάλωση (Energy Consumption, EC). Τέλος, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε πραγματικά απόβλητα, χωρίς και μετά από επεξεργασία με μεμβράνες νανοδιήθησης (Nanofiltration, NF).

Υλικά και Μέθοδοι

Σε όλες τις δοκιμές βελτιστοποίησης χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά διαλύματα με χρήση απιονισμένου νερού. Το διάλυμα τροφοδοσίας παρασκευάστηκε με NaCl (Sigma Aldrich) και ο ηλεκτρολύτης με Na_2SO_4 (Chemsolute®). Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε εμπορική διάταξη ηλεκτροδιαπίδυσης (BED1-2 Compact Measurement model) της γερμανικής εταιρεία PCCell GmbH (DE), ενώ τα δείγματα που συλλέχθηκαν, αναλύθηκαν με ιοντική χρωματογραφία (Prominence LC-20Ai system, Shimadzu, Japan).

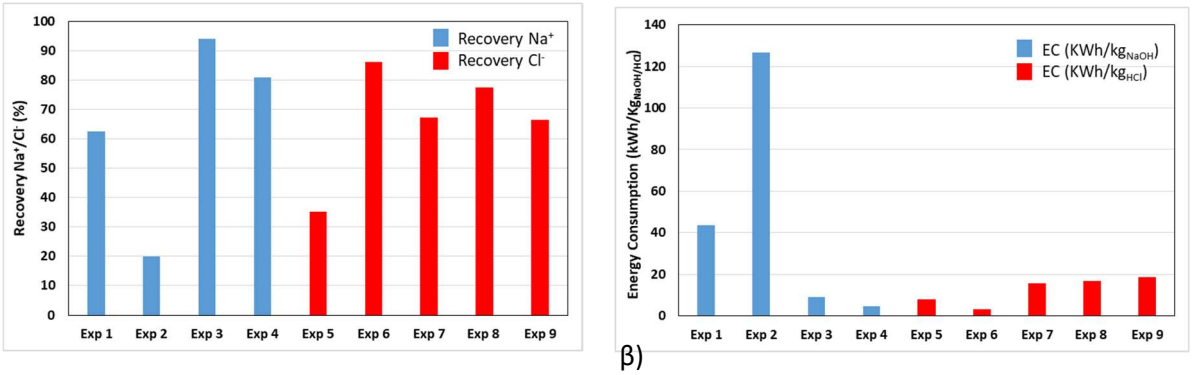
Αποτελέσματα και συζήτηση

Η συγκριτική αξιολόγηση των CEMs και AEMs έδειξε ότι το εύρος ανάκτησης Na^+ και Cl^- κυμαίνεται μεταξύ 9.5-91 % και 84,5-100 %, αντίστοιχα, μετά από 60 min λειτουργίας. Η CE ήταν αρκετά χαμηλή για όλες τις

μεμβράνες και στις δύο περιπτώσεις, ενώ η EC κυμάνθηκε από 13.8 έως 73.8 kWh/kg_{NaOH} και από 11 έως 15.1 kWh/kg_{HCl}, για τις CEMs και AEMs, αντίστοιχα. Ως βέλτιστες μεμβράνες ιοντο-εναλλαγής επιλέχθηκαν οι CEM και AEM μεμβράνες τύπου RALEX® της τσέχικης εταιρείας MEGA, με R_{Na} =82 %, EC= 13.8 kWh/kg_{NaOH}, R_{Cl}= 100 % και EC = 14.1 kWh/kg_{HCl}, αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες μεμβράνες χρησιμοποιήθηκαν σε δοκιμές βελτιστοποίησης των λειτουργικών παραμέτρων, σύμφωνα με τη μέθοδο του στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων (λογισμικό DESIGN EXPERT® vs 11) για τις τρεις επιθυμητές αποκρίσεις ($R_{Na/Cl}$ max, CE max, και EC min). Από τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων προέκυψαν ως βέλτιστες συνθήκες οι F_{rec}= 60 L/min, E=14.7 V και V_{T1}/V_{T2} = 0.5 για τα ζεύγη μεμβρανών CEM/BPM, και F_{rec}= 10 L/min, E=19.7 V και V_{T1}/V_{T2} = 0.5 για τα ζεύγη μεμβρανών AEM/BPM. Στις συγκεκριμένες συνθήκες πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές με πραγματικό απόβλητο (Πίνακας 1), με τα αποτελέσματα τους ($R_{Na/Cl}$, EC) να παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Όσον αφορά στα ζεύγη CEM/BPM, η βέλτιστη απόδοση της διεργασίας καταγράφεται για το απόβλητο της βιομηχανίας πολτού & χάρτου μετά από επεξεργασία (Exp 3) με μεμβράνη νανοδιήθησης (R_{Na+}~94%, EC=8.9 kWh/kg_{NaOH}). Το διήθημα της NF μεμβράνης τύπου dNF40 από απόβλητο βιομηχανίας χάλυβα, παρουσίασε επίσης πολύ καλά αποτελέσματα για το ζεύγος AEM/BPM, με R_{Cl-}= 86 % και EC = 3.2 kWh/kg_{HCl}.

Πίνακας 1. *Τροφοδοσία πειραματικών δοκιμών με πραγματικό απόβλητο.*

A/A	Είδος τροφοδοσίας
1 (CEM/BPM)	Διήθημα NF (NX dNF80) από απόβλητο βιομηχανίας χάλυβα
2 (CEM/BPM)	Απόβλητο βιομηχανίας χάλυβα
3 (CEM/BPM)	Διήθημα NF (NX dNF80) από απόβλητο βιομηχανίας πολτού και χάρτου
4 (CEM/BPM)	Απόβλητο πολτού και χάρτου
5 (AEM/BPM)	Διήθημα NF (NX dNF80) από απόβλητο βιομηχανίας πολτού και χάρτου
6 (AEM/BPM)	Διήθημα NF (NX dNF40) από απόβλητο βιομηχανίας χάλυβα
7 (AEM/BPM)	Συμπύκνωμα από MD από απόβλητο βιομηχανίας χάλυβα
8 (AEM/BPM)	Απόβλητο πολτού και χάρτου
9 (AEM/BPM)	Απόβλητο χαλυβουργίας



α) β)

Σχήμα 1.*α) Ανάκτηση κατιόντων Na^+ και ανιόντων Cl^- β) Ενεργειακή κατανάλωση για τις πειραματικές δοκιμές με πραγματικό απόβλητο.*

Συμπεράσματα

Η τεχνολογία BMED αποτελεί μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική για την παραγωγή αλκαλικών (NaOH) και όξινων διαλυμάτων (HCl) από υφάλμυρα βιομηχανικά απόβλητα. Ωστόσο, η σύσταση των διαλυμάτων σε NaOH και HCl εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αλάτων στο ρεύμα τροφοδοσίας, γεγονός που προκρίνει τη χρήση μεμβρανών νανοδιήθησης για την προεπεξεργασία τους με σκοπό την εκλεκτική ανάκτηση

μονοσθενών ιόντων στο διήθημα και την επίτευξη υψηλότερων βαθμών ηλεκτρικής απόδοσης και μειωμένων ενεργειακών απαιτήσεων στα συστήματα BMED.

Ευχαριστίες: Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του έργου CORNERSTONE το οποίο έλαβε χρηματοδότηση από το European Union's Horizon Europe Research & Innovation framework programme (Grant Agreement No 101138504).

Αναφορές

Panagopoulos, A. (2022). Study and evaluation of the characteristics of saline wastewater (brine) produced by desalination and industrial plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(16), 23736-23749.

Luo, Y., Liu, Y., Shen, J., & Van der Bruggen, B. (2022). Application of bipolar membrane electrodialysis in environmental protection and resource recovery: a review. *Membranes*, 12(9), 829.

Πειραματική μελέτη επικαθίσεων θειικού ασβεστίου σε υδρόφοβες μεμβράνες κοίλων ινών κατά την απόσταξη μέσω μεμβρανών υπό κενό

Α. Καρανάσιου[1,2*], Β. Λιάκος[1,3], Κ. Πλάκας[1], Β. Ζασπάλης[3], Α. Καράμπελας[1], και Μ. Κώστογλου[2]

[1]Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θέρμη, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[2] Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[3] Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

* akaranasiou@certh.gr

Λέξεις κλειδιά: *απόσταξη διαμέσου μεμβρανών με κενό; ανόργανη ρύπανση; γύψος*

Εισαγωγή

Η απόσταξη διαμέσου μεμβρανών (Membrane Distillation, MD) αποτελεί μια ιδιαίτερα ελκυστική τεχνολογία για την επεξεργασία διαφόρων απορρευμάτων, με την οποία είναι δυνατόν να επιτευχθούν υψηλά ποσοστά ανάκτησης καθαρού νερού, σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, αξιοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ωστόσο, η εφαρμογή της τεχνολογίας σε εμπορική κλίμακα παραμένει περιορισμένη. Ένας από τους σημαντικότερους ανασταλτικούς παράγοντες είναι η ρύπανση των μεμβρανών, ανόργανη (scaling) ή/και οργανική (fouling), η οποία έχει αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση και τη μακροχρόνια σταθερότητα της διεργασίας. Στην παρούσα μελέτη διερευνάται η έναρξη σχηματισμού ανόργανων επικαθίσεων διένυδρου θειϊκού ασβεστίου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, γύψος) σε υδρόφοβες μεμβράνες κοίλων ινών, χρησιμοποιώντας διάταξη απόσταξης διαμέσου μεμβρανών υπό κενό (Vacuum MD, VMD).

Υλικά και Μέθοδοι

(α) **Πειραματική διάταξη και στοιχείο μεμβρανών:** Για κάθε πείραμα κατασκευαζόταν νέο στοιχείο υδρόφοβων μεμβρανών κοίλων ινών πολυπροπυλενίου (τύπου Accurel® PP S6/2 Membrana GmbH, Γερμανία), με ενεργό επιφάνεια περίπου 0,0075 m^2, το οποίο επέτρεπε την απομάκρυνση των ινών για αυτοψίες. Χρησιμοποιήθηκε πειραματική διάταξη VMD (Karanasiou et al., 2018), η οποία επέτρεπε συνεχή παρακολούθηση και ρύθμιση θερμοκρασίας, πίεσης και παροχής. Αρχικά, πραγματοποιούνταν δοκιμές με απιονισμένο νερό για έλεγχο της απόδοσης.

(β) **Παρασκευή διαλυμάτων τροφοδοσίας** με ανάμιξη υδατικών διαλυμάτων Na_2SO_4 και $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, και ελεγχόμενη τελική συγκέντρωση κοντά στο σημείο κορεσμού του γύψου.

(γ) **Διενέργεια πειραμάτων** υπό ελεγχόμενες συνθήκες για τη διερεύνηση της έναρξης σχηματισμού επικαθίσεων γύψου στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης. Μετά την επίτευξη μόνιμης κατάστασης, τα πειράματα διήρκεσαν περίπου 150 min, με αρχικό όγκο 2,5 L και παροχή τροφοδοσίας 0,5 L/min (εγκάρσια ταχύτητα ~0,82 m/s). Η θερμοκρασία τροφοδοσίας ήταν περίπου 40 °C και το εφαρμοζόμενο κενό 40–45 mbar. Η συγκέντρωση διατηρούνταν σταθερή με προσθήκη απιονισμένου νερού, προσομοιώνοντας συνεχή λειτουργία.

(δ) **Αξιολόγηση απόδοσης:** Η ανηγμένη ροή διηθήματος (flux, J) καταγράφηκε και συγκρίθηκε με εκείνη που προέκυψε από την απόσταξη απιονισμένου νερού.

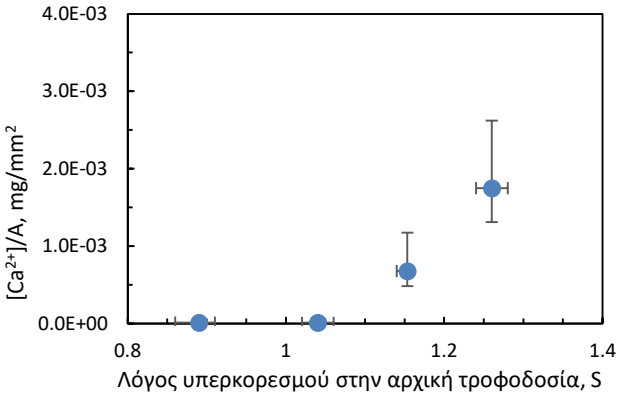
(ε) **Φυσικοχημικές αναλύσεις** της αρχικής και τελικής τροφοδοσίας και του αποστάγματος ως προς το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα και την ιοντική σύσταση (ιοντική χρωματογραφία).

(στ) **Υπολογισμός του λόγου υπερκορεσμού S** του θειικού ασβεστίου με το λογισμικό PHREEQC (version 3) για την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων.

(ζ) **Χαρακτηρισμός επικαθίσεων** με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS) και ποσοτικός προσδιορισμός των Na και Ca στην επιφάνεια της μεμβράνης, μετά από διαλυτοποίηση των επικαθίσεων, με φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP–OES).

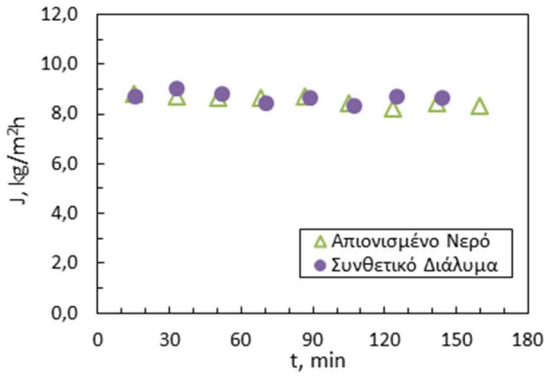
Αποτελέσματα και συζήτηση

Η απόρριψη αλάτων σε όλες τις πειραματικές δοκιμές ήταν ιδιαίτερα υψηλή, προσεγγίζοντας το 99,9%. Σε χαμηλούς λόγους υπερκορεσμού (S < 1,1) δεν παρατηρήθηκε κάλυψη της επιφάνειας της μεμβράνης, ενώ σε υψηλότερες τιμές υπερκορεσμού παρατηρήθηκαν σημαντικές επικαθίσεις (Σχήμα 1).

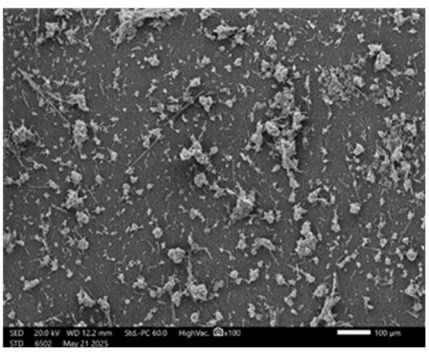


Σχήμα 1. *Επίδραση λόγου υπερκορεσμού στο ρεύμα τροφοδοσίας στην ανάπτυξη επικαθίσεων ασβεστίου.*

Η ανηγμένη ροή διηθήματος για απιονισμένο νερό και συνθετικό διάλυμα παρουσίασε μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ των στοιχείων μεμβρανών, παρότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό παρόμοιες συνθήκες, υποδηλώνοντας πιθανές διαφορές διαπερατότητας ακόμη και μεταξύ μεμβρανών της ίδιας παρτίδας. Στην περίπτωση του συνθετικού διαλύματος παρέμεινε σχετικά σταθερή και συγκρίσιμη με εκείνη του απιονισμένου νερού (Σχήμα 2α), υποδεικνύοντας ότι οι ανόργανες επικαθίσεις πιθανόν δεν επηρέασαν σημαντικά την απόδοση της διεργασίας υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες. Η μορφολογική και στοιχειακή ανάλυση με SEM–EDS έδειξε τον σχηματισμό κρυστάλλων γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), οι οποίοι εμφανίζουν διαφορετικές μορφολογίες, όπως βελονοειδείς, πλακοειδείς και ραβδοειδείς δομές, καθώς και συσσωματώματα αυτών (Σχήμα 2β). Η παρουσία των συσσωματωμάτων πιθανόν υποδηλώνει σημαντική πυρηνογένεση στον κύριο όγκο της τροφοδοσίας, με τους σχηματιζόμενους κρυστάλλους να προσκολλώνται στην επιφάνεια της μεμβράνης και να αναπτύσσονται ή/και να σ



(β)



Σχήμα 2. *(α) Χρονική μεταβολή της ανηγμένης ροής διηθήματος (απιονισμένο νερό: Δp_{ave} = 25.40 mbar, συνθετικό διάλυμα: Δp_{ave} = 25.15 mbar, αρχικός λόγος υπερκορεσμού S_{in} = 1.14), (β) Εικόνα SEM (x100) από την επιφάνεια της μεμβράνης μετά την απόσταξη του συνθετικού διαλύματος, για το ίδιο πείραμα (α).*

Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε λεπτομερής διερεύνηση της έναρξης σχηματισμού ανόργανων επικαθίσεων σε μεμβράνες, υπό σταθερές συνθήκες VMD, για χαμηλούς λόγους υπερκορεσμού. Για S <1,1 δεν παρατηρείται σχηματισμός επικαθίσεων, ενώ σε υψηλότερες τιμές εμφανίζονται κρύσταλλοι γύψου και συσσωματώματα αυτών που πιθανόν οφείλονται σε πυρηνογένεση στον κύριο όγκο της τροφοδοσίας (bulk precipitation) και επακόλουθη προσκόλληση/ανάπτυξη. Παρά την παρουσία σημαντικών επικαθίσεων (για S ≈ 1.1 – 1.3), η ανηγμένη ροή διηθήματος παρέμεινε ουσιαστικά ανεπηρέαστη υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες.

Ευχαριστίες: Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς τη Μονάδα Αναλυτικών Υπηρεσιών του ΙΔΕΠ, ΕΚΕΤΑ για την αναλυτική υποστήριξη.

Αναφορές

Karanasiou, A., Kostoglou, M. & Karabelas, A. 2018. An Experimental and Theoretical Study on Separations by Vacuum Membrane Distillation Employing Hollow-Fiber Modules. *Water,* 10**,** 947.

Επεξεργασία υπολειμματικής άλμης βρώσιμης ελιάς και ανάκτηση φαινολικών ενώσεων μέσω προσρόφησης και εκρόφησης

Χ.Β. Λαζαράτου[1], Δ. Ριζοπούλου[1], Α. Τεκερλεκοπούλου[2] ,και Δ. Βαγενάς[1,3]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

[2]Τμήμα Αειφορικής Γεωργίας, Γεωπονική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Αγρίνιο, Ελλάδα

[3]Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Πάτρα Ελλάδα

Corresponding author email: c.lazaratou@ac.upatras.gr

Λέξεις κλειδιά: *Παλυγορσκίτης; Ρόφηση-Εκρόφηση; Ταυτοποίηση φαινολών; Ανάκτηση.*

Εισαγωγή

Η βιομηχανία επιτραπέζιας ελιάς αποτελεί σημαντικό κλάδο της παγκόσμιας αγοράς ζυμωμένων αγροδιατροφικών προϊόντων, με ετήσια παραγωγή που προσεγγίζει τα 3 εκατομμύρια τόνους, κυρίως στις μεσογειακές χώρες[1]. Η άλμη ζύμωσης επιτραπέζιας ελιάς (TOFB) χαρακτηρίζεται από υψηλή αλατότητα, αυξημένο οργανικό φορτίο, όξινο pH και υψηλές συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων. Αν και αποτελεί μικρό ποσοστό του συνολικού όγκου αποβλήτων, συμβάλλει δυσανάλογα στο ρυπαντικό φορτίο[2]. Οι φαινόλες, παρά την αντιοξειδωτική τους δράση και την εμπορικής τους αξία, παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στη βιοαποικοδόμηση και υψηλή τοξικότητα σε συγκεντρώσεις άνω του 1 ppm, καθιστώντας την απόρριψή τους σε υδάτινους αποδέκτες προβληματική[3].

Πληθώρα μεθόδων επεξεργασίας εφαρμόζεται για τη διαχείριση των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων και τη μείωση φαινολικού φορτίου, όπως χρήση μεμβρανών, βιολογικές μέθοδοι ή προηγμένες οξειδωτικές διεργασίες. Ωστόσο, οι μέθοδοι αυτές παρουσιάζουν σημαντικούς περιορισμούς όταν εφαρμόζονται σε απόβλητα υψηλής αλατότητας και πολυσύνθετης σύστασης. Συχνά χαρακτηρίζονται από υψηλό ενεργειακό και λειτουργικό κόστος, ενώ οδηγούν σε καταστροφή των φαινολικών ενώσεων, αποκλείοντας τη δυνατότητα αξιοποίησής τους. Αντίθετα, η προσρόφηση ενδείκνυται ως εναλλακτική τεχνολογία, καθώς επιτρέπει την επιλεκτική απομάκρυνση φαινολών χωρίς αλλοίωση της χημικής τους δομής, καθιστώντας εφικτή την ανάκτησή τους, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται και το οργανικό φορτίο[4]. Ο παλυγορσκίτης (Pal), αποτελεί φυσικό ινώδες αργιλικό ορυκτό με υψηλή ειδική επιφάνεια και ανεπτυγμένο σύστημα μικροπόρων και καναλιών, προσφέροντας πληθώρα ενεργών θέσεων προσρόφησης. Η παρούσα μελέτη στοχεύει στην ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης στρατηγικής διαχείρισης της TOFB, βασισμένης σε ένα συνδυαστικό σχήμα προσρόφησης–ανάκτησης–αναγέννησης. Η προσέγγιση αυτή επιδιώκει όχι μόνο την επεξεργασία του αποβλήτου, αλλά και την εκρόφηση και ανάκτηση βιοδραστικών φαινολικών ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Παράλληλα, μελετάται η δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης του προσροφητικού υλικού, ενισχύοντας τη μετάβαση προς ένα κυκλικό και περιβαλλοντικά βιώσιμο μοντέλο αγροτοβιομηχανικής παραγωγής.

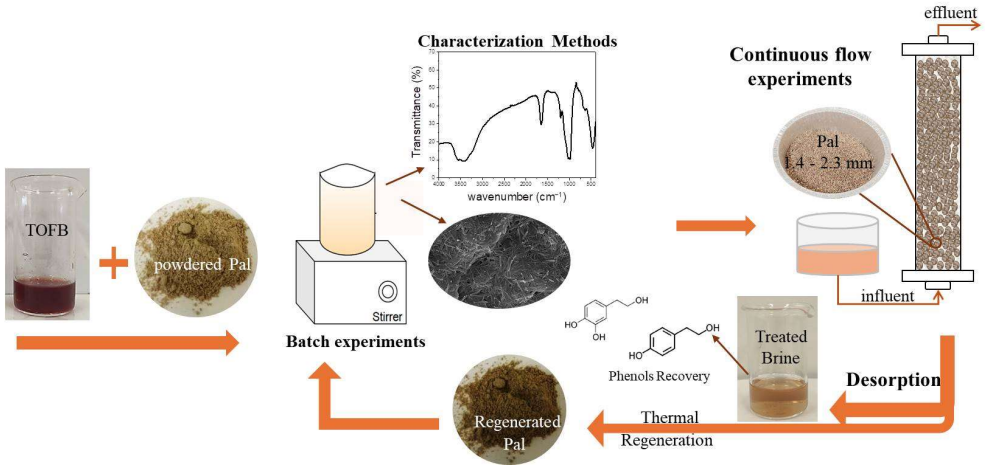
Υλικά και Μέθοδοι

Η επεξεργασία του αποβλήτου ξεκινά με πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου (batch), με στόχο τη μελέτη επίδρασης διαφόρων παραμέτρων και την εφαρμογή κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης (PFO) και ψευδο-δεύτερης τάξης (PSO), καθώς και ισόθερμων μοντέλων (Langmuir και Freundlich) στη διεργασία. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν περιλαμβάνουν την αρχική ολικού φαινολικού περιεχόμενου (TPC) συγκέντρωση (5200 - 40 mg/L), τη δόση προσροφητή (2.5 - 100g/L) και το pH (2-7). Ακολούθησαν πειράματα προσρόφησης σε κλίνες συνεχούς τύπου upflow , όγκου 450 ml, με επιφανειακή φόρτιση 0,48 m^3/m^2 h μέχρι την επίτευξη κορεσμού του προσροφητικού υλικού. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η διεργασία της εκρόφησης με διέλευση διαλυτών (νερό και μίγμα αιθανόλης-νερού) στην ίδια διάταξη. Τα

εκχυλίσματα αναλύθηκαν με UHPLC–MS/MS–DAD για την ταυτοποίηση των ανακτώμενων φαινολικών συστατικών, ενώ το προσροφητικό υλικό αναγεννήθηκε θερμικά στους 120°C και αξιολογήθηκε η επαναχρησιμοποίησή του σε νέους κύκλους διεργασίες batch πειραμάτων. Ο προσροφητής σε διάφορα στάδια της πειραματικής μελέτης, χαρακτηρίστηκε με τεχνικές SEM, φυσιορόφησης N_2, XRD, XPS και FTIR.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης σε batch διεργασίες έδειξε ότι η κινητική της προσρόφησης περιγράφεται καλύτερα από το PSO μοντέλο, σε συνδυασμό με το ισόθερμο μοντέλο Freundlich. Τα πειράματα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής οδήγησαν σε κορεσμό εντός 20h, με τελική προσροφητική ικανότητα 104 ± 0,5 mg_{TPC}/g_{Pal} και απομάκρυνση φαινολών σε ποσοστό 75,5%. Η εκρόφηση, με χρήση νερού και μίγματος νερού-αιθανόλη (50% κ.ο.) ολοκληρώθηκε σε 5h και επέφερε ανάκτηση περίπου 76% του



προσροφημένου φαινολικού φορτίου. Το εκχύλισμα αναλύθηκε με UHPLC–MS/MS–DAD, όπου ανιχνεύθηκε η παρουσία φαινολών, όπως τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη. Ο προσροφητής που ανακτήθηκε από το στάδιο της εκρόφησης υποβλήθηκε σε θερμική επεξεργασία, και επαναχρησιμοποιήθηκε σε batch πειράματα. Υπό ίδιες συνθήκες λειτουργίας, παρουσίασε ποσοστό απομάκρυνσης 46,5%, σε σύγκριση με 58,5% του αρχικού (μη χρησιμοποιημένου) υλικού, γεγονός που υποδηλώνει μερική αλλά ικανοποιητική διατήρηση της προσροφητικής του ικανότητας.

Σχήμα 1. *Απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας για την επεξεργασία TOFB, ανάκτηση φαινολικών ενώσεων και αναγέννηση του προσροφητή.*

Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη διερεύνησε την επεξεργασία της άλμης ζύμωσης επιτραπέζιας ελιάς (TOFB) με τη χρήση παλυγορσκίτη ως φυσικού προσροφητή χαμηλού κόστους, με στόχο την απομάκρυνση και ανάκτηση των φαινολικών ενώσεων. Στα πειράματα διαλείποντος έργου και συνεχούς ροής επιτεύχθηκαν ποσοστά απομάκρυνσης έως 88,3%. Παράλληλα, η εκρόφηση με μίγμα αιθανόλης-νερού (50% κ.ο.) απέδωσε το πλουσιότερο εκχύλισμα σε φαινολικό φορτίο, με ανάκτηση περίπου 76% των προσροφημένων φαινολικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων βιοδραστικών συστατικών όπως η υδροξυτυροσόλη και η τυροσόλη. Η δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης του υλικού επιβεβαιώνει ότι η προτεινόμενη προσέγγιση συνδυάζει αποτελεσματική απορρύπανση με αξιοποίηση πολύτιμων βιοδραστικών συστατικών, συμβάλλοντας στη διαμόρφωση ενός βιώσιμου και κυκλικού μοντέλου διαχείρισης αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων.

Αναφορές

[1] D.A. Anagnostopoulos, D. Tsaltas, 2022. Current Status, Recent Advances, and Main Challenges on Table Olive Fermentation: The Present Meets the Future, Front. Microbiol. 12.

[2] C. Romero Barranco, M.B. Balbuena, P.G. Garcia, A.G. Fernandez, 2001. Management of spent brines or osmotic solutions, J. Food Eng. 49, 237–246.

[3] K. Grace Pavithra, P. Sundar Rajan, J. Arun, K. Brindhadevi, Q. Hoang Le, A. Pugazhendhi, 2023. A review on recent advancements in extraction, removal and recovery of phenols from phenolic wastewater: Challenges and future outlook, Environ. Res. 237, 117005.

[4] M. Cifuentes-Cabezas, C. María Sanchez-Arévalo, J. Antonio Mendoza-Roca, M. Cinta Vincent-Vela, S. Álvarez-Blanco, 2022. Recovery of phenolic compounds from olive oil washing wastewater by adsorption/desorption process, Sep. Purif. Technol. 298, 121562.

Τεχνητοί Υγροβιότοποι Αφυδάτωσης Ιλύος ως βιώσιμη λύση στην διαχείριση της λυματολάσπης

Ι. Ασημακούλας[1], Ε. Κουκουράκη[1], Π. Ρεγκούζας[1] και Α. Στεφανάκης[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης 73100, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: astefanakis@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *λυματολάσπη; δευτεροβάθμια ιλύς; αφυδάτωση; κυκλική οικονομία.*

Εισαγωγή

Η λυματολάσπη είναι ένα παραπροϊόν που παράγεται κατά την επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων. Η λυματολάσπη χαρακτηρίζεται ανάλογα με το στάδιο επεξεργασίας στο οποίο παράγεται σε πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και βιολογική ιλύ. Παρόλο που η ιλύς αντιπροσωπεύει μόνο ένα μικρό ποσοστό του συνολικού όγκου λυμάτων μίας Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ), απαιτεί έως και το 50% του συνολικού λειτουργικού κόστους μιας συμβατικής εγκατάστασης (Nielsen και Stefanakis, 2020).

Στην χώρα μας, η πλειοψηφία των μικρών και μεσαίων ΕΕΛ ακολουθεί ένα γραμμικό μοντέλο διαχείρισης, το οποίο βασίζεται στην χρήση μηχανικών τεχνολογιών (π.χ. αφυδάτωση μέσω φυγοκεντρητών και ταινιοφίλτρων) και χημικών ουσιών (π.χ. πολυηλεκτρολυτών) για την αφυδάτωση και σταθεροποίηση της ιλύος. Αυτή η στρατηγική οδηγεί στην παραγωγή ενός τελικού προϊόντος χαμηλής ποιότητας, το οποίο δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στην γεωργία και συνήθως διατίθεται προς ταφή σε χώρους υγειονομικής ταφής ως απόβλητο, με περιορισμένες δυνατότητες αξιοποίησης. Η παρούσα εργασία αναπτύσσει ένα κυκλικό μοντέλο διαχείρισης λυματολάσπης και συνοψίζει τα κύρια αποτελέσματα μίας πιλοτικής διάταξης ΤΥΑΙ, η οποία βρίσκεται σε λειτουργία για περισσότερο από 2,5 έτη, αναδεικνύοντας τα πολλαπλά οφέλη της τεχνολογίας στην διαχείριση της λυματολάσπης, στο πλαίσιο της επαναχρησιμοποίησης και της κυκλικής οικονομίας.

Υλικά και Μέθοδοι

Συνολικά, 16 πιλοτικές μονάδες ΤΥΑΙ επιφάνειας 1m^2 έκαστη κατασκευάστηκαν και τέθηκαν σε λειτουργία τον Ιούνιο του 2023, εξετάζοντας διαφορετικές λειτουργικές και κατασκευαστικές παραμέτρους. Η λυματολάσπη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία προέρχεται από την ΕΕΛ Χανίων. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν δύο υψηλοί ρυθμοί φόρτισης 60 και 80 kg TS/m²/yr ακολουθώντας διαφορετικούς κύκλους φόρτισης και ανάπαυσης για τον προσδιορισμό του βέλτιστου κύκλου ανά εποχή. Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 1), παρουσιάζει αναλυτικά τα διάφορα κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά για κάθε μία από τις υπό μελέτη πιλοτικές μονάδες.

Πίνακας 1. *Χαρακτηριστικά πιλοτικών μονάδων*

Μονάδα	Περιγραφή	Ρυθμός φόρτισης ιλύος SLR (kg dm/m²/year)	Είδος φυτού	Στρώση άμμου	Γαιοσκώληκες
C60	Control (αφύτευτη)	60	-	Όχι	Όχι
P60A	φυτεμένη	60	*P. australis / A. donax*	Όχι	Όχι
P60B	φυτεμένη	60	*P. australis / A. donax*	Όχι	Όχι
PE60	φυτεμένη / γαιοσκώληκες	60	*P. australis / A. donax*	Όχι	Ναι
PES60	φυτεμένη / γαιοσκώληκες / άμμος	60	*P. australis / A. donax*	Ναι	Ναι
PEI60	φυτεμένη / γαιοσκώληκες / μόνωση	60	*P. australis / A. donax*	Όχι	Ναι
PG60	φυτεμένη / θερμοκήπιο	60	*P. australis / A. donax*	Όχι	Όχι
G/CE60	*A. donax* (Control-γαιοσκώληκες)	60	*A. donax*	Όχι	Όχι

C80	Control (αφύτευτη)	80	-	Όχι	Όχι
P80A	φυτεμένη	80	*P. australis / A. donax*	Όχι	Όχι
P80B	φυτεμένη	80	*P. australis / A. donax*	Όχι	Όχι
PE80	φυτεμένη / γαιοσκώληκες	80	*P. australis / A. donax*	Όχι	Ναι
PES80	φυτεμένη / γαιοσκώληκες / άμμος	80	*P. australis / A. donax*	Ναι	Ναι
PEI80	φυτεμένη / γαιοσκώληκες / μόνωση	80	*P. australis / A. donax*	Όχι	Ναι
PG80	φυτεμένη / θερμοκήπιο	80	*P. australis / A. donax*	Όχι	Όχι
G/CE80	*A. donax* (Control-γαιοσκώληκες)	80	*A. donax*	Όχι	No

Καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, οι μονάδες παρακολουθούνταν ως προς το υδατικό ισοζύγιο μέσω καθημερινών μετρήσεων των όγκων φόρτισης και διασταλαγμάτων, καθώς και μέσω εργαστηριακών αναλύσεων για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων της λυματολάσπης φόρτισης, του στρώματος συσσωρευμένων στερεών γνωστή και ως υπολειμματική ιλύς και των διασταλαγμάτων.

Αποτελέσματα και Συζήτηση

Έπειτα από 2,5 έτη λειτουργίας των πιλοτικών μονάδων ΤΥΑΙ τα αποτελέσματα καταδεικνύουν υψηλές αποδόσεις αφυδάτωσης της λυματολάσπης. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση του όγκου της λυματολάσπης αποτελεί ένα σημαντικό δείκτη της απόδοσης αφυδάτωσης ενός ΤΥΑΙ και εκφράζει την επί τοις εκατό (%) μείωση που υφίσταται ο όγκος της ιλύος κατά την αφυδάτωση

Πίνακας 2. *Απόδοση αφυδάτωσης*

	Συνολικός εφαρμοσμένος όγκος ιλύος (L)	**Όγκος υπολειμματικής ιλύος (L)**	**Μείωση όγκου λυματολάσπης (%)**	**Ολικά στερεά TS (%)**	**Βάθος στρώματος υπολειμματικής ιλύος (m)**
C60	6196	372	94,0	16,7	0,31
P60A	8348	336	96,0	6,4	0,28
P60B	7473	480	93,6	9,3	0,40
PE60	8268	486	94,1	22,2	0,41
PES60	8305	366	95,6	26,5	0,31
PEI60	8535	276	96,8	25,1	0,23
PG60	6938	324	95,3	8,2	0,27
G/CE60	6164	522	91,5	18,1	0,44
C80	7746	468	94,0	16,7	0,39
P80A	10253	426	95,8	17,9	0,36
P80B	8677	426	95,1	7,5	0,36
PE80	8787	348	96,0	6,2	0,29
PES80	10286	396	96,2	28,6	0,33
PEI80	10052	486	95,2	19,4	0,41
PG80	10343	432	95,8	9,0	0,36
G/CE80	7568	438	94,2	14,2	0,37

Όλες οι πιλοτικές μονάδες παρουσίασαν υψηλές αποδόσεις αφυδάτωσης άνω του 91,5%. Τα αποτελέσματα αυτά είναι αρκετά ενθαρρυντικά συγκρίνοντάς τα με παρόμοιες μελέτες που έλαβαν χώρα στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου και της Μέσης Ανατολής όπως των (Al-Rashdi et al., 2024), (Gholipour et al., 2024), (Stefanakis και Tsihrintzis, 2012), όπου τα ποσοστά κυμαίνονταν από 93-98%, 52-69% και 89-98%, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, παρά τους πολύ υψηλούς όγκους επεξεργασίας των μονάδων που σε κάποιες περιπτώσεις ξεπέρασαν τα 10.000L, ορισμένες μονάδες κατάφεραν να πετύχουν υψηλά ποσοστά μείωσης του όγκου της λυματολάσπης άνω του 95% (P80A, PES80, PEI80 και PG80). Ακόμη, η

χρήση της βλάστησης *Phragmites australis* εμφανίζεται ως η πλέον κατάλληλη για τα συστήματα ΤΥΑΙ εξαιτίας της υψηλής ανθεκτικότητας που εμφανίζουν σε περιβάλλοντα (περιστασιακά) αναερόβιων συνθηκών. Αντιθέτως, η χρήση του είδους *Arundo donax* κρίθηκε ατυχής καθώς έπειτα από την πρώτη ετήσια συγκομιδή βιομάζας δεν κατάφερε να αναπτυχθεί εκ νέου με αποτέλεσμα την επικράτηση και εξάπλωση του *P. australis*.

Συμπεράσματα

Έπειτα από δύο μισή έτη παρακολούθησης των μονάδων, το παρόν μοντέλο διαχείρισης κρίνεται το πλέον κατάλληλο προσφέροντας υψηλές αποδόσεις αφυδάτωσης λυματολάσπης με μηδαμινό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, σύμφωνα με τις αρχές της επαναχρησιμοποίησης και της κυκλικής οικονομίας.

Ευχαριστίες: Η παρούσα έρευνα αποτελεί μέρος του έργου «ΔΙΑΛΚΟΠ - Διαχείριση και Αξιοποίηση Λυματολάσπης στην Κυκλική Οικονομία με χρήση Πράσινων τεχνολογιών και μεθόδων» στα πλαίσια του Άξονα Προτεραιότητας 3 ‘’Έρευνα και Εφαρμογή’’ του χρηματοδοτικού Προγράμματος «ΦΥΣΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ & ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ 2022», το οποίο χρηματοδοτήθηκε από το Πράσινο Ταμείο του Υπουργείου Περιβάλλοντος και Ενέργειας της Ελλάδας.

Αναφορές

Nielsen, S., & Stefanakis, A. I. (2020). Sustainable dewatering of industrial sludges in sludge treatment reed beds: Experiences from pilot and full-scale studies under different climates. *Applied Sciences*, *10*(21), 7446. https://doi.org/10.3390/app10217446

Al-Rashdi, T. T., Ahmed, M., Stefanakis, A., Al-Wardy, M., & Al-Haddabi, M. (2024). A study of pilot sludge treatment reed beds for sludge dewatering and treatment under a hot and arid climate. *Environmental Science and Pollution Research*, *31*(8), 12467-12482. https://doi.org/10.1007/s11356-023-31804-x

Gholipour. A.. Fragoso. R.. Galvão. A.. & Duarte. E. (2024). A pilot-scale evaluation of residual sludge quality in a worm-sludge treatment reed bed in the Mediterranean region. *Journal of Environmental Management*. *370*. 122772. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122772

Stefanakis, A. I., & Tsihrintzis, V. A. (2012). Effect of various design and operation parameters on performance of pilot-scale sludge drying reed beds. *Ecological Engineering*, *38*(1), 65-78. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.10.003

Degradation of sulfamethoxazole in water combining plasma bubbles and plasma-generated immobilized ZnO

D. Tsokanas[1,2], S. Meropoulis[1] and C. Aggelopoulos[1*]

[1]Foundation for Research and Technology Hellas, Institute of Chemical Engineering Sciences (FORTH/ICE-HT), Patras, Greece

[2]Department of Chemistry, University of Patras, Greece

Corresponding author email: caggelop@iceht.forth.gr

***keywords*:** Water treatment; Non-thermal plasma; Plasmacatalysis; Immobilized ZnO; Antibiotics;

Introduction

Antibiotics are widely used to treat bacterial infections in humans, animals and plants. However, their overuse and improper disposal lead to their continuous release into aquatic environments through industrial effluents and healthcare waste, posing significant risks to public health and ecosystems [1]. Many antibiotics are toxic, poorly biodegradable and classified as recalcitrant pollutants. As a result, conventional water treatment technologies often fail to achieve high removal efficiencies, or they require high operational costs and may generate secondary environmental impacts. Advanced oxidation processes (AOPs) have emerged as more effective alternatives for the degradation of persistent organic compounds, including antibiotics. Among them, plasma technology, represents a novel and environmentally friendly remediation approach, combining high energy efficiency with rapid degradation due to in situ generation of highly reactive species in water (e.g. ·OH, O_3, NO_2, etc.) [2].

Cold atmospheric plasma (CAP) can be further enhanced through combination with catalysts, leading to plasma-catalytic systems with improved performance. A key challenge in such systems is the immobilization of the catalyst to prevent secondary pollution and facilitate reuse. In this work, an immobilized ZnO foil was fabricated through plasma bubble (PBs) treatment and subsequently employed for the degradation of sulfamethoxazole (SMX), a widely used sulfonamide antibiotic frequently detected in aquatic environments. The PB reactor was energized by low frequency high-voltage nanosecond pulses and was subjected to detailed electrical and optical characterization. The catalyst was characterized by photoluminescence and SEM before (Zn foil) and after plasma treatment (ZnO foil). Different pre-activation times were applied during catalyst preparation prior to degradation experiments. Moreover, the effect of the working gas on SMX degradation and mineralization was investigated in both the presence and absence of the ZnO foil. The main reactive oxygen species (ROS) generated during treatment were quantified with and without the catalyst and their contribution to degradation was elucidated through scavenging experiments. Finally, the reusability and stability of the catalyst were evaluated over multiple SMX degradation cycles.

Materials and methods

The experimental setup used consisted of a plasma bubble reactor coupled with a feeding gas system, a nanosecond pulsed high-voltage (HV) power supply, an optical emission spectroscopy (OES) arrangement for gaseous plasma characterization and a digital oscilloscope connected to a voltage and a current probe. The reactor used combined DBD configuration with plasma bubbles enabling direct injection of short-lived reactive species into the contaminated water. A total volume of 70 mL of SMX solution was treated for durations ranging from 2 to 20 min, while mineralization experiments were extended up to 60 min. The initial SMX concentration varied between 1 and 40 mg/L. The pulse frequency and applied voltage were set at 200 Hz and 23.6 kV, respectively. The gas flow rate was maintained at 3 L/min. For the plasma-catalytic experiments, a Zn foil (14 cm x 6 cm), dimensioned to match the inner circumference of the reactor, was positioned along the circular inner wall to ensure effective interaction with the plasma zone.

Results and discussion

Different Zn foil activation times were investigated and an optimal pre-treatment time of 5 min was identified. SEM and PL characterizations confirmed the surface oxidation of the Zn foil to ZnO demonstrating the successful formation of a stable, immobilized catalyst. The presence of ZnO boosted the production of all ROS (H_2O_2, O_3, ·OH) on plasma activated water. Moreover, ZnO foil exhibited significantly higher SMX degradation and mineralization compared to plasma bubbles alone as shown in Table 1.

This behavior was observed for all working gases tested (air, oxygen, argon), with O_2 proving to be the most effective for both degradation and mineralization, likely due to the higher generation of ROS. Experiments conducted at different initial SMX concentrations demonstrated that the treatment was effective even at lower pollutant levels. The process performance was further assessed in terms of electrical energy per order, defined as the energy required to achieve 90% pollutant degradation. The incorporation of the ZnO foil significantly reduced the E_{EO} from 1.49 to 0.35 kWh/m^3 rendering this remediation approach one to two orders of magnitude more energy-efficient than previously reported methods [3]. Regarding catalyst stability, eight consecutive degradation cycles were performed, with no observable loss on SMX degradation efficiency, confirming the excellent reusability of the ZnO foil.

Table 1. Comparison of plasma-alone and plasmacatalytic process on SMX treatment.

Plasma process	Degradation efficiency (%) - 40 mg/L SMX	TOC removal (%) - 10 mg/L SMX	E_{EO} (kWh/m^3) – 1 mg/L SMX
Plasma Bubbles (PBs)	85.9	30.1	1.49
PBs + ZnO foil	94.7	50.2	0.35

Conclusions

Overall, the integration of immobilized, plasma-activated ZnO with underwater plasma bubbles represents a highly effective, energy-saving and environmentally friendly technology for the treatment of emerging contaminants in water.

Acknowledgements:

This research was funded by the PRIMA Programme under Grant Agreement No. 2431 (FUSION: Comprehensive and sustainable solution to minimize food loss and waste and promoting food security in the Mediterranean region). D. Tsokanas acknowledge funding from EYDAP in the framework of the Scholarship Programme IKY-EYDAP.

References

Singh, R., et al., *Antibiotic resistance in major rivers in the world: A systematic review on occurrence, emergence, and management strategies.* Journal of Cleaner Production, 2019. **234**: p. 1484-1505.

Aggelopoulos, C.A., *Recent advances of cold plasma technology for water and soil remediation: A critical review.* Chemical Engineering Journal, 2022. **428**: p. 131657.

Ahlawat, K., R. Jangra, and R. Prakash, *Degradation of carbamazepine and sulfamethoxazole in water by dielectric barrier discharge plasma coupled with a far UV-C (222 nm) system.* Environmental Science: Water Research & Technology, 2024. **10**(12): p. 3122-3136.

Διαχείριση στερεών αποβλήτων

Ανάπτυξη πρώτων υλών καλλυντικών με προσεγγίσεις κυκλικής οικονομίας: Παραγωγή και ενσωμάτωσή τους σε τελικά προϊόντα μέσω στρατηγικών Zero Waste

Π. Παλάσκας[1], Μ. Βλαχογιάννης[2] και Χ. Παρασκευά[2]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

[2] Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

[3] Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

Corresponding author email: pantelispalaskas@gmail..gr

Λέξεις κλειδιά: *Κυκλική οικονομία; Zero Waste; Αγροδιατροφικά υποπροϊόντα; Φυτικά εκχυλίσματα; Φυσικά καλλυντικά .*

Εισαγωγή

Η ανάγκη για μετάβαση στην κυκλική οικονομία καθιστά επιτακτική την αξιοποίηση των αποβλήτων ως πολύτιμων πρώτων υλών. Έτσι και η βιομηχανία καλλυντικών υιοθετεί νέες στρατηγικές όπως η Zero Waste, μετατρέποντας αγροδιατροφικά υποπροϊόντα, όπως τα κατακάθια καφέ και τα υπολείμματα ελιάς σε καινοτόμα, φυσικά προϊόντα. Η προσέγγιση αυτή μειώνει το περιβαλλοντικό αποτύπωμα και ανταποκρίνεται στην αυξανόμενη ζήτηση των καταναλωτών για βιώσιμα και ασφαλή καλλυντικά σκευάσματα.

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εστιάζει στην αξιοποίηση αγροδιατροφικών υποπροϊόντων για την παραγωγή καλλυντικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, στο πλαίσιο της στρατηγικής Zero Waste. Η ερευνητική προσέγγιση περιλαμβάνει δύο βασικούς άξονες: α) την παρασκευή φυτικών εκχυλισμάτων μέσω υδατικής εκχύλισης και β) την ενσωμάτωση των παραγόμενων εκχυλισμάτων σε καλλυντικά σκευάσματα σε ποσοστό 10%. Στόχος της μελέτης είναι η διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης των εν λόγω υποπροϊόντων για την ανάπτυξη φυσικών καλλυντικών προϊόντων, συνδυάζοντας την περιβαλλοντική βιωσιμότητα με την ασφάλεια και την αποτελεσματικότητα των τελικών σκευασμάτων. Η επιλογή της ενσωμάτωσης των εκχυλισμάτων σε ποσοστό 10% έγινε με γνώμονα τη διασφάλιση της μέγιστης δυνατής δράσης των φυσικών συστατικών, αλλά και την ανάδειξη της δυνατότητας απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων υποπροϊόντων στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας.

Υλικά και Μέθοδοι

Η διαδικασία εκχύλισης πραγματοποιήθηκε σε υδατόλουτρο στους 60 °C, με χρήση διαλύτη αποτελούμενου από 30% γλυκερίνη και 70% τριπλά απεσταγμένο νερό σε αναλογία 1:10 (w/v). Η εκχύλιση έλαβε χώρα σε διπλότοιχα γυάλινα δοχεία υπό συνεχή μηχανική ανάδευση (120 rpm) για μία ώρα. Ακολούθησε διαδοχική επεξεργασία του μίγματος που περιλάμβανε: Αρχική διήθηση (κόσκινο 125 μm) για την απομάκρυνση της στερεής φάσης. Φυγοκέντρηση (5,000 rpm) για 12 λεπτά. Τελική διήθηση υπό κενό με διπλή στρώση διηθητικού χαρτιού. Στα τελικά εκχυλίσματα προστέθηκαν συντηρητικά (Sodium Benzoate και Potassium Sorbate, 0,23% έκαστο) και ρυθμιστικό διάλυμα pH 5,5 (2%), ενώ η αποθήκευσή τους έγινε στους −20 °C για τη διασφάλιση της σταθερότητάς τους. Παρασκευάστηκαν εκχυλίσματα από φύλλα ελιάς, στέμφυλα σταφυλιών, τσάι μάτσα και από κατακάθια καφέ.

Η παρασκευή των καλλυντικών σκευασμάτων (στερεό απολεπιστικό σαπούνι, απολεπιστικό σώματος, βάλσαμο χειλιών, αντιηλιακή κρέμα, βούτυρο και λοσιόν σώματος) βασίστηκε στη μέθοδο της θερμής γαλακτωματοποίησης δύο φάσεων της υδατικής και της ελαιώδους. Αρχικά, η υδατική φάση (νερό, γλυκερίνη) και η ελαιώδης φάση (κεριά, βούτυρα, γαλακτωματοποιητές) θερμάνθηκαν ξεχωριστά στους 75 °C υπό συνεχή ανάδευση μέχρι την πλήρη ομογενοποίησή τους. Στη συνέχεια, η λιπαρή φάση προστέθηκε

σταδιακά στην υδατική υπό μηχανική ανάδευση (200 rpm) για τον σχηματισμό σταθερού γαλακτώματος. Κατά τη διάρκεια της ψύξης του μίγματος και όταν η θερμοκρασία μειώθηκε κάτω από τους 40 °C, ενσωματώθηκαν τα θερμοευαίσθητα συστατικά, όπως το συντηρητικό, η βιταμίνη Ε και τα παραχθέντα φυτικά εκχυλίσματα. Για κάθε σειρά καλλυντικών προϊόντων χρησιμοποιήθηκε ένα εκχύλισμα σε ποσοστό 10%. Η διαδικασία ολοκληρώθηκε με τη μέτρηση και ρύθμιση του pH στα επιθυμητά όρια μέσω προσθήκης διαλύματος NaOH, διασφαλίζοντας την ποιότητα και την ασφάλεια των τελικών προϊόντων.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Όλα τα παρασκευασμένα καλλυντικά σκευάσματα παρουσίασαν εξαιρετική φυσικοχημική σταθερότητα και ομοιομορφία, χωρίς φαινόμενα διαχωρισμού των φάσεων. Η ενσωμάτωση των εκχυλισμάτων σε ποσοστό 10% πρόσφερα στα προϊόντα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (χρώμα, υφή), ανάλογα με την προέλευση του υποπροϊόντος. Επιπλέον, δείγματα των τελικών προϊόντων στάλθηκαν σε εξωτερικό πιστοποιημένο εργαστήριο για εξειδικευμένους ελέγχους. Οι αναλύσεις περιλαμβάνουν τη μέτρηση του ιξώδους για την αξιολόγηση της ρεολογικής συμπεριφοράς και της ευκολίας επάλειψης, μικροβιολογικό έλεγχο, καθώς και τον προσδιορισμό των δραστικών ουσιών (όπως φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτικά) που μεταφέρθηκαν από τα εκχυλίσματα στο τελικό σκεύασμα. Τα αρχικά στοιχεία υποδεικνύουν ότι η μέθοδος εκχύλισης και η διαδικασία γαλακτωματοποίησης επέτρεψαν τη διατήρηση των δραστικών ιδιοτήτων των πρώτων υλών, προσφέροντας προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας που ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις της σύγχρονης κοσμετολογίας.

Σχήμα 1. *Φυτικά εκχυλίσματα από ελιά, καφέ, τσάι μάτσα, στέμφυλα αντίστοιχα.*

Σχήμα 2. *Στερεό σαπούνι (στέμφυλά και κόκκους από στέμφυλα),απολεπιστικό σώματος (ελιά, κόκκους ελιάς),βούτυρο σώματος (στέμφυλα),βάλσαμο χειλιών (μάτσα).*

Συμπεράσματα

Η παρούσα εργασία απέδειξε ότι η αξιοποίηση αγροδιατροφικών υποπροϊόντων (ελιά, σταφύλι, καφές, μάτσα) στον τομέα των καλλυντικών είναι τεχνικά εφικτή και περιβαλλοντικά επωφελής. Τα εκχυλίσματα που παράχθηκαν ενσωματώθηκαν επιτυχώς σε ποσοστό 10%, οδηγώντας στη δημιουργία σταθερών καλλυντικών σκευασμάτων με αξιόλογα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Η προσέγγιση αυτή επιβεβαιώνει ότι οι αρχές της κυκλικής οικονομίας και της στρατηγικής Zero Waste μπορούν να προσφέρουν καινοτόμες λύσεις υψηλής προστιθέμενης αξίας, συνδυάζοντας τη βιωσιμότητα με την ανάπτυξη ασφαλών και φυσικών προϊόντων προσωπικής φροντίδας.

Ανάπτυξη και Αξιολόγηση βιώσιμων καλλυντικών και τεχνοοικονομική ανάλυση μονάδας παραγωγής αυτών στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας

Πασπαλά Ε.Κ. , Σταυρίδης Μ.Η., Βλαχογιάννης Μ.Β., Ανδρίτσος Α.Μ., Χατζίδη Δ., Γεωργακόπουλος Α., Παρασκευά Χ.

Τμήμα Χημικών Μηχανικών ,Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

Corresponding author email: takisp@chemeng.upatras.gr

Λέξεις κλειδιά: *Κυκλική οικονομία (Circular Economy), Υπολείμματα Καφέ (Spent Coffee Grounds), Βιωσιμότητα (Sustainability), Τεχνοοικονομική ανάλυση (Technoeconomical analysis), Καλλυντικά (Cosmetics)*

Εισαγωγή

Η αυξημένη ζήτηση για βιώσιμα προϊόντα ενισχύει το ενδιαφέρον για καλλυντικά που βασίζονται στην κυκλική οικονομία. Η εργασία εστιάζει στην ανάπτυξη νέων σκευασμάτων και στον τεχνοοικονομικό σχεδιασμό της παραγωγής τους.

Εξετάζεται αν τα υπολείμματα καφέ μπορούν να μετατραπούν σε καλλυντικά υψηλής προστιθέμενης αξίας με τεχνική αποδοτικότητα και οικονομική βιωσιμότητα. Μελετάται η αντικατάσταση συμβατικών πρώτων υλών από εκχυλίσματα ανακυκλωμένου καφέ και αξιολογείται πιλοτική μονάδα αξιοποίησης SCG.

Υλικά και Μέθοδοι

Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν υπολείμματα καφέ από τοπικές επιχειρήσεις εστίασης, τα οποία αποξηράθηκαν και αποστειρώθηκαν πριν από την παραγωγή εκχυλισμάτων. Τα εκχυλίσματα ήταν πλούσια σε αντιοξειδωτικές ενώσεις, κυρίως υδροκιναμικά οξέα. Η ποσότητα φαινολικών στα τελικά προϊόντα ήταν 10,000 mg, με ποσοστό αντικατάστασης συμβατικών δραστικών πρώτων υλών 5%.

Η σταθερότητα και η λειτουργικότητα των σκευασμάτων αξιολογήθηκαν με Stability Test και με έρευνα σε 10 χρήστες διαφορετικού φύλου, ηλικίας και τύπου δέρματος, οι οποίοι χρησιμοποίησαν τα προϊόντα καθημερινά για δύο εβδομάδες. Αξιολογήθηκαν η υφή, η απορροφητικότητα, το άρωμα και η συνολική αίσθηση στο δέρμα.

Για τη βιωσιμότητα της μονάδας εξετάστηκαν η τοποθεσία, ο εξοπλισμός και οι διεργασίες παραγωγής: παραλαβή και αποθήκευση πρώτης ύλης, ξήρανση, άλεση, εκχύλιση, διήθηση, διαχωρισμός με μεμβράνες, λυοφιλίωση, ανάμειξη, ομογενοποίηση και αποθήκευση τελικών προϊόντων. Προβλέφθηκαν επίσης η διαχείριση αποβλήτων και η συμμόρφωση με πρότυπα ασφάλειας. Η εφοδιαστική αλυσίδα βασίστηκε σε ημερήσια συλλογή 1 τόνου SCG από τουλάχιστον 200 καφετέριες της Πάτρας. Η πρώτη ύλη κρίθηκε κατάλληλη, με υγρασία <10%, 22–38 mg TPC/g ξηρού υπολείμματος και ικανότητα εξουδετέρωσης ελεύθερων ριζών 85%.

Παράλληλα, αναλύθηκαν οι τάσεις και ο ανταγωνισμός της αγοράς καλλυντικών, η τμηματοποίηση πελατών και οι στρατηγικές τοποθέτησης, με τελικό εργαλείο τη SWOT ανάλυση.

Στην οικονομική μελέτη υπολογίστηκαν κόστη εξοπλισμού, εγκατάστασης, πρώτων υλών και ετήσιας λειτουργίας, καθώς και έσοδα και βασικοί δείκτες επένδυσης (NPV, IRR, PBP) σε ορίζοντα δεκαετίας.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα καλλυντικά με εκχυλίσματα ανακυκλωμένου καφέ εμφάνισαν υψηλή σταθερότητα μετά από τέσσερις εβδομάδες επιταχυνόμενης γήρανσης, που αντιστοιχούν σε περίπου δωδεκάμηνη έκθεση υπό κανονικές συνθήκες, διατηρώντας δομή και συνοχή.

Σύμφωνα με τις απαντήσεις των χρηστών (n=10), υψηλότερη αποδοχή είχαν τα body butter, body scrub και η αντηλιακή κρέμα. Το lip balm αξιολογήθηκε ικανοποιητικά, με περιθώρια βελτίωσης, ενώ το body lotion παρουσίασε τη μεγαλύτερη ανάγκη αναδιαμόρφωσης λόγω αστάθειας.Για την πιλοτική μονάδα αξιοποίησης 250 τόνων SCG/έτος, το πάγιο κόστος επένδυσης υπολογίστηκε σε 234,700€. Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται τα βασικά οικονομικά αποτελέσματα.

Πίνακας 1*: Ετήσια κοστολογικά δεδομένα*

Ετησίως	
Συνολικό λειτουργικό κόστος (OPEX)	53,064 €

Πίνακας 2*: ROI και συνολικά έσοδα σε βάθος τετραετίας (2024-2027)*

Για περίοδο τετραετίας (2024-2027)	
ROI (return on investment)	19%
Συνολικά έσοδα	861,610€

Πίνακας 3*: NPV και IRR σε βάθος δεκαετίας (2024-2033)*

Για περίοδο δεκαετίας (2024-2033)	
NPV (Καθαρή Παρούσα Αξία)	-19,857 €
IRR (εσωτερικός βαθμός απόδοσης)	4.8%

Πίνακας 4*: NVP και IRR σε βάθος πενταετίας (2024-2028) υπό το σενάριο αύξησης πωλήσεων και αξίας προϊόντων 8% σε σύγκριση με το σενάριο του Πίνακα 3, που προέβλεπε τετραετή παραγωγή 5.434 κιλών και έσοδα 861.610€*

Για περίοδο πενταετίας (2024-2028) (με αύξηση πωλήσεων και αξίας προϊόντων 8% και περίοδο αποπληρωμής 5 έτη)	
NPV	80,000€
IRR (εσωτερικός βαθμό απόδοσης)	9.8%

Συμπεράσματα

Η εργασία δείχνει ότι τα απόβλητα καφέ μπορούν να αξιοποιηθούν ως εκχυλίσματα, αντικαθιστώντας το 5% των συμβατικών δραστικών πρώτων υλών σε καλλυντικά σκευάσματα. Έτσι, ενισχύεται η σύνδεση της κοσμετολογίας με την κυκλική οικονομία και προωθούνται βιώσιμες εναλλακτικές για την αγορά προσωπικής φροντίδας.Η προτεινόμενη μονάδα παραγωγής πρώτων υλών και τελικών καλλυντικών από παραπροϊόντα καφέ είναι τεχνικά εφαρμόσιμη και οικονομικά βιώσιμη, ιδίως υπό σενάριο αύξησης πωλήσεων κατά 8% σε πενταετία, σε σύγκριση με το αρχικό συντηρητικό σενάριο παραγωγής 5,434 kg και εσόδων 861,610€.

Αναφορές

- Σταυρίδης Μ.Η. (2025), «ΤΕΧΝΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΓΙΑ ΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΕΝΟΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ Ά ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΠΟΥ ΘΑ ΑΞΙΟΠΟΙΕΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΦΕ», Πάτρα
- Πασπαλά Ε.Κ. (2025), «Ανάπτυξη και Αξιολόγηση Βιώσιμων Εναλλακτικών για τη Σύνθεση Προϊόντων Περιποίησης της Επιδερμίδας: Καινοτομίες σε Φυσικές Πρώτες Ύλες και Περιβαλλοντικές Επιδράσεις», Πάτρα

Characterization of residues flows from the urban waste treatment plant in Western Macedonia looking for biobased solutions

A. Vrakozoni[1], K.G. Sakellariou[2], Z. Frontistis[1], G. Samiotis[1], D. Mavridis and I.A. Vasiliadou[1]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

[2]Waste Management of Western Macedonia (DIADYMA S.A.), Kozani, Greece

Corresponding author email: ivasiliadou@uowm.gr

keywords: *waste management; mechanical separation unit residues; refinery unit residues; valorization.*

Introduction

Waste Management of Western Macedonia (DIADYMA S.A.), founded in 1998, is the Waste Management Agency (FODSA) of the Region of Western Macedonia. The main objective of the company is the design, implementation, and operation of the regional Integrated Waste Management System (IWMS) of Western Macedonia, with the implementation of sustainable management methods. The Mechanical and Biological Treatment plant (MBT), consisting the first Private-Public-Procurement (PPP) project in Greece, is of great importance within the IWMS of Western Macedonia. Its commercial operation started on 2017 and enabled DIADYMA to ensure the treatment of all waste generated in Western Macedonia. This plant has a max. capacity of 120,000 tn/y and includes mechanical sorting of mixed waste into recyclable and organic, followed by mechanical treatment and separation of recyclable materials in streams with wide use of optical, gravitational, ballistic separators, as well as manual sorting, while the organic fraction is subjected to aerobic processing and composting under controlled conditions. The MBT plant flowchart is given in Figure 1.

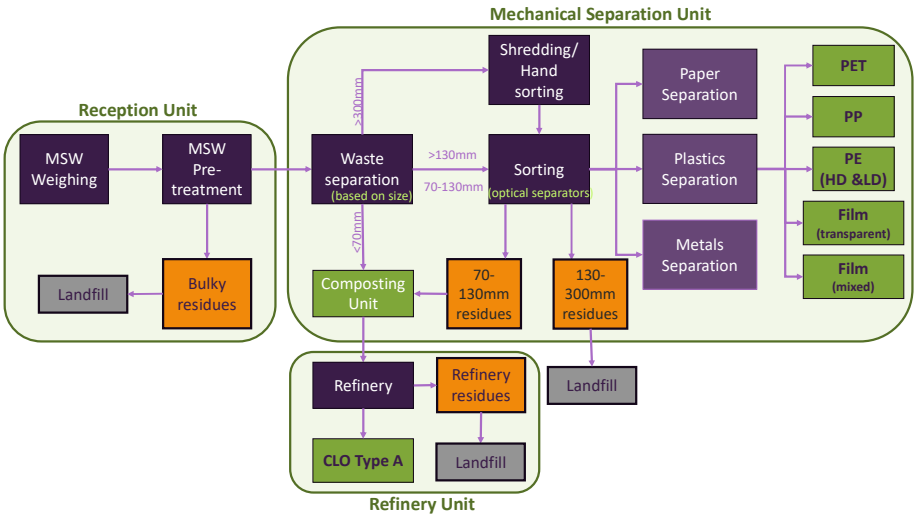


Figure 1. *MBT plant flowchart.*

The composition analysis in the inlet of the MBT plant has showed that the organic fraction consists around 40% of the total waste amounts received, the recyclable fraction is around 35.5%, with the rest being divided into materials unable to be recovered within the separation process (~15%), tires/leather/textile/wood (~7.5%) and inert materials (~2%). Based on recorded mass balances, the biodegradable fraction, consisting of the organic fraction and mixed paper, diverted from landfilling reaches

almost 91%, the Recyclable materials recovery yield in the Mechanical Separation process is around 49%, while the total residual flow, including bulky residues, mechanical separation residues and refinery residues, ending to landfill reaches around 35%.

The aim of the present study was the characterization of the solid rejects resulting from the Mechanical Separation Unit as well as after composting process (Refinery Unit residues) before the final product is obtained, in order to increase the knowledge about their composition. Therefore, the flows will be characterized based on total and volatile solids, ash, moisture, and elemental composition (C, H, N, O, S, P). Final goal is to evaluate the possible valorization of these residues, which end to landfill, as raw material for the combined pyrolysis and gasification process, obtaining high-value added products, such as biochar and syngas. Moreover, the Compost-Like Output (CLO Type A) resulting from the composting process, which is up to now used for soil restoration in the region, will be examined.

Materials and methods

Sampling

The sample size was defined to obtain representative data and designed according to the diverse flows of MBT plant. The flows selected to be analyzed are shown in Figure 2 and were i) Mechanical Separation Unit - residues removal, ii) Refinery Unit – residues removal, iii) Compost-Like Output (CLO Type A). The sampling process was performed in order to ensure homogenized conditions in each sample, considering the level of variation of the residues in each flow.

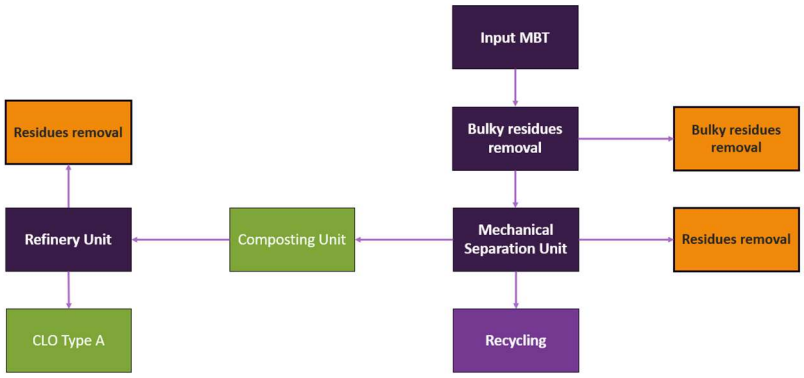


Figure 2. *MBT plant flowchart.*

Characterization of samples

Moisture, total solids (TS), volatile solids (VS), and ashes were calculated following the CEN/TS 15414-1 and EN 15403 methods. This principle is based on weight loss at a specific time and temperature of a sample.

The pH values were determined using the EPA's 9045D method (9045D, Environmental Protection Agency). The measurement was made using a pH meter (Phoenix instrument, EC-26 pH). Total nitrogen content was determined following the Kjeldahl method (APHA Standard Methods 4500-Norg B). Elemental analysis was performed by using a Thermo Fisher Scientific FlashSmart™ Elemental Analyzer according to EN 15407:2011 method.

Acknowledgements: The authors thank the European Commission for partial funding of this work via the POST-PURPLE project (HORIZON EUROPE program 2021-2027, Grant Agreement No. 101181162). Special thanks to EDADYM SA, the operator of the MBT plant in Western Macedonia based on the 10/06/2015 Partnership Agreement, for the material sampling and the input data provided, as well as hosting the pre-

treatment process of the samples. The authors gratefully acknowledge financial support from the budget of the University of Western Macedonia.

References

EN 15407:2011, Solid recovered fuels - Methods for the determination of carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) content, European Standard, CEN, 2011.

EN 15403, Solid recovered fuels - Determination of ash content, European Standard, CEN, 2011.

CEN/TS 15414-1, Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method European Standard, CEN, 2011.

APHA Standard Methods, 4500-Norg B, Macro-Kjeldahl Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd/24th Ed.

9045D method, Environmental Protection Agency (EPA)'s, https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-9045d-soil-and-waste-ph

Synthesis and Characterisation of Lignocelulosic Hydrochars as Precursor Materials for Novel Electrodes Development

S. Oikonomou[1], M. Antoniadou[1], Z. Frontistis[1], G. Samiotis[1], S. Stefanidis[2] and K.G. Kalogiannis[1,2]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, 50132 Kozani, Greece
[2]Chemical Process and Energy Resources Institute (CPERI), Centre for Research and Technology Hellas (CERTH), 6th km Harilaou-Thermis, 57001 Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: kkalogiannis@uowm.gr

keywords: *lignocellulosic biomass; hydrothermal carbonization; hydrochar modification; electrode development; water splitting.*

Introduction

The valorization of lignocellulosic biomass into functional carbon materials has gained significant attention as sustainable materials for different types of applications. The escalating demand for sustainable energy storage solutions has highlighted hydrochar materials—carbon-rich solids derived from hydrothermal carbonization of biomass—as a promising candidate for novel electrodes in supercapacitors and batteries or electro- and photo- catalytic chemical processes. Unlike traditional activated carbons, hydrochars offer tunable porosity, high heteroatom doping, and renewability from abundant waste feedstocks, enabling superior electrochemical performance at a fraction of the cost and environmental impact.

In this study, beech wood sawdust was used for the production of hydrochars via hydrothermal carbonization. Further activation and functionalisation of the hydrochars was studied both in and ex situ. The primary objective of this work was to systematically investigate the influence of hydrothermal carbonization parameters and chemical-assisted modification strategies on the physicochemical properties of beech wood derived hydrochars.

Materials and methods

The effects of reaction temperature (200-240 °C), residence time (1-8 h), and the concentration of a selected chemical activating/modifying agent introduced during in situ hydrothermal treatment were evaluated. All hydrothermal experiments were conducted in a Parr 5500 Series Reactor (600 mL) equipped with mechanical stirring, operated at a constant speed of 300 rpm. Temperature was controlled using a Parr 4848 Reactor Controller, with temperature as the sole set parameter, while pressure developed autogenously as a function of temperature under a normal air atmosphere. The heating period required to reach the target temperature ranged from 35 to 45 min, depending on the selected setpoint, and residence time was counted once the desired temperature was attained. After completion of the reaction, the system is rapidly cooled to below 100 °C within 8-10 min before depressurization and product recovery. Ex situ, lower-severity and greener activation strategies were also investigated. Specifically, post-synthesis surface functionalization using targeted reagents, such as hydrogen peroxide, was performed to further tailor surface chemistry and enhance adsorption efficiency. The resulting materials were comprehensively characterized to elucidate structure-property relationships, including morphological, textural, and surface chemical analyses. These characterizations enabled correlation of process conditions with pore development, functional group evolution, and carbon structure transformation.

Hydrochars can serve as precursor materials for cathode electrodes in PEC cells, replacing the commonly used platinum electrodes, and are characterized through a combination of physicochemical, structural, textural, and electrochemical analyses. Elemental analysis (CHNS/O) and XPS quantify carbon content and heteroatom doping (N, O, S, P) along with surface functional groups, while FTIR and Raman were employed

to reveal the degree of aromatization, defect density, and carbon structure. XRD was used to assess structural ordering and inorganic phases, TGA evaluated thermal stability, and gas adsorption (N_2/CO_2) helped determine surface area and pore distribution. SEM/TEM with EDX maps, morphology, and elemental distribution, conductivity measurements, and techniques like cyclic and linear sweep voltammetry, chronoamperometry, and optical methods (UV-Vis, photoluminescence) confirm overpotentials, kinetics, stability, and charge efficiency for HER/OER.

The efficiency of hydrochars as electrocatalysts for photocatalytic hydrogen production was tested in a two-electrode setup, using a thermal conductivity detector (TCD) gas chromatograph (SRI8610), a 300 W xenon lamp (Oriel) as the light source, and an Autolab PGSTAT302N potentiostat (Metrohm).

Results and discussion

Hydrothermal carbonization of beech wood sawdust successfully produced carbonaceous materials whose structural and chemical properties were strongly dependent on processing conditions. Increasing treatment temperature and residence time promoted progressive carbonization, resulting in enhanced structural condensation, changes in elemental composition, and modifications in surface charge behavior. These changes indicate a transition toward more aromatized and carbon-rich structures at higher severities of treatment (Chen *et al.*, 2021). Ex situ post-treatment further refined surface chemistry by introducing additional oxygen-containing functional groups. Overall, the combined effects of controlled hydrothermal processing and targeted chemical modification enabled systematic tuning of hydrochar properties.

Conclusions

Beech wood sawdust was effectively converted into functional carbonaceous materials that can act as electrode precursors; this was achieved via hydrothermal treatment combined with integrated chemical modification strategies. The applied processing approaches provided a versatile pathway for tailoring material properties under relatively moderate conditions.

Acknowledgements: The research project is implemented in the framework of H.F.R.I call “3rd Call for H.F.R.I.’s Research Projects to Support Faculty Members & Researchers” (H.F.R.I. Project Number: 26657).

References

Chen, C. *et al.* (2021) “The Effect of Temperature on the Properties of Hydrochars Obtained by Hydrothermal Carbonization of Waste Camellia oleifera Shells,” *ACS Omega*, 6(25), pp. 16546–16552. Available at: https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01787.

Παραλαβή εκχυλισμάτων στεμφύλων ποικιλίας Merlot με πράσινους και φυσικούς βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες.

Α. Δ. Ζεντέλης[1,3], Σ. Κουτσούλης[2], Δ. Μουρτζή[2], Β. Συγγούνη[2,3], Χ. Α. Παρασκευά[2,3], Φ. Ν. Λάμαρη[1]

[1]Τμήμα Φαρμακευτικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, GR-26504 Πάτρα, Ελλάδα

[2]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, GR-26504 Πάτρα, Ελλάδα

[3]Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ), Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΕΧΜΗ), FORTH/ICE-HT, Τ.Κ. 26504, Πάτρα, Ελλάδα.

Corresponding author email: zenteandre@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *φαινόλες; αντιοξειδωτική ικανότητα; πράσινοι διαλύτες; στέμφυλα; NaDES.*

Εισαγωγή

Το είδος *Vitis vinifera* L. αποτελεί ένα από τα πλέον καλλιεργούμενα είδη σταφυλιών παγκοσμίως, με τα στέμφυλα να αποτελούν το κύριο παραπροϊόν κατά την οινοποίηση, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε διαιτητικές ίνες, λιγνίνη, πρωτεΐνες, λιπίδια, ανόργανα στοιχεία και φαινολικές ενώσεις (Kokkinomagoulos & Kandylis, 2023). Οι φαινολικές ενώσεις είναι δευτερογενείς μεταβολίτες που απαντώνται σε διάφορους ιστούς του φυτού (εξω-/μεσοκάρπιο, σπέρματα, βλαστοί), ενώ η ποιοτική και ποσοτική τους σύσταση επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και την έκθεση του φυτού σε βιοτικούς και αβιοτικούς στρεσογόνους παράγοντες (Yang et al., 2022). Λόγω της υψηλής αντιοξειδωτικής τους δράσης, οι φαινολικές ενώσεις έχουν συσχετιστεί με ένα ευρύ φάσμα ευεργετικών επιδράσεων στον ανθρώπινο οργανισμό (El Rayess et al., 2024), γεγονός που ενισχύει την αξιοποίησή τους σε τομείς των τροφίμων, των καλλυντικών και των συμπληρωμάτων διατροφής. Κατά συνέπεια, η υψηλή περιεκτικότητα των στεμφύλων σε φαινολικές ενώσεις, η βιοδραστικότητά τους και οι μεγάλες ποσότητες που παράγονται ετησίως καθιστούν αυτό το παραπροϊόν μια πολύτιμη πρώτη ύλη για την ανάκτηση και αξιοποίηση χρήσιμων συστατικών τους. Αν και πολυάριθμες μελέτες έχουν αποδείξει την αποτελεσματικότητα των συμβατικών οργανικών διαλυτών (μεθανόλη, ακετόνη, οξικός αιθυλεστέρας, κ.λπ.) στην εκχύλιση φαινολικών ενώσεων από φυτικούς ιστούς, τα μειονεκτήματά τους όπως η τοξικότητα, το χαμηλό σημείο ανάφλεξης και το αρνητικό περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα περιορίζουν την χρήση τους σε στην βιομηχανία αλλά και σε προϊόντα που απευθύνονται για ανθρώπινη χρήση. Οι περιορισμοί αυτοί έχουν ενισχύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον για την χρήση πράσινων διαλυτών εκχύλισης, όπως η αιθανόλη, οι πολυόλες καθώς και φυσικούς βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες (Natural Deep Eutectic Solvents, NaDES), με σκοπό την αποτελεσματική εκχύλιση φαινολικών ενώσεων (Chevé-Kools et al., 2025). Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα μελέτη διερευνά τη χρήση πράσινων διαλυτών και NaDES για την εκχύλιση φαινολικών ενώσεων από τον φλοιό στεμφύλων της ποικιλίας Merlot, με στόχο την παραλαβή εκχυλισμάτων με υψηλή ολική περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις και πλούσιας αντιοξειδωτικής ικανότητας.

Υλικά και Μέθοδοι

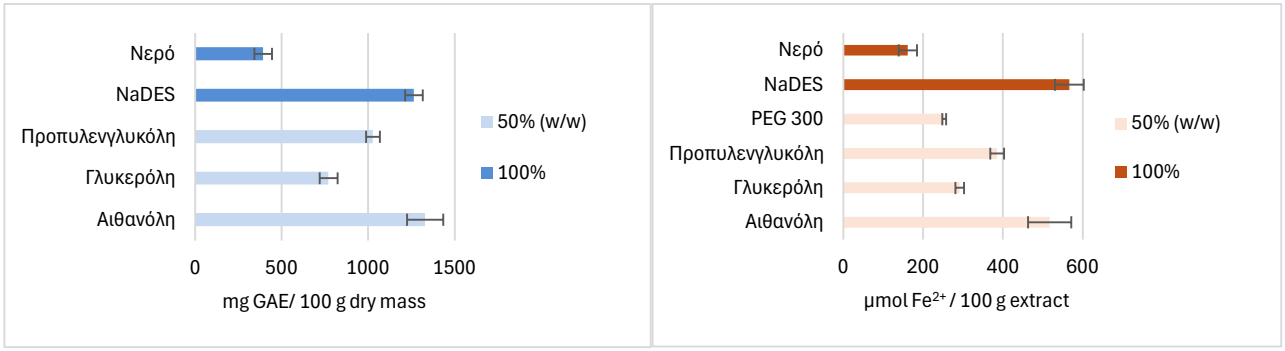
Τα χημικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: αιθανόλη, βεταΐνη, ουρία και οι πολυόλες προπυλενογλυκόλη, πολυαιθυλενογλυκόλη 300 και γλυκερόλη. Για την ανάλυση FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) χρησιμοποιήθηκαν $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2,4,6-τρις(2-πυριδυλο)-s-τριαζίνη (TPTZ), $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, οξικό οξύ και $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, ενώ για τον προσδιορισμό της ολικής περιεκτικότητας σε φαινολικές ενώσεις (TPC) χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήριο Folin–Ciocalteu (2 N), Na_2CO_3 και γαλλικό οξύ.

Πειραματική πορεία

Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε εξωκάρπιο στεμφύλων της ποικιλίας Merlot (*V. vinifera* L.). Σε πρώτη φάση το υλικό υποβλήθηκε σε ξήρανση στους 30 °C για 5 ημέρες, ακολουθούμενο από άλεση και κοσκίνιση. Το κλάσμα με μέγεθος σωματιδίων <1.4 mm συλλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα ως πρώτη ύλη. Οι διαλύτες που εξετάστηκαν αποτελούνταν από υδατικά μίγματα 50% (w/w) επιλεγμένων πράσινων οργανικών διαλυτών (αιθανόλη, προπυλενογλυκόλη και πολυαιθυλενογλυκόλη), και ως NaDES χρησιμοποιήθηκε μίγμα Βεταΐνη/Ουρία/Νερό, (1:2 molar, 30% νερό (w/w))ενώ το νερό χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης αναφοράς. Όλες οι εκχυλίσεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια υπερήχων, χρησιμοποιώντας 0.5 g ξηρής πρώτης ύλης (Dry Mass, DM) και λόγο υγρού/στερεού 20/1 (w/w), σε θερμοκρασία 50°C για 30 λεπτά. Μετά την εκχύλιση, τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν και σε κάθε περίπτωση συλλέχθηκε το υπερκείμενο για τον ποσοτικό προσδιορισμό της ολικής περιεκτικότητας σε φαινολικές ενώσεις (TPC) καθώς και της αντιοξειδωτικής ικανότητας με τη μέθοδο FRAP.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, το εκχύλισμα που ελήφθη με χρήση NaDES παρουσίασε τιμές TPC συγκρίσιμες με εκείνες της αιθανόλης 50% (w/w) (1265±40 και 1330±110 mg GAE/100 g DM, αντίστοιχα), ενώ η προπυλενογλυκόλη (PG) 50% (w/w) οδήγησε σε χαμηλότερη τιμή 1027±100 mg GAE/100 g DM. Όλα τα υπόλοιπα συστήματα διαλυτών παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερη αποδοτικότητα εκχύλισης TPC, ιδιαίτερα το νερό. Ο προσδιορισμός της τιμής των TPC στα εκχυλίσματα, με χρήση PEG 300 δεν κατέστη εφικτός λόγω αντίδρασης του διαλύτη με το αντιδραστήριο Folin–Ciocalteu. Όσον αφορά την αντιοξειδωτική ικανότητα οι υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στο εκχύλισμα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε NaDES (566±36 μmol Fe^{2+}/100 g εκχυλίσματος) ενώ οι υπόλοιποι διαλύτες παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα με εξαίρεση την αιθανόλη 50% (w/w) με 517±54 μmol Fe^{2+}/100 g εκχυλίσματος).



***Σχήμα 1**: Ολικές φαινολικές ενώσεις (TPC, mg GAE/100 g dry mass) και αντιοξειδωτική ικανότητα (μmol Fe^{2+}/100 g extract) των εκχυλισμάτων που προέκυψαν με χρήση πράσινων διαλυτών (EtOH, γλυκερόλη, PG με 50% νερό (w/w), νερό) και NaDES.*

Συμπεράσματα

Με βάση τα ανωτέρω, οι πράσινοι διαλύτες μπορούν να αποτελέσουν αποτελεσματικές εναλλακτικές λύσεις για την ανάκτηση φαινολικών ενώσεων από στέμφυλα καθώς και να οδηγήσουν σε εκχυλίσματα με υψηλή αντιοξειδωτική δραστικότητα. Ως εκ τούτου, κρίνεται επιτακτική η βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης ώστε να ενισχυθεί περαιτέρω η ανάκτηση φαινολικών ενώσεων και η αντιοξειδωτική

δραστικότητα, καθώς και ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων με τη χρήση χρωματογραφικών τεχνικών.

Αναφορές

Chevé-Kools, E., Choi, Y. H., Roullier, C., Ruprich-Robert, G., Grougnet, R., Chapeland-Leclerc, F., & Hollmann, F. (2025). Natural Deep Eutectic solvents (nades): Green solvents for pharmaceutical applications and beyond. Green Chemistry, 27(28), 8360–8385. https://doi.org/10.1039/d4gc06386d

El Rayess, Y., Nehme, N., Azzi-Achkouty, S., & Julien, S. G. (2024). Wine phenolic compounds: Chemistry, functionality and Health Benefits. Antioxidants, 13(11), 1312. https://doi.org/10.3390/antiox13111312

Kokkinomagoulos, E., & Kandylis, P. (2023). Grape pomace, an undervalued by-product: Industrial reutilization within a circular economy vision. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 22(3), 739–773. https://doi.org/10.1007/s11157-023-09665-0

Yang, C., Han, Y., Tian, X., Sajid, M., Mehmood, S., Wang, H., & Li, H. (2022). Phenolic composition of grape pomace and its metabolism. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 64(15), 4865–4881. https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2146048

Φυτοεξυγίανση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών: Συνδυαστική χρήση του φυτού *Atriplex halimus* και χηλικών παραγόντων

Ε. Αθανασιάδου[1], Ε. Κουκουράκη[1] και Α. Στεφανάκης[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης 73100, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: astefanakis@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *φυτοεξυγίανση; μόλυβδος; χαλίμι; κυκλική οικονομία.*

Εισαγωγή

Η παρουσία των μετάλλων στο περιβάλλον δημιουργεί πληθώρα προβλημάτων τόσο για το οικοσύστημα, όσο και για τους ζωντανούς οργανισμούς. Οι πηγές προέλευσης χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις φυσικές διεργασίες της Γης (π.χ., ηφαιστειακή δραστηριότητα, διάβρωση και αποσάθρωσή πετρωμάτων) και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες (π.χ., εξόρυξη μεταλλευμάτων, λιπάσματα, φυτοφάρμακα, χωματερές) (Masindi *et al.,* 2021). Τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή είναι ανόργανοι ρύποι που δεν μπορούν να αποδομηθούν με βιολογικές διεργασίες των μικροοργανισμών σε μη-τοξικές μορφές, κάτι που οδηγεί σε σταδιακή συσσώρευση στα οικοσυστήματα και τελικά σε βιομεγέθυνση στην τροφική αλυσίδα (Naz *et al.,* 2025). Συνεπώς, η διαχείριση και αποκατάσταση των περιοχών που έχουν ρυπανθεί με μέταλλα είναι ζωτικής σημασίας. Η φυτοεξυγίανση είναι μια βιώσιμη μέθοδος για την ανάκτηση μετάλλων και κατά συνέπεια την ελαχιστοποίηση νέων πρακτικών εξόρυξης, χρησιμοποιώντας τα λεγόμενα φυτά «υπερσυσσωρευτές». Αυτά τα φυτά έχουν την ικανότητα να απορροφούν και να συσσωρεύουν υψηλά ποσοστά των ρύπων στα υπέργεια μέρη, χωρίς ορατά συμπτώματα τοξικότητας. Αυτή η πρακτική έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερους κινδύνους για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία.

Υλικά και Μέθοδοι

Η πειραματική διάταξη τοποθετήθηκε στον περιβάλλοντα χώρο του θερμοκηπίου της Σχολής ΧΗΜΗΠΕΡ, του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το πείραμα περιλάμβανε γλάστρες που περιείχαν 3 kg εδάφους, το οποίο είχε τεχνητά ρυπανθεί με την προσθήκη άλατος μολύβδου, ώστε να επιτευχθεί γνωστή συγκέντρωση του ρύπου στο υπόστρωμα. Ως φυτό «υπερσυσσωρευτής» χρησιμοποιήθηκε το είδος *Atriplex halimus* (χαλίμι). Το πείραμα διήρκησε από τον Απρίλιο έως τον Αύγουστο του 2025, όπου τα φυτά παρακολουθούνταν συστηματικά για συμπτώματα τοξικότητας και παραμέτρους ανάπτυξης. Οι μεταχειρίσεις που εξετάστηκαν είναι α)πότισμα με νερό βρύσης (μάρτυρας), β)πότισμα με κιτρικό οξύ 5 mM, γ) πότισμα με κιτρικό οξύ 10 mM, δ) πότισμα με EDTA 5 mM και ε) πότισμα με EDTA 10 mM. Όλες οι μεταχειρίσεις αποτελούνταν από 5 επαναλήψεις, για να εξασφαλιστεί η στατιστική αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Μετά τις παρεμβάσεις προσδιορίστηκαν βασικά μεγέθη, όπως η περιεκτικότητα σε χλωροφύλλη και η συγκέντρωση του μετάλλου τόσο στο έδαφος όσο και σε διάφορα μέρη του φυτού καθώς επίσης και βασικοί δείκτες, όπως ο συντελεστής μεταφοράς (ΣΜ) που προσδιορίζει την κατανομή του ρύπου σε υπέργεια και υπόγεια μέρη των φυτών.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Πίνακας 1. *Συντελεστές μεταφοράς (ΣΜ) όλων των μεταχειρίσεων*

Μεταχείριση	ΣΜ
Μάρτυρας	<0.1
Κιτρικό οξύ 5 mM	<0.1
Κιτρικό οξύ 10 mM	0.14
EDTA 5 mM	>1
EDTA 10 mM	ΜΠ*

**ΜΠ: Μη προσδιορισμένο*

Οι τιμές του ΣΜ για τις διάφορες μεταχειρίσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Παρατηρείται πώς ο μάρτυρας (γλάστρες που ποτίζονταν με νερό βρύσης), δεν έδειξε διαφορές σε σχέση με την μεταχείριση όπου γίνονταν πότισμα με διάλυμα κιτρικού οξέος 5 mM. Και οι δύο αυτές μεταχειρίσεις εμφάνισαν πολύ χαμηλές τιμές ΣΜ (<0.1), υποδηλώνοντας περιορισμένη μεταφορά του μολύβδου προς το υπέργειο τμήμα των φυτών. Αντιθέτως, η μεγαλύτερη εφαρμογή κιτρικού οξέος (10 mM) κατάφερε να αυξήσει ελάχιστα το δείκτη. Γενικά, ο μόλυβδος είναι ένα στοιχείο που απορροφάται κυρίως στις ρίζες του φυτού και δύσκολα μεταφέρεται στο άνω τμήμα (Egendorf *et al.,* 2020). Η μεταχείριση με EDTA 5 mM, παρουσίασε την υψηλότερη τιμή (>1), σε σχέση με τις υπόλοιπες, γεγονός που υποδηλώνει ιδιαίτερα αυξημένη κίνηση του μετάλλου. Τα φυτά με συντελεστές μεταφοράς μεγαλύτερους από 1 (επιθυμητό χαρακτηριστικό για την επιτυχία της τεχνολογίας) ταξινομούνται ως «υπερσυσσωρευτές» (Collin *et al.,* 2022). Το EDTA όπως και το κιτρικό οξύ, είναι δύο χηλικοί παράγοντες, ουσίες δηλαδή που συμπλοκοποιούν τα μέταλλα, αυξάνοντας τη βιοδιαθεσιμότητα τούς και συνεπώς την σχετική απορρόφηση τους από μηχανισμούς των φυτών (Shinta *et al.,* 2021). Παρατηρείται, ωστόσο, μία αρκετά εμφανής διαφορά στην απόδοση τους, που εξηγείται από το ότι το EDTA είναι ένα συνθετικό και πιο ισχυρό μέσο, ενώ το κιτρικό οξύ, είναι μια φυσική ουσία που δρα πιο ήπια (Hosseini *et al.,* 2021). Στη μεταχείριση με EDTA 10 mM, δεν παρατηρήθηκε επιβίωση και ανάπτυξη των φυτών, κάτι που συνιστά ένδειξη τοξικότητας της ένωσης σε υψηλές συγκεντρώσεις. Η τοξικότητα αυτή μπορεί να είναι αποτέλεσμα της υπερβολικής αποδέσμευσης και μεταφοράς του ρύπου, σε σημείο που διαταράσσεται η φυσιολογία του φυτού. Συμπερασματικά, η χρήση του EDTA σε πιο χαμηλές δόσεις, μπορεί να αυξήσει κατά πολύ την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

Συμπεράσματα

Το φυτό που εξετάστηκε (*Atriplex halimus*) κατάφερε να συσσωρεύσει τον ρύπο (μόλυβδο) σε διάφορους φυτικούς ιστούς. Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, τα φυτά δεν εμφάνισαν συμπτώματα φυτοτοξικότητας για τις μεταχειρίσεις μάρτυρα, κιτρικού οξέος 5 και 10 mM και EDTA 5 mM. Αντίθετα, στην περίπτωση της εφαρμογής EDTA 10 mM παρατηρήθηκαν φαινόμενα τοξικότητας, τα οποία οδήγησαν σε αναστολή της ανάπτυξης και επιβίωσης των φυτών. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν την ικανότητα του *Atriplex halimus* να απομακρύνει ρύπους μέσω της φυτοεξυγίανσης, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται κατάλληλες συγκεντρώσεις χηλικών παραγόντων. Συνεπώς, το είδος αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί ως ένα οικολογικό και βιώσιμο εργαλείο απορρύπανσης εδαφών.

Ευχαριστίες: Αυτή η μελέτη χρηματοδοτείται από το πρόγραμμα του Horizon Europe, με τίτλο έργου “XTRACT: A Sustainable Ecosystem for the Innovative Resource Recovery and Complex Ore Extraction”, σύμβαση No. 101138432.

Αναφορές

Collin, S., Baskar, A., Geevarghese, D. M., Ali, M. N. V. S., Bahubali, P., Choudhary, R., ... & Swamiappan, S. (2022). Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects in plants: A review. *Journal of Hazardous Materials Letters*, *3*, 100064.

Egendorf, S. P., Groffman, P., Moore, G., & Cheng, Z. (2020). The limits of lead (Pb) phytoextraction and possibilities of phytostabilization in contaminated soil: a critical review. International Journal of Phytoremediation, 22(9), 916-930.

Hosseini, S. S., Lakzian, A., Halajnia, A., & Razavi, B. S. (2021). Optimization of EDTA and citric acid for risk assessment in the remediation of lead contaminated soil. Rhizosphere, 17, 100277.

Masindi, V., Mkhonza, P., & Tekere, M. (2021). Sources of heavy metals pollution. In Remediation of heavy metals (pp. 419-454). Cham: Springer International Publishing.

Naz, S., Habib, S. S., Arshad, M., Majeed, S., Acar, Ü., Kesbiç, O. S., ... & Fazio, F. (2025). Human health risk of heavy metal biomagnification: Trophic transfer patterns in aquatic ecosystems. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 127704.

Shinta, Y. C., Zaman, B., & Sumiyati, S. (2021). Citric acid and EDTA as chelating agents in phytoremediation of heavy metal in polluted soil: a review. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 896, No. 1, p. 012023). IOP Publishing.

Recycling post-consumer PET waste from the Attica region

A. Hebden[1], A. Xyderou-Malefaki[2], A. Vyrkou[2], P. Goswami[1] and A. Angelis-Dimakis [2]

[1] Technical Textiles Research Centre, University of Huddersfield, Queensgate, HD1 3DH, Huddersfield, UK

[2] Department of Chemical Sciences, School of Applied Sciences, University of Huddersfield, Queensgate, HD1 3DH, Huddersfield, UK

Corresponding author email: a.angelisdimakis@hud.ac.uk

keywords: *Industrial-Urban Symbiosis; Textiles; Polyester; circularity*

Introduction

The global textile market was valued at $993.6 billion in 2021 and is expected to grow at a compound annual growth rate of 4.0% to 2030.[1] The fashion and textile industry has a substantial environmental footprint across fibre production, fabric and garment manufacturing, consumer use, and the disposal of pre- and post-consumer waste. Globally, the sector accounts for 8–10% of CO_2 emissions, consumes approximately 79 trillion litres of water annually, and is responsible for around 20% of industrial water pollution, largely from dyeing and chemical processing. It also contributes about 35% of primary microplastic pollution in the oceans (≈190,000 tonnes per year) and generates over 92 million tonnes of waste annually.[2] As a result, the sector is a major contributor to climate change, and with the continued growth of fast fashion, its environmental impact is expected to increase further.

The Theseus Hub for Circularity (H4C) is a Horizon Europe initiative designed to implement Industrial-Urban Symbiosis (I-US) in the Attica region of Athens, creating Greece's first large-scale hub for circular resource management. Aligned with the Processes4Planet Partnership, the project aims to accelerate the transition toward climate neutrality by 2050 through integrated solutions for materials, water, and energy flows.

Within this framework, the hub focuses on closing circular material loops, including those associated with textile waste, by connecting municipal waste streams with industrial manufacturing sectors. Through the application of advanced sorting technologies, robotics, and AI-enabled digital platforms, post-consumer textiles can be recovered, processed, and reintroduced as secondary raw materials. By demonstrating scalable circular systems in Attica and replicating them through partner ecosystems, the initiative provides a model for circular textile resource management and industrial collaboration across Europe.

Materials and methods

Post-consumer PET waste was collected from the purple bins in the Attica region as part of the Theseus Hub for Circularity initiative. The material was sorted to isolate PET- textiles, mechanically shredded (Figure 1).

The PET feedstock was then dried and processed via melt-spinning at the University of Huddersfield, producing continuous filaments suitable for textile applications (Figure 1). Melt-spinning parameters, including temperature profiles, extrusion rates, and winding speed, were optimized to achieve uniform filament diameter and mechanical properties. Post-spinning, the fibres were subjected to standard characterization, including tensile strength, elongation, and morphological analysis, to evaluate their suitability for textile manufacturing and to assess the effect of recycling on fibre quality.

This methodology demonstrates a closed-loop approach for converting textile PET waste into high-value fibres, supporting circular textile production and reducing reliance on virgin polymer materials while diverting textile waste from landfills.

The recycled PET fibres will be functionalised with flame-retardant additives to meet appropriate industrial safety standards and expand their applicability in technical textiles. Flame retardants will be incorporated either during the melt-spinning process or via post-spinning surface treatments, ensuring uniform distribution and durable performance without compromising the mechanical properties of the fibres. The modified fibres will undergo flammability testing, thermal stability assessment, and mechanical characterization. This approach enables the upcycling of textile PET waste into high-value, functional fibres, promoting local industrial reuse in Attica / Greece and further closing the material loop within the circular textile economy.

Figure 1. *Mechanically shredded post-consumer PET waste (left) and the respun continuous filaments produced via meltspinning.*

Acknowledgements: This work is a part of the Theseus project (Grant Agreement No 101178059) funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the authors only and do not necessarily reflect those of the European Union or HADEA. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them

References

[1]https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/textile-market,

[2]Niinimäki et al. Nature Reviews Earth & Environment. 2020 Apr;1(4):189-200,

Sustainable upcycling of bioplastics through a combination of chemical and biological approaches

F. Pyrilli[1], E. Syranidou[1] and M. Koutinas[1]

[1]Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, Limassol, Cyprus

Corresponding author email: michail.koutinas@cut.ac.cy

keywords: *Thermoplastic starch; co-culture; thermochemical pretreatment; valorisation; mathematical modelling.*

Introduction

Bioplastics are considered as an environmental friendly substitute for fossil-based plastics (Huang *et al.*, 2025), and their production rate is foreseen to increase in the coming years. Therefore, defining sustainable end-of-life (EoL) routes for these materials constitutes a matter of utmost importance. Industrial composting (EN 13432) constitutes the predominant EoL option. However, composting is only effective under certain environmental conditions, prolonged processing periods and elevated temperatures. Biological recycling is considered as the most favourable EoL option for a range of popular bioplastics such as thermoplastic starch (TPS) (Van Roijen & Miller, 2022). A viable option could be the symbiotic relationship between algae and microbes, which can potentially enhance the efficiency of the process and simultaneously generate microalgal biomass. This approach may open new pathways towards bioplastic valorisation, while microalgal biomass produced can serve as a source of lipids, proteins and other value-added products. Thermochemical pretreatment could additionally be used in combination with biological treatments to accelerate mineralisation. The integrated strategy aims not only to improve degradation kinetics but also to redirect carbon from bioplastic waste into value-added products such as bioethanol and bacterial cellulose. In parallel, mathematical modelling of (bio)plastic microfibre degradation under various environmental conditions provides a predictive framework for understand degradation kinetics and optimise treatment strategies.

Materials and methods

Alkali pretreated TPS pellets were hydrolysed prior co-culture experiments using a range of temperatures (room temperature, 35 °C, 50 °C) and NaOH molarities (2 M, 6 M, 10 M). The resulting hydrolysate was used in batch biodegradation experiments conducted in shake flasks under mesophilic conditions (30 °C) and 12:12 light-dark cycle, employing a previously acclimated microbial community and *C. vulgaris*. Co-cultures were subsequently scaled up in a 1.7 L automated photobioreactor under the same conditions. Physicochemical modifications of the biopolymer along with total organic carbon (TOC) and enzyme kinetics were monitored to elucidate the underlying bioprocess mechanisms, while the composition of the microalgal biomass formed was additionally determined.

Acid hydrolysis of TPS powder was conducted at various temperatures (50 °C, 90 °C, 130°C) and HCl molarities (0.2 M, 0.5 M). The hydrolysate was subsequently used in fermentation experiments for bioethanol and cellulose production using *K. sucrofermentans* and biochar-immobilised or free *S. cerevisiae* cells, respectively. Glucose production and consumption were quantified by HPLC, while the bioethanol content was determined using GC-FID.

Bulk degradation experiments were conducted using 3D-printed polylactic acid (PLA), polyethylene terephthalate (PET) microfibres (0.4 mm diameter, 2 mm length) and electrospun cellulose acetate (CA) and polymethyl methacrylate (PMMA). Polymers were subjected to acidic conditions at pH 2 and 5, seawater

exposure for 90 d and accelerated UVB radiation for 30 h equivalent to 6 months of UV exposure. Experimental data were utilized to support the mathematical modelling of microfibers degradation.

Results and discussion

Chemical pretreatment is expected to eliminate the rate-limiting phase demonstrated in previous trials conducted using pellets, thus accelerating the overall process. TPS pellets (100 g L^{-1}) were completely dissolved at 50 °C and 10 M NaOH in less than 30 h and generated release of 49 ± 0.32 g L^{-1} TOC in the aqueous phase. Based on TPS weight loss, hydrolysis at 35 °C reached 89% in 2 d. Biodegradation assays of the hydrolysate formed demonstrated that 96% of 2 g L^{-1} initial TOC content was mineralised by the co-culture within 32 d, while monocultures of *C. vulgaris* and the microbial community demonstrated significantly lower TOC utilisation (63.3% and 75% respectively). Preliminary photobioreactor experiments indicated that 50% of the hydrolysate was mineralised within 4 d without net CO_2 accumulation.

Acidic hydrolysis of TPS powder achieved a maximum hydrolysis yield of 67.4% at 130°C and 0.5 M HCl within 2.5 h, expressed as glucose production. Preliminary bioethanol production trials reached 11.9 g L^{-1} and 10.1 g L^{-1} using free and immobilised *S. cerevisiae* cells respectively, through use of 28.4 g L^{-1} initial glucose concentration. Free cells exhibit a greater productivity (1.59 g L^{-1}) over the immobilised cells (1.35 g L^{-1}) indicating higher efficiency in product formation. Moreover, bulk microfibre degradation experiments demonstrated significant cellulose acetate degradation under acidic conditions (pH 2). Thus, TOC formation reached 18.9 g L^{-1} indicating 6.9% mass loss over 90 d, which was substantially enhanced as compared to the control system (2.5% mass loss in deionised water) exhibiting that acid conditions could substantially enhance microfibre degradation.

Conclusions

The study highlights the potential of chemical pretreatment in combination with biological recycling for the development of TPS waste valorisation technologies, towards fatty acid-rich microalgal biomass, bioethanol and bacterial cellulose production. The proposed approach contributes to circular economy pathways by transforming bioplastic waste into valuable bioproducts. Furthermore, bulk degradation experiments support ongoing modelling efforts, providing insights into microfibre under environmentally realistic scenarios.

Acknowledgements: The financial support by Horizon 2020 Framework Programme H2020 – MSC9A/ERA-IF-Postdoctoral Fellowships - 2021 [grant number 101065005] is acknowledged. The authors also acknowledge the financial support from the Cyprus Research and Innovation Foundation under contract No. EXCELLENCE/0524/0363 for the Excellence Hub project 'MICROFIBRES'.

References

Huang, S., Dong, Q., Che, S., Li, R. and Tang, K.H.D., 2025. Bioplastics and biodegradable plastics: A review of recent advances, feasibility and cleaner production, *Science of the Total Environment***,** 969**,** 178911.

Van Roijen, E.C. and Miller, S.A., 2022. A review of bioplastics at end-of-life: Linking experimental biodegradation studies and life cycle impact assessments, *Resources, Conservation & Recycling*, 181, 106236.

Ενεργειακή αξιοποίηση αποβλήτων

Ενισχυμένη Ανάκτηση Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFAs) υπό Αιθανοθερμική Ανθρακοποίηση

Δ. Λιακος[1] , Σ. Σιακαβέλλας[1], Ν. Πρίνος[1], Ε. Βουτσάς[1*] και Σ. Βακάλης[1**]

[1] Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου 157 72,Αθήνα, Ελλάδα

*Presenting author email: evoutsas@chemeng.ntua.gr

**Corresponding author email: svakalis@mail.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *αιθανοθερμική ανθρακοποίηση; πτητικά λιπαρά οξέα; COSMO-SAC; εκχύλιση; πράσινοι διαλύτες*

Εισαγωγή

Η αιθανοθερμική ανθρακοποίηση (ETC) αναδεικνύεται ως μία από τις πλέον υποσχόμενες διεργασίες για την ενεργειακή και χημική αξιοποίηση υγρών βιοαποβλήτων, μετατρέποντας ρεύματα υψηλής υγρασίας σε υδροάνθρακα και υδατική φάση πλούσια σε οργανικά προϊόντα. Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζουν τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), τα οποία αποτελούν στρατηγικούς δομικούς λίθους για παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοχημικών. Παρά τη σημασία τους, η αξιοποίησή τους παραμένει περιορισμένη λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης και της πολύπλοκης χημικής σύστασης του υγρού ρεύματος HTC. Κρίσιμη και συχνά παραγνωρισμένη παράμετρος αποτελεί ο ενεργός ρόλος της αιθανόλης, η οποία υπό υποκρίσιμες συνθήκες υφίσταται θερμοχημική διάσπαση, συμβάλλοντας άμεσα στην παραγωγή VFAs. Η κατανόηση και ποσοτικοποίηση αυτής της διπλής προέλευσης αποτελεί προϋπόθεση για τον ορθολογικό σχεδιασμό διεργασιών ανάκτησης υψηλής απόδοσης. Για την υπέρβαση των περιορισμών των εμπειρικών προσεγγίσεων επιλογής διαλυτών, η παρούσα εργασία αξιοποιεί το προβλεπτικό θερμοδυναμικό μοντέλο COSMO-SAC (Conductor-like Screening Model – Segment Activity Coefficient). Το μοντέλο βασίζεται σε κβαντοχημικούς υπολογισμούς επιφανειακών φορτίων (σ-profiles) και επιτρέπει τον υπολογισμό συντελεστών ενεργότητας χωρίς ανάγκη πειραματικής προσαρμογής παραμέτρων. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η a priori πρόβλεψη ισορροπιών φάσεων και η συστηματική αξιολόγηση διαλυτών ως προς την ικανότητα εκχύλισης VFAs, γεφυρώνοντας τη μοριακή κλίμακα με τον σχεδιασμό διεργασιών.

Υλικά και Μέθοδοι

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα αιθανοθερμικής ανθρακοποίησης με χρήση μιγμάτων νερού–αιθανόλης (50:50 %vol) σε θερμοκρασίες 180–220 °C, με και χωρίς παρουσία βιομάζας (blank experiments), προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί η συνεισφορά της αιθανόλης στον σχηματισμό VFAs. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα Parr 4577, με χρόνο παραμονής 2 h. Η ανάλυση των VFAs πραγματοποιήθηκε μετά από φυγοκέντρηση και διήθηση (0.45 μm), ενώ εφαρμόστηκε εκχύλιση με ισοπροπανόλη και επακόλουθη απόσταξη για τον διαχωρισμό των οργανικών οξέων. Η ποσοτικοποίηση έγινε με αέρια χρωματογραφία (GC-BID) χρησιμοποιώντας στήλη HP-FFAP, κατάλληλη για ανάλυση πτητικών λιπαρών οξέων. Η απόδοση της μεθόδου ελέγχθηκε με πρότυπο μίγμα VFAs, επιβεβαιώνοντας ικανοποιητική ανακτησιμότητα. Για τη θερμοδυναμική ανάλυση, εφαρμόστηκε το μοντέλο COSMO-SAC για την πρόβλεψη συντελεστών ενεργότητας σε άπειρη αραίωση (γ∞), το οποίο επιτρέπει την εκτίμηση της αλληλεπίδρασης διαλύτη–διαλυμένης ουσίας σε μοριακό επίπεδο. Από τις τιμές γ∞ υπολογίστηκε η χωρητικότητα εκχύλισης $C = 1/\gamma^{\infty}$, η οποία αποτελεί μέτρο της ικανότητας του διαλύτη να διαλυτοποιεί VFAs. Επιπλέον, αξιολογήθηκε η εκλεκτικότητα μεταξύ υδατικής και οργανικής φάσης, καθώς και οι τάσεις των συντελεστών κατανομής (distribution coefficients), με στόχο την πρόβλεψη της κατανομής των VFAs σε συστήματα τριών φάσεων (water–ethanol–solvent). Μελετήθηκε ένα εύρος διαλυτών,

συμπεριλαμβανομένων συμβατικών οργανικών διαλυτών (ισοπροπανόλη, MTBE) και καινοτόμων πράσινων διαλυτών, όπως βαθιά ευτηκτικά μίγματα (DES) και ιοντικά υγρά (ILs). Η συνδυασμένη χρήση πειραματικών δεδομένων και προβλεπτικής θερμοδυναμικής επέτρεψε την επικύρωση των υπολογιστικών αποτελεσμάτων και την ανάπτυξη ενός αξιόπιστου πλαισίου επιλογής διαλυτών για ανάκτηση VFAs.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα πειράματα αναφοράς κατέδειξαν σημαντική παραγωγή VFAs από την αιθανόλη, με συγκεντρώσεις έως 495 mg/L στους 200 °C, επιβεβαιώνοντας τη θερμοχημική της δραστικότητα. Στα πειράματα με ιλύ παρατηρήθηκε αυξημένη παραγωγή VFAs υπό παρουσία αιθανόλης, με συγκεντρώσεις μυρμηκικού οξέος >30 mg/L και προπιονικού 10–15 mg/L, καθώς και αλκαλικό pH (7.55–8.22). Η θερμοδυναμική ανάλυση μέσω COSMO-SAC έδειξε ότι η ισοπροπανόλη παρουσιάζει μέτρια ικανότητα εκχύλισης (C ≈ 3–6), ενώ το MTBE εμφανίζει σημαντικά υψηλότερη χωρητικότητα (έως C: 18 για μυρμηκικό οξύ). Αντίθετα, το νερό παρουσιάζει πολύ χαμηλή ικανότητα διαλυτοποίησης (C: 0–0.5). Για VFAs μεγαλύτερου μοριακού βάρους (βουτυρικό, βαλερικό), παρατηρείται αύξηση της χωρητικότητας (C ≈ 4–10), λόγω ενισχυμένων υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι βαθιές ευτηκτικές ενώσεις (DES), οι οποίες εμφανίζουν εξαιρετικά υψηλή χωρητικότητα (έως C ≈ 50 για μυρμηκικό οξύ), καθιστώντας τις ιδιαίτερα υποσχόμενους πράσινους διαλύτες. Η εκλεκτικότητα των DES αποδίδεται σε ισχυρά δίκτυα δεσμών υδρογόνου, ενώ στα ιοντικά υγρά κυριαρχούν αλληλεπιδράσεις ιόντος–διπόλου. Οι προβλέψεις του COSMO-SAC επιβεβαιώθηκαν πειραματικά μέσω δοκιμών εκχύλισης, δείχνοντας καλή συμφωνία μεταξύ θεωρίας και πειραματικών δεδομένων.

Συμπεράσματα

Η παρούσα εργασία παρουσιάζει ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο για την ανάλυση και ανάκτηση VFAs σε συστήματα αιθανοθερμικής ανθρακοποίησης, συνδυάζοντας πειραματικά δεδομένα και προβλεπτική θερμοδυναμική. Η αιθανόλη αποδεικνύεται ενεργός παράγοντας παραγωγής VFAs, γεγονός που απαιτεί τη χρήση πειραμάτων αναφοράς για ορθή ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Η εφαρμογή του COSMO-SAC επιτρέπει τον ορθολογικό σχεδιασμό διεργασιών εκχύλισης μέσω μετρικών όπως γ^{∞}, χωρητικότητα και εκλεκτικότητα. Οι πράσινοι διαλύτες, και ιδιαίτερα οι DES, εμφανίζουν σημαντικό δυναμικό για την αποδοτική ανάκτηση VFAs. Η εργασία αυτή επαναπροσδιορίζει τον ρόλο της αιθανόλης στην ETC, αποδεικνύοντας ότι λειτουργεί ως ενεργός χημικός μετατροπέας και όχι ως αδρανές μέσο, μεταβάλλοντας θεμελιωδώς την κατανόηση της παραγωγής VFAs. Παράλληλα, η ενσωμάτωση του COSMO-SAC επιτρέπει για πρώτη φορά τον a priori σχεδιασμό διεργασιών εκχύλισης υψηλής απόδοσης, καθιστώντας εφικτή τη μετάβαση από εμπειρικές προσεγγίσεις σε μοριακά καθοδηγούμενη διεργασιακή μηχανική.

Ευχαριστίες: The research was funded by the project BioFairNet, which has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation program under Grant Agreement No 101181568.

Αναφορές

Liakos, D., Malamis, S., & Vakalis, S. (2026). The Influence of Ethanol on the Liquid Phase of Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. Processes, 14(4), 628. https://doi.org/10.3390/pr14040628

Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S., 2014. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. Chem. Rev., 114, 11060–11082.

Wang, L., Chang, Y., & Li, A., 2019. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 108, 423–440.

Evaluation of Biodiesel Industry By-Products for Their Biogas Production Potential

Ioannis Tasios[1], G. Samiotis[1,] I.Vasileiadou and K.G. Kalogiannis[1,2]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, 50132 Kozani, Greece
[2]Chemical Process and Energy Resources Institute (CPERI), Centre for Research and Technology Hellas (CERTH), 6th km Harilaou-Thermis, 57001 Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: kkalogiannis@uowm.gr

keywords: biodiesel by-products; anaerobic digestion; crude glycerol;oil cakes; biogas potential.

Introduction

Renewable energy sources and biofuels, including biodiesel, have been gaining increasing attention recently as a replacement for fossil fuels. However, their implementation in the general market depends on making these fuels more competitive. A convenient way to lower the costs of biofuels is to use the by-products as a potential source of energy, rather than treat them as waste (Viana et al., 2012). The organic by-products include; crude glycerol (g-phase), oil cakes/meals, and biodiesel washing water. Although these streams are often considered waste, they contain substantial amounts of biodegradable organic matter and may serve as promising substrates for anaerobic digestion (AD) and biogas production. In addition to biodiesel industry by-products, other liquid streams rich in biodegradable organics may arise from biomass pretreatment processes, such as hydrolysis streams rich in sugars or delignification liquors containing phenolic compounds, which may also represent promising substrates for anaerobic digestion. Crude glycerol typically contains 50–60% glycerol along with methanol, soaps, salts, and residual catalysts, while oil cakes are protein- and lipid-rich solid residues from oil extraction. Biodiesel wastewater contains glycerol, methanol, soaps, and residual fatty acids, resulting in high COD levels. Previous studies indicate (Plácido and Capareda, 2016) that these materials may exhibit high methane potential either as single substrates or as co-substrates with other organic wastes.The aim of this work is to experimentally evaluate biorefinery by-product streams with respect to their biogas production potential, both individually and in possible combinations, through laboratory-scale anaerobic digestion experiments. (Sampaio de Mello et al., 2024)

Materials and methods

Organic by-products originating from biorefinery production schemes will be collected and characterized in terms of physicochemical properties, including pH, total solids (TS), volatile solids (VS), chemical oxygen demand (COD), and elemental composition. A laboratory-scale anaerobic digestion setup will be established under mesophilic conditions (35 ± 1°C) (Bhatt and Tao, 2020). Batch biochemical methane potential (BMP) tests will be conducted using appropriate inoculum obtained from an operating anaerobic digester. Each substrate (e.g., crude glycerol, oil cake, washing water) will be tested separately to determine its specific methane yield (m^3 CH_4/kg VS or COD). Also, selected mixtures will be evaluated to investigate potential synergistic effects, improvement of C/N ratio, and process stability. Gas production will be monitored periodically, and methane concentration will be analyzed using gas chromatography. Operational parameters such as organic loading rate (OLR), inoculum-to-substrate ratio, volatile fatty acids (VFA), alkalinity, and ammonium concentration will be monitored to assess process stability and possible inhibition phenomena (Plácido and Capareda, 2016).

Results and discussion

Biorefinery byproducts can exhibit high specific methane potential due to their high content of readily biodegradable carbon. However, possible inhibition effects related to high salinity, phenols and methanol concentration or residual catalysts need to be thoroughly investigated. Byproducts rich in lipid and protein

content or sugars can produce substantial methane yields because, although ammonia accumulation and slower hydrolysis rates may affect digestion kinetics. Washing water is expected to show high biodegradability due to elevated COD levels, but its alkalinity and the presence of long-chain fatty acids may influence methanogenic activity. Co-digestion experiments are expected to improve overall process stability by optimizing the C/N ratio and diluting inhibitory compounds. Comparative analysis of methane yield, biodegradability percentage, and kinetic behavior will allow identification of the most promising substrate or substrate combination for energy recovery.

Conclusions

The valorization of biodiesel production by-products through anaerobic digestion represents a sustainable strategy for waste management and renewable energy production.

The experimental evaluation performed in this study focused on determining the specific methane potential of each by-product, the influence of substrate composition on process stability,

the feasibility of co-digestion strategies to enhance methane yield.

The results are expected to contribute to the development of integrated biodiesel–biogas systems, improving the overall sustainability and economic viability of biodiesel production.

Acknowledgements: The authors gratefully acknowledge financial support from the project “Support of research, educational and operational activities of the Department of Chemical Engineering”, University of Western Macedonia (Project No: 80978).

References

Bhatt, A.H., Tao, L., 2020. Economic Perspectives of Biogas Production via Anaerobic Digestion. Bioengineering 7, 74. https://doi.org/10.3390/bioengineering7030074

Fountoulakis, M.S., Petousi, I., Manios, T., 2010. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. Waste Manag., Anaerobic Digestion (AD) of Solid Waste 30, 1849–1853. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.04.011

Kolesárová, N., Hutňan, M., Bodík, I., Špalková, V., 2011. Utilization of Biodiesel By-Products for Biogas Production. BioMed Res. Int. 2011, 126798. https://doi.org/10.1155/2011/126798

Plácido, J., Capareda, S., 2016. Conversion of residues and by-products from the biodiesel industry into value-added products. Bioresour. Bioprocess. 3, 23. https://doi.org/10.1186/s40643-016-0100-1

Sampaio de Mello, B., Pozzi, A., Clara Gomes Rodrigues, B., Martins Costa, M.A., Sarti, A., 2024. Anaerobic digestion of crude glycerol from biodiesel production for biogas generation: Process optimization and pilot scale operation. Environ. Res. 244, 117938. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117938

Tomczak, W., Żak, S., Kujawska, A., Szwast, M., 2025. The Use of Crude Glycerol as a Co-Substrate for Anaerobic Digestion. Molecules 30, 3655. https://doi.org/10.3390/molecules30173655

Viana, M.B., Freitas, A.V., Leitão, R.C., Santaella, S.T., 2012. Biodegradability and methane production potential of glycerol generated by biodiesel industry. Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res. 66, 2217–2222. https://doi.org/10.2166/wst.2012.455

Biogas upgrading in a semi-pilot trickle bed reactor under mesophilic conditions

E. Tsilifonis[1], C. Pavlopoulos[1], K. Papadopoulou[1], A. Papathanasiou[1], D. Fotopoulos[1], A. Vlysidis[1] and G. Lyberatos[1,2]

[1] School of Chemical Engineering, National Technical University, Iroon Polytechneiou 9, Zografou 157 80, Athens, Greece

[2]Institute of Chemical Engineering Sciences (FORTH/ICE-HT), Stadiou Street, Platani, Patras, Greece.

Corresponding author email: anestisvlysidis@chemeng.ntua.gr

keywords: *Trickle Bed Reactor; Biogas; Biological Methanation; Mesophilic*

Introduction

The ongoing energy crises resulting from geopolitical dependence on fossil fuels, combined with climate crises due to increased greenhouse gas emissions, highlight the urgent need to reduce CO_2 emissions and transition toward a sustainable, circular energy model based on renewable energy sources. However, the continuous increase in renewable energy production presents various challenges, including flexible availability, secure energy supply, reliable energy storage, and distribution [1]. Power-to-Gas technologies have emerged as a promising solution for utilizing surplus renewable energy and facilitating the energy transition toward a renewable energy-based system. Among these technologies, Power-to-Methane enables the conversion of hydrogen produced via water electrolysis and CO_2 into methane through biological methanation [2]. In this process hydrogenotrophic methanogenic archaea is a flexible and efficient approach for upgrading raw biogas, leading to the production of high-quality bio-methane which allows its direct injection into the natural gas network, thus making use of existing infrastructure. Despite these advantages, biological methanation is primarily limited by the low solubility of hydrogen in water which led to significant gas-liquid mass transfer limitations [3]. Trickle bed Reactors (TBR) have attracted increasing interest due to their high surface-area per reactor volume increasing the phase boundary interface and mitigating those limitations [4]. Therefore, the present study investigates the performance of a semi-pilot TBR operating under mesophilic conditions for biological methanation.

Materials and methods

The study was conducted in a semi-pilot anaerobic Trickle Bed Reactor (TBR) with a packed bed volume of 51L. Two types of packing material were used, one with a high specific surface (955 m^2/m^3) HXF13KLL+ and volume 15L and one with a lower specific area (420 m^2/m^3) with volume 36L. The porosity was 0.658 and 0.918 respectively. The system was operated under mesophilic conditions (37°C) and atmospheric pressure for 61 days, using activated sludge from the Metamorphosis Wastewater Treatment Plant as the inoculum. The liquid medium was recirculated to the top of the reactor at an average rate of 10 L/h for 7 minutes, 2 times a day. A continuous gas mixture of H_2 and CO_2 was supplied to the reactor at a ratio slightly above the stoichiometric ratio of 4:1 while N_2 was added as an inert carrier gas to simulate biogas and assist in pressure stabilization during methanogenesis. Gas composition at the reactor outlet was monitored using gas chromatography (GC). During the final operational phase, a synthetic CH_4/CO_2 mixture (60:40) was used to validate the system's performance.

Results and discussion

Reactor performance was evaluated over four operational phases under different gas loads. As shown in Table 1, CH_4+N_2 concentration at the reactor outlet exceeded 93% during phases with higher gas residence time indicating efficient conversion of the gas reactants. The highest methane productivity was observed in phase 4, where the production rate reached 3.93 $m^3/m^3_{TBR}/d$, with an H_2 loading rate of 14.03

$m^3/m^3_{TBR}/d$ and a CH_4+N_2 concentration of 80.8% at the outlet. The lower methane concentration observed at higher gas loading can be attributed to the reducing gas-liquid contact time and the mass transfer limitations of H_2. Finally, maintaining high concentrations of ammonia nitrogen ($N\text{-}NH_3$ >2500 mg/L) through NH_4Cl addition was found to inhibit volatile fatty acid production, particularly acetic acid, partially limiting the acidification pathway without significantly affecting the growth of hydrogenotrophic methanogenic microorganisms.

Table 1. *Reactor performance during the four operation phases*

phase	Days	H_2 ($m^3/m^3_{TBR}/d$)	P_{CH4} ($m^3/m^3_{TBR}/d$)	CH_4+N_2%
1	0-7	6.04	1.58	94.8
2	7-35	8.59	2.29	95.0
3	35-50	10.94	2.98	93.3
4	50-61	14.03	3.93	80.8

Conclusions

This study shows the feasibility of upgrading biogas through biological methanation in a Trickle Bed Reactor system under mesophilic conditions. Maintaining high ammonia nitrogen concentrations ($N\text{-}NH_3$) had a key role in suppressing undesirable side reactions, particularly acetic acid formation by homoacetogenic microorganisms, thereby promoting the stable performance of the reactor. The system achieved high methane productivity and stable reactor performance while producing gas with high methane purity. The obtained methane concentrations indicate that the produced biomethane could be directly injected into the existing natural gas infrastructure that injection. In countries such as the Netherlands, where a CH_4 concentration of over 80% is required, this technology shows promising potential for practical implementation [5].

Acknowledgements: The research project “GREENUPGRADE: Valorization of green energy for enhancing the robustness and upgrading the performance of anaerobic digestion systems (61401400)” is implemented in the framework of H.F.R.I call “Basic Research Financing (Horizontal support of all Sciences)” under the National Recovery and Resilience Plan “Greece 2.0” funded by the European Union – NextGenerationEU (H.F.R.I. Project Number: 15522).

References

[1] Denholm, P., & Hand, M. (2011). Grid flexibility and storage required to achieve very high penetration of variable renewable electricity. Energy Policy, 39, 1817–1830.

[2] Rego de Vasconcelos, B., & Lavoie, J.-M. (2019). Recent advances in Power-to-X technology for the production of fuels and chemicals. Frontiers in Chemistry, 7, 392. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00392

[3] Thapa, A., et al. (2023). Ex-situ biomethanation for CO_2 valorization: State of the art, recent advances, challenges, and future perspectives. Biotechnology Advances, 67, 108218.

[4] Fenske, C. F., Strübing, D., & Koch, K. (2023). Biological methanation in trickle-bed reactors: A critical review. Bioresource Technology, 385, 129383.

[5] Tarannum, K. (2021). Biogas upgrading, economy and utilization: A review. Environmental Chemistry Letters, 19, 4137–4164.

Processing of Grape Pomace for Methane Production

S. Griva[1], N. Charisiou[2] and S.Gkaras[2]

[1,2]Department of Chemical Engineering, University of Western Makedonia, Kozani, Greece

Corresponding author email: grivastella@yahoo.gr

Keywords: grape pomace; anaerobic digestion; methane production; waste valorization; solid oxide fuel cells.

Introduction

The global pursuit of renewable and sustainable energy sources has intensified during the recent decades. It has become a part of the transition away from fossil fuels and towards carbon neutrality. At this point, biogas production through anaerobic di-gestion (AD) of agricultural and agro-industrial residues has been taken into consider-ation as a process, that is on the one hand effective and on the other hand, environ-mentally friendly. More analytically, biogas is mainly composed of methane (CH4) and carbon dioxide (CO2). It can be used directly for combined heat and power (CHP) gen-eration. Alternatively, it can be upgraded to biomethane. Thus, it offers a renewable substitute for natural gas [1,2]. In this framework, grape pomace, which is also known under the term “grape marc”, represents an abundant and at the same time underex-ploited lignocellulosic winemaking industry’s byproduct. It might be valorized through AD for methane’s production.Furthermore, in the Greece’s context, viticulture represents an essential agricul-tural activity. Therefore, the grape pomace’s annual production is substantial. Even more, it particularly happens in the cases of regions, like for instance Northern Greece and Macedonia [5]. In these regions the Xinomavro variety dominates.

The current study investigates the anaerobic digestion of grape pomace from the Xinomavro variety, under mesophilic conditions (35°C). This study’s aim is to evaluate its potential for methane generation. In that context, an experiment is conducted. It focuses on determining the influence of varying inoculum-to-substrate (I/S) ratios, substrate moisture levels, and pH stability on the rate and volume of methane produc-tion, in over a 10-day incubation period of time. Even more, it is mentioned that the experiments were conducted in batch reactors. This served the small-scale biogas gen-eration systems’ simulation. It also served the provision of a controlled environment for the sake of the performance evaluation.

Materials and methods

This study’s experimental procedure aimed the evaluation of the methane pro-duction potential of grape pomace, that is derived from the Xinomavro variety. The experiments had been conducted under mesophilic conditions (35 ± 1 °C). they had al-so been conducted using batch-type anaerobic digesters. This specific process was de-signed, in order to simulate small-scale anaerobic digestion (AD) systems for the val-orization of winery residues. Its focus was on the identification of optimal operational conditions for methane yield, in relation to the inoculum-to-substrate (I/S) ratio. Fur-ther focus was made on the influence of substrate composition and of pH, as well. More specifically the overall workflow included the followings: 1)Collection and homogenization of the grape pomace samples, 2) Inoculum collection from a biogas plant, 3)Mixing of substrates and inoculum at defined mass ratios, 4) Anaerobic incubation in sealed batch reactors and 5) Measurement of methane production at the 10th day.

Even more, it is clarified that experimental conditions were carefully controlled. This ensured the reproducibility and representativeness, at the same time. Also, the headspace was flushed with nitrogen gas (N2). This helped to remove re-sidual oxygen. It also helped the establishment of an anaerobic environment

before incubation. Then, the bottles were placed in a thermostatic incubator at 35 °C. It is about a mesophilic range for an overall duration of 10 days. Even more, intermittent manual agitation was applied. It helped us, on the one hand to ensure the homogeneity and on the other hand to prevent substrate stratification.

Finally, each experimental condition was tested in triplicate. This assessed re-peatability and minimized experimental error, as well.

Results and discussion

At first, it is mentioned that the inoculum-to-substrate (I/S) ratio emerged as the dominant operational parameter. This parameter influences methane production. All methane production results are presented as normalized yields. They are expressed as mL CH_4 g-1 volatile solids added (VSadded). It was calculated based on the volatile solids content of the grape pomace. The values that are reported correspond to mean meas-urements, that are obtained from triplicate reactors. The complete dataset is provided in Supplementary Table 1.

Table 1 presents the representative experimental mixtures. It also presents the corresponding normalized methane yields, that had been measured at Day 10 of the incubation. Also, it is mentioned that Table 1 includes selected inocu-lum-substrate-water combinations, that show the effect that the varying I/S ratios have on cumulative methane yield on Day10.

Table 1. Representative composition of experimental mixtures and methane production at different incubation times.

Inoculum (g)	Pomace (g)	Water (mL)	Cumulative CH_4 yield at Day 10 (mL CH_4 g^{-1} VSadded)
50	0	0	0.97
40	10	0	1.15
35	10	5	7.28
30	10	5	8.41
30	20	10	7.17
20	10	10	5.92
5	5	0	3.20

Conclusions

Concludingly, the present study shows that Xinomavro grape pomace might be utilized as a substrate for methane production. This might be possible under meso-philic anaerobic digestion conditions. It might also be achieved even in the absence of chemical or enzymatic pretreatment. The experimental results showed that cumula-tive methane yields, when the normalized to volatile solids had been added, are influ-enced by the inoculum-to-substrate (I/S) ratio.

Among the tested conditions, the highest cumulative methane yield was at an I/S ratio of 30 g inoculum to 10 g pomace. This shows the importance of sufficient inocu-lum, loading to support microbial activity. Even more, it is mentioned that lower inoc-ulum levels resulted in substantially reduced methane yields. This shows a limited mi-crobial capacity for effective substrate conversion.

References

1. Caponio G. R.; Minervini F.; Tamma G.; Gambacorta G.; De Angelis, M. Promising application of grape pomace and its agri-food valorization: source of bioactive molecules with beneficial effects. *Sustainability* **2023**, *15*, 9075.
2. Matias J. M.; Braga F.; Vilela A. Upcycling Wine Industry Waste: Dealcoholized Grape Pomace as a Platform for Bio-Based Material Innovation. *Applied Sciences* **2025**, *15*, 7215.
3. Koufos G. C.; Mavromatis T.; Koundouras S.; Jones G. V. Adaptive capacity of winegrape varieties cultivated in Greece to climate change: Current trends and future projections. *Oeno One* **2020**, *54*, 1201-1219.
4. Angelidaki I.; Mogensen A. S.; Ahring, B. K. Degradation of organic contaminants found in organic waste. *Biodegradation* **2000**, *11*, 377-383.
5. Ponsá S.; Ferrer I.; Vázquez F.; Font X. Optimization of the hydrolytic -acidogenic anaerobic digestion stage (55 C) of sewage sludge: Influence of pH and solid content. *Water research* **2008**, *42*, 3972-3980.
6. Palatsi J.; Viñas M.; Guivernau M.; Fernandez B.; Flotats X. Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: Main process limitations and microbial community interactions. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 2219 -2227.
7. González R.; Cabeza I. O.; Casallas-Ojeda M.; Gómez X. Biological hydrogen methanation with carbon dioxide utilization: methanation acting as mediator in the hydrogen economy. *Environments* **2023**, *10*, 82.

Processing of Grape Pomace for Methane Production

S. Griva[1], N. Charisiou[2] and S.Gkaras[2]

[1,2]Department of Chemical Engineering, University of Western Makedonia, Kozani, Greece

Corresponding author email: grivastella@yahoo.gr

Keywords: grape pomace; anaerobic digestion; methane production; waste valorization; solid oxide fuel cells.

Abstract

This paper investigates the anaerobic digestion of Xinomavro grape pomace, a major byproduct of winemaking in Northern Greece. The main purpose is the evaluation of its potential for methane production, under mesophilic conditions. Batch experiments had been conducted at 35 °C for ten days. The incubation period lasted 10-days. Vary-ing inoculum-to-substrate (I/S) ratios and water contents had also been used. Methane production was measured volumetrically, at the end of the incubation period. The re-sults were expressed as cumulative methane yields, normalized to the volatile solids added (mL CH_4 g^{-1} VSadded). The experimental results showed that the I/S ratio influ-enced methane yield. Also, it was observed that the highest cumulative methane yield was at an I/S ratio of 30 g inoculum to 10 g grape pomace. At the same time, lower in-oculum levels resulted in substantially reduced methane yields. The findings of this experiment show that Xinomavro grape pomace might be used as a substrate for me-thane production through mesophilic anaerobic digestion. This might happen in the absence of chemical or enzymatic pretreatment. Therefore, this paper offers baseline information on the potential of the methane production of this lignocellulosic winery byproduct. It also emphasizes on the importance of appropriate inoculum loading in order for the methane generation to be effective.

1. Introduction

The global pursuit of renewable and sustainable energy sources has intensified during the recent decades. It has become a part of the transition away from fossil fuels and towards carbon neutrality. At this point, biogas production through anaerobic di-gestion (AD) of agricultural and agro-industrial residues has been taken into consider-ation as a process, that is on the one hand effective and on the other hand, environ-mentally friendly. More analytically, biogas is mainly composed of methane (CH4) and carbon dioxide (CO2). It can be used directly for combined heat and power (CHP) gen-eration. Alternatively, it can be upgraded to biomethane. Thus, it offers a renewable substitute for natural gas [1,2]. In this framework, grape pomace, which is also known under the term “grape marc”, represents an abundant and at the same time underex-ploited lignocellulosic winemaking industry’s byproduct. It might be valorized through AD for methane’s production. Even more, it is mentioned that the wine industry generates large amounts of waste. Taking this into account, grape pomace accounts for approximately 20-30% of the overall grape mass, which is processed during vinification [3]. It is about a by-product, that consists of skins and seeds. It also consists of pulp residues and stems, that remain after pressing. These are typically disposed of in open fields. Alternatively, they are composted without treatment. At this point, it has to be mentioned that prac-tices like these, create environmental concerns. The reason is that the high organic load and the grape pomace’s polyphenolic content are able to cause soil and water toxicity [4].

Furthermore, in the Greece’s context, viticulture represents an essential agricul-tural activity. Therefore, the grape pomace’s annual production is substantial. Even more, it particularly happens in the cases of regions, like for instance Northern Greece and Macedonia [5]. In these regions the Xinomavro variety dominates. In addition, anaerobic digestion is a microbiological process. This process, more analytically,

converts organic matter into methane and CO2. More specifically, it hap-pens through the cooperative activity of different microbial communities, under oxy-gen-free conditions [6].

This process proceeds through four main stages. The first stage is hydrolysis. The second stage is acidogenesis. The third stage is acetogenesis, and the last one is meth-anogenesis (Ponsa et al., 2008). Even more, during hydrolysis, complex polymers are broken down into monomers by extracellular enzymes. Characteristic examples of these polymers are carbohydrates, lipids, and proteins. Subsequently, volatile fatty ac-ids and hydrogen are produced through acidogenic and acetogenic bacteria. These bacteria are converted to methane, by methanogenic archaea [7].

As for this process's efficiency, it depends on a range of physicochemical parame-ters. They, more specifically, include temperature, pH, substrate composition, organic loading rate, and the inoculum-to-substrate (I/S) ratio [8]. In any case, the maintenance of optimal balance among these specific factors is important and necessary, due to the fact that it leads to system stability. It also offers high methane yields.

Although there are studies, that have examined anaerobic digestion of agricultur-al residues, as the one that had been conducted by Kougias & Angelidaki [9], at the same time, the valorization of grape pomace is accompanies by some worth-mentioning challenges. One of these challenges is its lignocellulosic structure.

A further challenge is the high content of tannins and phenolics. Also, variable C/N ratio might inhibit microbial activity. This is able to reduce methane production. Additionally, pretreatment techniques, such as for example mechanical, thermal, or enzymatic, are also necessary. Their necessity lies on the fact that they are able to increase biodegradability. They might also accelerate hydrolysis. Even more, previous research, like the one of Guo et al. [10] and González et al. [11] has showed that sub-strate particle size reduction (i.e., grinding) and enzymatic supplementation are able to improve methane yields. They are able to do so by increasing substrate availability for hydrolytic enzymes.

Nonetheless, the operational parameters' optimization for the case of grape pom-ace, and especially for specific varieties like for instance Xinomavro, is still limited in the existing literature. Some indicative and recent efforts, as for example the one of Li et al. [12], have focused on the biogas upgrading's integration and technologies that might contribute to energy conversion, in order to increase the levels of the AD sys-tems' overall sustainability. For instance, solid oxide fuel cells (SOFCs) are able to use purified methane, that is derived from biogas, so as for electricity with high efficiency and low emissions, to be generated. It is about a combination, which represents an ad-vanced bioenergy pathway. This pathway is aligned with circular economy's princi-ples. The reason is that it converts winery waste in renewable energy. At the same time, it minimizes carbon footprints.

However, such systems' efficient implementation relies on the methane's consistent and optimized production from the substrate. It, therefore, needs detailed laboratory assessment of the digestion potential. It also needs further assessments for the influ-encing factors. The current study investigates the anaerobic digestion of grape pomace from the Xinomavro variety, under mesophilic conditions (35°C). This study's aim is to evaluate its potential for methane generation. In that context, an experiment is conducted. It focuses on determining the influence of varying inoculum-to-substrate (I/S) ratios, substrate moisture levels, and pH stability on the rate and volume of methane produc-tion, in over a 10-day incubation period of time. Even more, it is mentioned that the experiments were conducted in batch reactors. This served the small-scale biogas gen-eration systems' simulation. It also served the provision of a controlled environment for the sake of the performance evaluation. Therefore, this study contributes to the wider field of bioenergy and waste valori-zation. At first, it might offer empirical data on the potentials of the methane produc-tion of Xinomavro grape pomace. It is definitely, a regionally significant and at the same time, underexplored biomass source, in Greece. Even more, this study examines the physicochemical parameters, which influence the AD's efficiency in the realistic laboratory conditions. In addition, it creates a methodological

base for any relevant future studies, that might involve co-digestion with other agricultural wastes and enzymatic pretreatments, together with the integration of methane utilization in the context of the solid oxide fuel cells.

2. Materials and Methods

2.1 Experimental Design

This study's experimental procedure aimed the evaluation of the methane pro-duction potential of grape pomace, that is derived from the Xinomavro variety. The experiments had been conducted under mesophilic conditions (35 ± 1 °C). they had al-so been conducted using batch-type anaerobic digesters. This specific process was de-signed, in order to simulate small-scale anaerobic digestion (AD) systems for the valorization of winery residues. Its focus was on the identification of optimal operational conditions for methane yield, in relation to the inoculum-to-substrate (I/S) ratio. Fur-ther focus was made on the influence of substrate composition and of pH, as well.

More specifically the overall workflow included the followings:

(1) Collection and homogenization of the grape pomace samples;

(2) Inoculum collection from a biogas plant;

(3) Mixing of substrates and inoculum at defined mass ratios;

(4) Anaerobic incubation in sealed batch reactors; and

(5) Measurement of methane production at the 10th day.

Even more, it is clarified that experimental conditions were carefully controlled. This ensured the reproducibility and representativeness, at the same time.

2.2 Substrate Preparation

At first, it has to be mentioned that raw substrate consisted of grape pomace, in-cluding skins, seeds, stems, and residual pulp. They had been obtained immediately af-ter the vinification process of Xinomavro grapes, during the 2022 vintage. Even more, it is mentioned that the material was collected from a local winery in the region of Macedonia of Greece. Also, the pomace was air-dried. Therefore, exces-sive moisture had been reduced. Subsequently, it had been ground using a laboratory mill, so as to ensure uniform particle size. By doing so, homogenization prior to diges-tion was facilitated, too. Even more, the homogenized material was stored in airtight containers at ambient temperature. This was helpful for microbial degradation prevention before any use. Finally, the pH of the pomace was measured at 3.7. This means a naturally acidic character, due to residual tartaric and malic acids. It is about a value, that we consid-ered as critical for the interpretation of the microbial activity during the digestion process. At this point, it was taken into consideration that methanogenic archaea show optimal performance in a near-neutral pH range, between 6.5 and 7.5.

2.3 Inoculum Source and Properties

As for the inoculum, that had been used for the digestion trials, it was anaerobic sludge, that had been collected from an operational bioreactor treating livestock waste, at a biogas facility in Chalastra of Northern Greece. Also, it is mentioned that the inoc-ulum contained an active and well-adapted anaerobic microbial community. This pro-vided hydrolytic and methanogenic populations, at the same time.

Additionally, the sludge had a neutral pH of 7.7. Also, its total solids (TS) content had been consistent with standard biogas plant digestate values, that was approxi-mately 8 -10%. Its use had been chosen, in order to

ensure robust microbial activity. It was also chosen in order to simulate realistic co-digestion conditions, that existed be-tween agro-industrial residues and animal waste.

2.4 Reactor Setup and Operating Conditions

The anaerobic digestion was carried out in glass batch reactors. They are borosili-cate bottles, that have a working volume of 120 mL. At this point, it is mentioned that each reactor was tightly sealed with butyl rubber stoppers and aluminum crimp caps, too. This was necessary, in order to ensure the existence of anaerobic conditions. Also, the headspace was flushed with nitrogen gas (N2). This helped to remove re-sidual oxygen. It also helped the establishment of an anaerobic environment before incubation. Then, the bottles were placed in a thermostatic incubator at 35 °C. It is about a mesophilic range for an overall duration of 10 days. Even more, intermittent manual agitation was applied. It helped us, on the one hand to ensure the homogeneity and on the other hand to prevent substrate stratification.

In order to investigate the effect of substrate and inoculum ratios on methane yield, we tested various I/S ratios. This was succeeded by altering the quantities of grape pomace, inoculum, and water. Even more, the experimental design included combinations, ranging from low inoculum and high substrate load to high inoculum and low substrate load. In more analysis, they covered ratios from 5:5 g to 30:10 g (in-oculum:substrate). Additionally, it is mentioned that water addition, between 0 -15 mL, had been used, in order to maintain appropriate moisture and for the sake of mi-crobial diffusion.

Finally, each experimental condition was tested in triplicate. This assessed re-peatability and minimized experimental error, as well.

2.5 pH Measurement and Monitoring

As for the pH, it was monitored throughout the experimental period, by using a digital pH meter. The digital pH meter that we used, had a microprocessor calibration and high sensitivity, with accuracy ±0.01 pH units. Also, the measurements were taken initially (Day 0) and periodically, during the incubation. This ensured that the process remained in the tolerable range for the methanogenesis. No pH adjustment or chemical buffering was applied during the 10-day period of time. This had been decided, in or-der for us to allow the system to show its intrinsic stabilization capacity.

2.6 Measurement of Methane Production

Methane production was determined through volumetric measurement. More specifically, we used a calibrated column, that contained sodium hydroxide solution (NaOH). As for the gas sampling, it was performed at the 10th day of the incubation. Even more, it is justified that for the case of each reactor, the methane volume was recorded in milliliters per day (mL CH4 d-1). Then, the cumulative methane yield was calculated for each condition. This calculation was done by integrating the daily val-ues.

Even more, the volumetric column consisted of a sealed cylinder with a one-way valve at its base. It also consisted of a connected tube terminating in a needle. This en-ables precise gas injection from each reactor's headspace. Furthermore, the top of the cylinder was sealed. The only exception was a controlled vent, which was used for pe-riodic reading.

2.7 Data Analysis

Experimental data were analyzed through basic statistical methods, in order to evaluate trends and reproducibility. More analytically, for each I/S ratio, mean me-thane production values had been calculated from the three replicates. Then, standard deviations were determined to assess variability. The results were expressed as mean methane production rate (mL CH4 d-1). They were also expressed as cumulative volume per gram of volatile solids added (mL CH4 g-1 VSadded). We also performed a visual inspection of time-

series methane evolution. Therefore, we identified the peak production phase and we assessed whether methan-ogenesis stabilized in the 10-day timeframe that had been set. Although, no advanced statistical modeling had been implemented in this stage of the experiment. Then, in order to ensure experimental validity, we conducted blank tests with in-oculum only (no substrate) to account for baseline methane generation from endoge-nous microbial metabolism. The methane, that was produced in the blank reactors, was subtracted from the total yield, that had been measured in the experimental bottles. Thus, it isolated the net methane derived from grape pomace digestion. Finally, it is mentioned that all the equipment that we used, including the pH meter, analytical balance (precision ±0.0001g), and incubator, was calibrated before the experimenta-tion.

3. Results

At first, it is mentioned that the inoculum-to-substrate (I/S) ratio emerged as the dominant operational parameter. This parameter influences methane production. All methane production results are presented as normalized yields. They are expressed as mL CH_4 g-1 volatile solids added (VSadded). It was calculated based on the volatile solids content of the grape pomace. The values that are reported correspond to mean meas-urements, that are obtained from triplicate reactors. The complete dataset is provided in Supplementary Table S1.

Table 1 presents the representative experimental mixtures. It also presents the corresponding normalized methane yields, that had been measured at Day 10 of the incubation. Also, it is mentioned that Table 1 includes selected inocu-lum-substrate-water combinations, that show the effect that the varying I/S ratios have on cumulative methane yield on Day10.

Table 1. Representative composition of experimental mixtures and methane production at different incubation times.

Inoculum (g)	Pomace (g)	Water (mL)	Cumulative CH_4 yield at Day 10 (mL CH_4 g^{-1} VSadded)
50	0	0	0.97
40	10	0	1.15
35	10	5	7.28
30	10	5	8.41
30	20	10	7.17
20	10	10	5.92
5	5	0	3.20

In more analysis, among the tested conditions, the reactor operated at an I/S ratio of 30g inoculum to 10 g pomace, with the addition of 5 mL water, showed the highest methane yield. It was also expressed on a VSadded basis. In contrast, reactors operated at lower inoculum levels (≤20 g inoculum). This means that they consistently showed markedly reduced methane yields. It shows an insufficient microbial capacity for ef-fective substrate conversion, at least under these specific conditions. Also, increasing the substrate load beyond this ratio did not result in a propor-tional increase, in normalized methane yield. This means that microbial activity be-came constrained under the experimental conditions that were applied. It is about a trend, that shows that, in the tested range, methane production was governed by the availability of active inoculum. It means that it was not governed by substrate concen-tration, alone. Even more, the methane production's comparison among the experimental condi-tions showed that, for all examined I/S ratios, the majority of methane generation oc-curred during the incubation's first four days. At the same time, production rates de-clined substantially at later sampling points. This happened specifically, at the last day of the experiment, i.e. Day 10. It is about a pattern, that reflects readily degradable or-ganic fractions' rapid

initial conversion. This is followed by limited further methane generation, during the remaining period of the incubation.

In addition, a clear plateau in methane production was observed at Day 10. This was observed across most experimental conditions. It shows restricted additional sub-strate conversion under the applied batch digestion setup. It is about a behaviour, that was consistently observed irrespective of moderate variations in water addition. As for the moisture content, the variations in the added water (5-10 mL) did not lead to substantial differences, in normalized methane yields. This result means that moisture availability was not a limiting factor in the tested range of experimental conditions.

Figure 1. Evolution of methane production over the 10-day incubation period for representative I/S ratios.

Finally, Figure 1 presents the evolution of methane production over the 10-day incubation period. It is about the representative I/S ratios. At this point, a distinct pat-tern is observed. In its context, methane generation peaked between the 4th and 5th day. Then, it was followed by a significant decline. Even more, at optimal conditions, in which I/S was 30:10:5, the methane generation rate was approximately 3.6 mL CH4 per gram of substrate per day. This is about the first four days. After ten days, the cumula-tive methane yield exceeded 50 mL CH4 per reactor. At the same time, lower I/S ratios, which are the ones of 20:10:10 or 10:5:5, produced less than 20 mL CH4, cumulatively.

4. Discussion

The results of this study indicate that Xinomavro grape pomace might be utilized as a substrate for methane production. It might do so, under mesophilic anaerobic di-gestion conditions. This might happen even in the absence of chemical or enzymatic pretreatment. Although the observed methane yields were lower than those that had been typically reported for readily degradable organic substrates, the results show the ability of this lignocellulosic winery byproduct, to support methanogenic activity. At least, this ability exists when appropriate operating conditions are applied. These findings are in agreement with previous studies, that have highlighted the potential of winery residues for bioenergy production (Caponio et al. [3]; Kougias & Angelidaki [9]). Among the examined operational parameters, the inoculum-to-substrate (I/S) ra-tio was identified as the most critical factor. It is a factor that is influencing cumulative methane yield. The experimental condition, that corresponded to an I/S ratio of 30 g inoculum to 10 g pomace, presented the highest methane yield. This happened nor-malized to volatile solids added. It is about an observation, that suggests that an ade-quate inoculum loading is required. It is required in order

to ensure sufficient microbi-al activity for effective substrate conversion, under the batch digestion conditions.

Conversely, reactors that operated at lower inoculum levels, produced substan-tially lower methane yields. This shows a limited microbial capacity to process the or-ganic matter that had been contained in grape pomace. Increasing the substrate load beyond the identified optimal ratio, did not result in a proportional increase in me-thane yield, as well. This is a result that means that methane production became con-strained by microbial availability. It slao shows that it is not constrained by the sub-strate concentration alone. Similar trends have been reported in the literature. They have been particularly shown for acidic or phenol-rich substrates. In these cases, high-er inoculum proportions are required, in order to maintain process stability. They are also required in order to increase methane production (Angelidaki et al. [2]; Palatsi et al. [8]). Also, the comparison among experimental conditions further showed that mod-erate variations in water addition did not lead to substantial differences, in normalized methane yields. This shows that, in the investigated range, moisture availability was not a limiting factor for methane production. At least, this is concluded for the applied experimental setup. When compared with methane yields, that are reported for other unpretreated lignocellulosic agricultural residues, the observed methane yields from Xinomavro grape pomace are in the lower range of the values that are reported in the literature. This result is consistent with the complex structural composition of grape pomace. This, in fact, includes lignin-rich and phenolic fractions. These fractions are known to limit biodegradability and methane formation (Bitton [1]; Caponio et al. [3]).

At this point, several limitations of the present study should be acknowledged. The experimental investigation was limited to a single substrate type. Also, they were limited to a fixed incubation period. There is no monitoring of intermediate process parameters, like for instance volatile fatty acids, chemical oxygen demand, or pH evo-lution. As a result, the discussion is restricted to cumulative methane yields. It is not an detailed process kinetics or conversion efficiency. Therefore, future studies should focus on extending the digestion period. They are proposed to apply suitable pretreatment strategies (e.g., alkaline or enzymatic treat-ments). They are also proposed to incorporate additional physicochemical monitoring. Therefore, they will be able to better elucidate the mechanisms, that are governing methane production from grape pomace. Furthermore, the application of kinetic mod-eling and statistical analysis could offer even more deep information into the influence of the operational parameters on the performance of the methane production.

5. Conclusions

Concludingly, the present study shows that Xinomavro grape pomace might be utilized as a substrate for methane production. This might be possible under meso-philic anaerobic digestion conditions. It might also be achieved even in the absence of chemical or enzymatic pretreatment. The experimental results showed that cumula-tive methane yields, when the normalized to volatile solids had been added, are influ-enced by the inoculum-to-substrate (I/S) ratio. Among the tested conditions, the highest cumulative methane yield was at an I/S ratio of 30 g inoculum to 10 g pomace. This shows the importance of sufficient inocu-lum, loading to support microbial activity. Even more, it is mentioned that lower inoc-ulum levels resulted in substantially reduced methane yields. This shows a limited mi-crobial capacity for effective substrate conversion.

Appendix A

Table S1. Methane production (mL CH_4) at Day10 for all tested combinations of inoculum, pomace, and water under mesophilic conditions (35 °C, 10 days).

No.	Inoculum (g)	Pomace (g)	Cumulative CH_4 yield at Day 10 (mL CH_4 g^{-1} VSadded)

1	50	0	0.97
2	45	0	1.05
3	40	0	1.15
4	45	5	3.15
5	40	10	4.12
6	40	5	0.52
7	35	5	14.15
8	35	10	7.28
9	35	10	7.40
10	30	10	8.41
11	30	10	11.90
12	30	5	33.80
13	30	30	5.55
14	30	20	7.37
15	30	20	7.17
16	25	10	8.92
17	25	15	6.25
18	25	15	6.00
19	20	30	4.12
20	20	20	3.85
21	20	10	5.82
22	20	10	4.80
23	20	5	7.82
24	10	10	9.05
25	10	10	9.01
26	10	5	17.12
27	10	5	8.67
28	5	5	8.80
29	5	5	3.20

References

1. Bitton, G. Wastewater microbiology, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 2005.

2. Angelidaki, I.; Treu, L.; Tsapekos, P.; Luo, G.; Campanaro, S.; Wenzel, H.; Kougias, P. G. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. Biotechnology Advances 2018, 36, 452 -466.

3. Caponio G. R.; Minervini F.; Tamma G.; Gambacorta G.; De Angelis, M. Promising application of grape pomace and its agri-food valorization: source of bioactive molecules with beneficial effects. Sustainability 2023, 15, 9075.

4. Matias J. M.; Braga F.; Vilela A. Upcycling Wine Industry Waste: Dealcoholized Grape Pomace as a Platform for Bio-Based Material Innovation. Applied Sciences 2025, 15, 7215.

5. Koufos G. C.; Mavromatis T.; Koundouras S.; Jones G. V. Adaptive capacity of winegrape varieties cultivated in Greece to climate change: Current trends and future projections. Oeno One 2020, 54, 1201-1219.

6. Angelidaki I.; Mogensen A. S.; Ahring, B. K. Degradation of organic contaminants found in organic waste. Biodegradation 2000, 11, 377-383.

7. Ponsá S.; Ferrer I.; Vázquez F.; Font X. Optimization of the hydrolytic -acidogenic anaerobic digestion stage (55 C) of sewage sludge: Influence of pH and solid content. Water research 2008, 42, 3972-3980.

8. Palatsi J.; Viñas M.; Guivernau M.; Fernandez B.; Flotats X. Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: Main process limitations and microbial community interactions. Bioresource Technology 2011, 102, 2219 -2227.

9. Kougias P. G.; Angelidaki I. Biogas and its opportunities-A review. Frontiers of Environmental Science & Engineering 2018, 12, 14.

10. Guo Y.; Guo L.; Jin C.; Zhao Y.; Gao M.; Ji J.; Giesy J. P. Comparison of primary and secondary sludge carbon sources derived from hydrolysis or acidogenesis for nitrate reduction and denitrification kinetics: organics utilization and microbial com-munity shift. Environmental Research 2022, 212, 113403.

11. González R.; Cabeza I. O.; Casallas-Ojeda M.; Gómez X. Biological hydrogen methanation with carbon dioxide utilization: methanation acting as mediator in the hydrogen economy. Environments 2023, 10, 82.

12. Li J.; Cheng J.; Zhang Y.; Chen Z.; Nasr M.; Farghali M.; Osman A. I. Advancements in solid oxide fuel cell technology: bridging performance gaps for enhanced environmental sustainability. Advanced Energy and Sustainability Research 2024, 5, 2400132.

Hydrogen production in Microbial Electrolysis Cells using innovative cathodes based on perovskites

D. Moschoveli[1], I. Apostolopoulos[1], G. Bampos[1], P. Natsi[1], G. Lyberatos[2,3], G. Antonopoulou[4,*]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Caratheodory 1, GR 26504, Patras, Greece

[2] School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, GR 15780 Athens, Greece

[3]Institute of Chemical Engineering Sciences, 1 Stadiou st., Platani, GR 26504, Patras, Greece

[4]Department of Sustainable Agriculture, University of Patras, 2 Georgiou Seferi st., GR 30100, Agrinio, Greece

Corresponding author email: geogant@upatras.gr

Keywords: *perovskites, hydrogen, microbial electrolysis cells, non-noble metals, low-cost cathodes.*

Introduction

A Microbial Electrolysis Cell (MEC) is a bioelectrochemical reactor that exploits the metabolism and respiration of a specific group of microorganisms, known as exoelectrogens, for hydrogen production (Liu et al., 2015). MECs are similar to microbial fuel cells (MFCs), with the key difference that MECs employ a hermetically sealed cathode where hydrogen is produced and require the application of an external voltage of at least 0.11 V to overcome the thermodynamic barrier of the reaction. In practice, due to system overpotentials, a significantly higher voltage is typically required. Nevertheless, this value remains considerably lower than the 1.23 V required for conventional water electrolysis under standard conditions (Kim et al., 2018). The performance of MECs is influenced by several factors, including reactor design and electrode characteristics. In particular, the electrocatalytic properties of the anode and cathode materials play a crucial role in determining system efficiency.

To enhance the rate of oxygen reduction, high-cost Pt-based catalysts are commonly used in MEC cathodes. However, reducing the cost of MEC systems and facilitating their future market deployment requires minimizing Pt loading (<0.1 mg cm^{-2}) or developing alternative low-cost catalysts. In this context, the present study investigates, for the first time, the use of perovskite materials with low noble metal content as alternative electrocatalysts for the cathode of dual-chamber MECs, and compares their performance with that of a reference Pt-based electrode. Perovskites are low-cost mixed oxides with the general formula ABO_3, where the A-site is typically occupied by an alkali or alkaline earth metal cation and the B-site by a transition metal cation. Their catalytic properties can be finely tuned through compositional modifications. Partial substitution of cations at the A and/or B sites with foreign cations of different oxidation states or ionic radii may further enhance catalytic performance by increasing oxygen mobility and promoting synergistic effects between the metals (Safakas et al. 2019). The La/Sr ratio was systematically varied to investigate how A-site substitution influences the physicochemical properties and electrocatalytic activity of the $LaSrNiRhO_3$ perovskite cathodes, since changes in La and Sr content can alter lattice structure, oxygen mobility, and metal-oxygen interactions, and thus affect MEC hydrogen production performance. To investigate the influence of La and Sr composition in the $LaSrNiRhO_3$ perovskite system, a series of $La_xSr_{1-x}Ni_{0.95}Rh_{0.05}O_3$ (x= 0.9, 0.8, 0.7, 0.6) perovskite-type oxides were synthesized, physicochemically characterized, and evaluated as cathode electrodes in dual chamber MECs.

Materials and methods

Perovskites preparation and Cathodes preparation

The partially substituted $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{1-y}M_yO_3$ (M = Rh, Ru, Pt, Pd) perovskite-type oxides, where La_xSr_{1-x} and $Ni_{0.95}M_{0.05}$ denote the A- and B-sites, respectively, were prepared in powder form employing the *in situ* combustion synthesis method (Safakas et al., 2019). The metal precursor salts used were $Sr(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ and N_3O_9Rh.

Mechanical mixtures of these perovskite oxides with carbon black (CB, Vulcan XC72R), in a mass ratio equal to 3:1, were used to prepare $La_xSr_{1-x}Ni_{0.95}Rh_{0.05}O_3$ /CB electrocatalysts. These mixtures were suspended in isopropanol and triple-distilled water to be deposited on carbon fiber cloth (Carbon Cloth, CC) (3 cm × 3 cm) corresponding to a B-site metal loading equal to 0.5 $mg_{B\text{-}site\ met}$ cm^{-2}. Measurements were also performed with a commercial Pt reference cathode electrode (ETEK, 0.5 mg_{Pt} cm^{-2}). Table 1 shows the specific surface area values of the prepared perovskites.

Table 1. *Specific surface area of the perovskite material*

Perovskite	Composition	Surface Area ($m^2\ g^{-1}$)	
$L_{0.6}S_{0.4}N_{0.95}Rh_{0.05}$	$La_{0.6}Sr_{0.4}Ni_{0.95}Rh_{0.05}O_3$	7	MEC1
$L_{0.7}S_{0.3}N_{0.95}Rh_{0.05}$	$La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{0.95}Rh_{0.05}O_3$	11	MEC2
$L_{0.8}S_{0.2}N_{0.95}Rh_{0.05}$	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.95}Rh_{0.05}O_3$	6	MEC3
$L_{0.9}S_{0.1}N_{0.95}Rh_{0.05}$	$La_{0.9}Sr_{0.1}Ni_{0.95}Rh_{0.05}O_3$	7	MEC4

MFCs

Five identical H-type MEC devices (Apostolopoulos et al., 2021) were operated using four different cathode electrodes based on perovskite oxides (denoted as MFC1, MFC2, MFC3, and MFC4) and one Pt-based cathode electrode used as the reference (MFC5). All systems were tested for three successive cycles.

Results and discussion

In Table 2, the volumetric hydrogen production (Hydrogen, mL), the chemical oxygen demand (COD) removal efficiency (RE), the hydrogen yield ($Y_{H2,th}$), and the coulombic efficiency (CE) during the three cycles of operation of each MEC system are presented.

Table 2. *The main results of the MECs*

MEC	Cycle	Hydrogen, mL	COD RE	$Y_{H2,th}$ (%)	CE (%)
MEC1	1	24,6	95,0	17,4	18,5
	2	18,4	89,7	13,2	19,9
	3	6,7	88,9	4,6	13,8
MEC2	1	24,1	91,0	17,8	22,1
	2	20,1	94,8	13,6	20,8
	3	5,2	91,6	3,3	17,0
MEC3	1	18,3	94,9	12,9	12,3
	2	16,2	97,8	10,7	11,5
	3	5,2	89,5	3,4	6,2
MEC4	1	14,4	95,9	10,1	17,0
	2	13,5	94,8	9,2	15,3
	3	7,2	95,6	4,5	16,5
MEC5	1	24,4	95,2	17,2	25,2
	2	24,8	94,3	16,9	23,6
	3	11,4	91,6	7,4	16,6

Conclusions

MEC2 exhibited higher hydrogen production and yield across all operational cycles compared to the other MECs equipped with perovskite-based cathodes. Its hydrogen yield and CE, particularly during the first cycle of operation, were comparable to those obtained with the MEC using the reference Pt-based electrode. These findings are promising for MEC technology, as they demonstrate the potential to reduce electrode costs by replacing noble-metal catalysts with low-cost alternative materials.

References

Liu, H., Grot, S., Logan, B.E., 2005. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate, *Environ. Sci. Technol* , 39, 4317 –4320. https://doi.org/10.1021/es050244p

Kim, K.N., Lee, S.H., Kim, H., Park, Y.H., Su-Il, 2018. Improved microbial electrolysis cell hydrogen production by hybridization with a TiO_2 nanotube array photoanode, *Energies*, 11(11), 3184; https://doi.org/10.3390/en11113184

Safakas, A., Bampos, G., Bebelis, S. 2019. Oxygen reduction reaction on $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ perovskite/carbon black electrocatalysts in alkaline medium, *Appl. Catal. B* 244, 225-232; https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.015

Apostolopoulos, I., Bampos, G., Soto Beobide, A., Dailianis, S., Voyiatzis, G., Bebelis, S., Lyberatos, G., Antonopoulou, G., 2021. The effect of anode material on the performance of a hydrogen producing microbial electrolysis cell, operating with synthetic and real wastewaters. *Energies*, 14, 8375. https://doi.org/10.3390/en14248375.

Μετατροπή πρωτοβάθμιων μικροκοσκινισμένων βιοστερεών μέσω αεριοποίησης για παραγωγή αερίου σύνθεσης

Ε. Φαρμάκης [1], Π. Γκίκας [2]

[1]Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: pgikas@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *ενέργεια ; βιοστερεά; μικροκοσκίνηση; αεριοποίηση; syngas;*

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η αύξηση του πληθυσμού και η εντατικοποίηση της αστικοποίησης έχουν οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της παραγωγής υγρών αποβλήτων που απαιτούν επεξεργασία. Ως αποτέλεσμα, οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων δέχονται αυξανόμενη πίεση ως προς την αποδοτική διαχείριση των φορτίων αυτών. Οι συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας χαρακτηρίζονται από υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, γεγονός που αυξάνει το λειτουργικό κόστος των εγκαταστάσεων και συμβάλλει στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου μέσω των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Στο πλαίσιο αυτό, διερευνώνται καινοτόμες προσεγγίσεις που αποσκοπούν στη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης και στην προώθηση της κυκλικής οικονομίας, μέσω της αξιοποίησης των αποβλήτων ως ενεργειακών πόρων.

Στην παρούσα εργασία προτείνετε η δυνατότητα αξιοποίησης των βιοστερεών από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ως πολύτιμη ενεργειακή πηγή μέσω της αεριοποίησης, συμβάλλοντας τόσο στη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης όσο και στην προώθηση της κυκλικής οικονομίας

Υλικά και Μέθοδοι

Η κατανάλωση ενέργειας στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων αποτελεί σημαντικό ζήτημα και διερευνώνται καινοτόμες προσεγγίσεις για την επίτευξη ενεργειακά ουδέτερης λειτουργίας. Για τον σκοπό αυτό, εγκαταστάθηκε μία πιλοτική μονάδα βιομηχανικής κλίμακας στην ΕΕΛ Ρεθύμνου, η οποία συνδυάζει μικροκοσκίνηση, ξήρανση και αεριοποίηση με τη χρήση κινητήρα εσωτερικής καύσης (ICE). Το σύστημα έχει σχεδιαστεί για την απομάκρυνση των βιοστερεών πριν από τη δεξαμενή αερισμού, μειώνοντας έτσι την ενεργειακή απαίτηση της διεργασίας, ενώ παράλληλα τα συλλεγόμενα στερεά αξιοποιούνται ως καύσιμη ύλη για την παραγωγή συνθετικού αερίου (syngas).

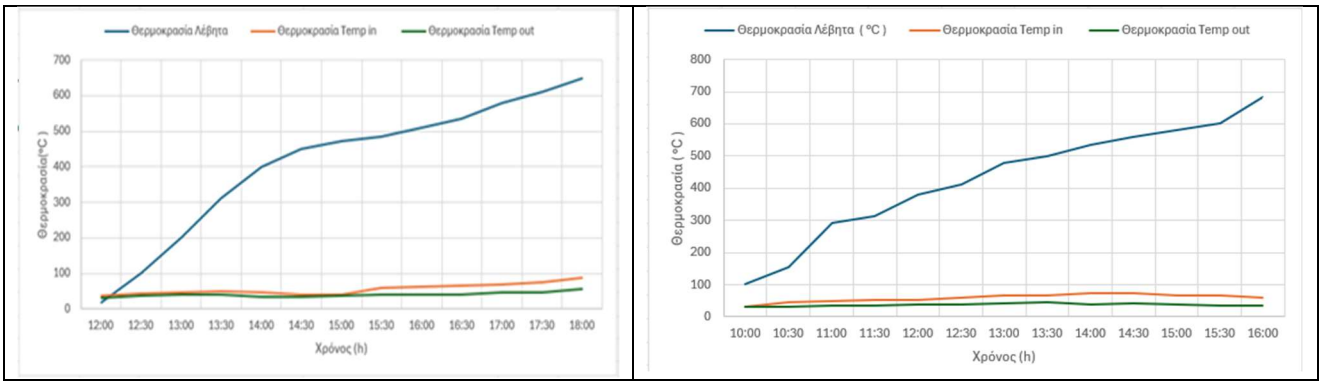
Τα αποξηραμένα βιοστερεά, με περιεκτικότητα υγρασίας 10–15%, μορφοποιούνται σε μπρικέτες και τροφοδοτούνται σε αντιδραστήρα αεριοποίησης καθοδικής ροής (downdraft), ο οποίος περιλαμβάνει τις ζώνες ξήρανσης, πυρόλυσης, καύσης, αναγωγής και απομάκρυνσης τέφρας. Το παραγόμενο συνθετικό αέριο αποτελείται κυρίως από CO, H_2 και CH_4, ενώ περιέχει και προσμίξεις, όπως σωματίδια, πίσσα, θείο και χλώριο, οι οποίες απομακρύνονται μέσω κυκλώνα και συστήματος καθαρισμού αερίου. Το καθαρισμένο syngas οδηγείται στη συνέχεια σε κινητήρα εσωτερικής καύσης για την παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας.

Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με βαλβίδες αντεπιστροφής και μηχανισμούς ασφαλείας, ώστε να διασφαλίζεται η ομαλή και ασφαλής λειτουργία του.

Αποτελέσματα και συζήτηση

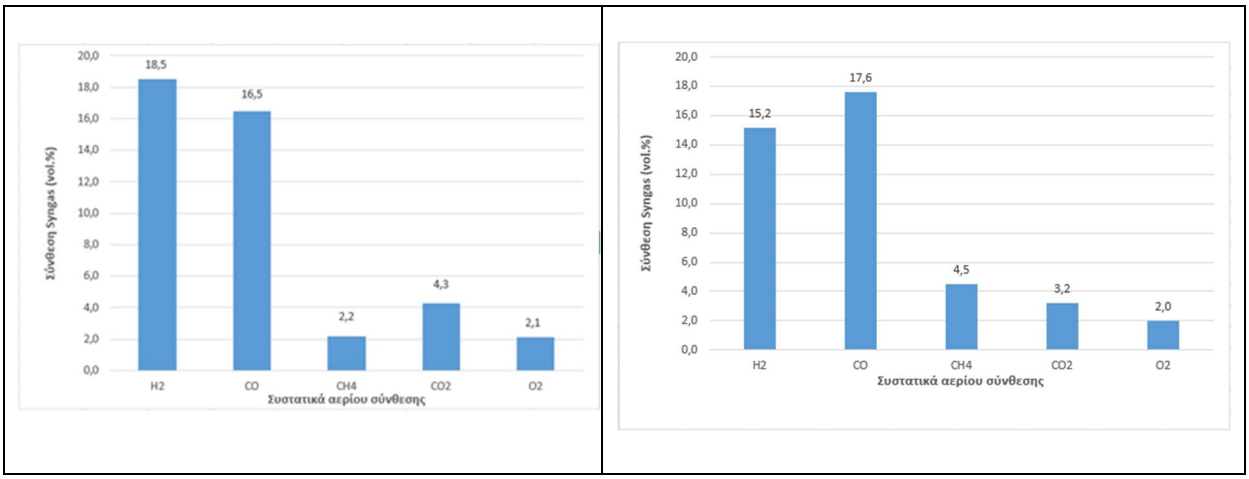
Μελετήθηκαν και εξετάστηκαν αρχικά η θερμοκρασία καθοριστικός παράγοντας στην διεργασία της αεριοποίησης. Η θερμοκρασία λειτουργίας του αεριοποιητή κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 500°C και 800°C, εύρος που θεωρείται κατάλληλο για την αποδοτική διεξαγωγή της διεργασίας αεριοποίησης όπως προκύπτει και από τα διαγράμματα. Η διατήρηση της θερμοκρασίας άνω των 500 °C είναι καθοριστική για την αποτελεσματική αεριοποίηση και την παραγωγή syngas με χαμηλή περιεκτικότητα σε πίσσα (tar),

διευκολύνοντας τη χρήση του σε κινητήρες εσωτερικής καύσης. Παράλληλα οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας ευνοούν την παραγωγή αερίου πλούσιο σε CO και H_2, αυξάνοντας τη θερμογόνο δύναμη και την συνολική ενεργειακή απόδοση.



Σχήμα 1.Διάγραμμα εξέλιξη της θερμοκρασίας λέβητα, εισόδου και εξόδου συναρτήσει του χρόνου

Στη συνέχεια, αναλύθηκαν οι συγκεντρώσεις των βασικών συστατικών του καθαρισμένου παραγόμενου αερίου σύνθεσης (syngas), και συγκεκριμένα των CO_2, CH_4, CO, H_2 και O_2. Οι μέσες συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν σε 5,9%, 3,4%, 17,7%, 15,6% και 2% αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν την παραγωγή αερίου πλούσιου σε CO και H_2, γεγονός που επιβεβαιώνει την αποτελεσματική μετατροπή του άνθρακα και τη δημιουργία syngas υψηλής θερμογόνου αξίας, κατάλληλου για ενεργειακή αξιοποίηση.



Σχήμα 2

Συμπεράσματα

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων ανέδειξε τη σύσταση και την ποιότητα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης (syngas), το οποίο αποτελείται κυρίως από CO_2, CO, CH_4, H_2 και O_2. Οι μέσες συγκεντρώσεις των επιμέρους συστατικών προσδιορίστηκαν σε 5,9%, 17,7%, 3,4%, 15,6% και 2% αντίστοιχα.

Τα κύρια εύφλεκτα συστατικά, δηλαδή το μονοξείδιο του άνθρακα (17,7%,) και το υδρογόνο, (15,6%), συμβάλλουν σημαντικά στη θερμογόνο αξία του αερίου, καθιστώντας το κατάλληλο για εφαρμογές παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Παράλληλα, η χαμηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα υποδηλώνει υψηλή ποιότητα παραγόμενου αερίου, με περιορισμένη παρουσία αδρανών συστατικών.

Επιπλέον, οι θερμοκρασίες λειτουργίας, οι οποίες ξεπέρασαν τους 500 °C, κρίνονται κατάλληλες για την αποτελεσματική διεξαγωγή της διεργασίας της αεριοποίησης.

Αναφορές

Gikas, P. (2014). Electrical energy production from biosolids: A comparative study between anaerobic digestion and ultra-high-temperature gasification. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *35*(17), 2140–2146. https://doi.org/10.1080/09593330.2014.895049.

Manali, A., Pothoulaki, A., & Gikas, P. (2024). The state of the art in biosolids gasification. *Journal of Environmental Management*, *364*, 121385. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2024.121385

Δυνατότητες ενεργειακής αξιοποίησης γεωργικών παραπροϊόντων στην Ελλάδα

Δ. Λαβούτα*, Φ.Ζαννίκος

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών,

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ)

(*lavoutadespoina@mail.ntua.gr)

Περίληψη

Η παρούσα εργασία εξετάζει τις δυνατότητες αξιοποίησης στην ελληνική αγορά, επιλεγμένων γεωργικών παραπροϊόντων όπως ελαιοπυρήνες, κέλυφος καρπών όπως το φυστίκι τύπου Αιγίνης και στερεά απορρίμματα από επιχειρήσεις όπως τα υπολείμματα κατεργασίας και παραγωγής καφέ. Στόχος της μελέτης είναι η αξιολόγηση της καταλληλόλητας των υλικών αυτών ως εναλλακτικών στερεών βιοκαυσίμων και η ανάδειξη της δυνατότητάς τους να συμβάλουν στη βιώσιμη ενεργειακή αξιοποίηση στερεών απορριμμάτων μέσω τυποποίησης και πιστοποίησης.

Στην Ελλάδα, ο αγροτικός τομέας παράγει σημαντικές ποσότητες γεωργικών παραπροϊόντων, τα οποία συχνά παραμένουν μερικώς ή πλήρως αναξιοποίητα. Παράλληλα, σημαντικά ενεργειακά προϊόντα όπως τα υπολείμματα καφέ που προκύπτουν από οικιακή και επαγγελματική κατανάλωση παραμένουν σχεδόν στο σύνολο τους ανεκμετάλλευτα παρά την δυναμική τους επιβαρύνοντας αντί να αξιοποιούνται.

Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, η αξιοποίηση κάθε μορφής γεωργικών παραπροϊόντων και οργανικών υπολειμμάτων ως βιοκαυσίμων μπορεί να αναβαθμίσει υλικά χαμηλής αξίας σε σημαντικούς ενεργειακούς πόρους, προσφέροντας ταυτόχρονα οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Η αξιοποίηση των απορριμμάτων αυτών αφενός μειώνει τη συσσώρευση οργανικών υπολειμμάτων, και αφετέρου ενισχύει τη βιωσιμότητα των ενεργειακών συστημάτων μέσω της δημιουργίας περιφερειακών ενεργειακών πόρων.

Η παρούσα εργασία διερευνά το ενεργειακό περιεχόμενο γεωργικών παραπροϊόντων με ελληνικό ενδιαφέρον. Πραγματοποιήθηκε δειγματοληπτικός έλεγχος και σειρά εργαστηριακών δοκιμών και αναλύσεων μεταξύ των οποίων θερμιδομετρικές αναλύσεις, στοιχειακή ανάλυση, τέφρα και πτητικά ώστε να αξιολογηθεί η καταλληλόλητα ως εναλλακτικά στερεά βιοκαύσιμα.

Οι μετρήσεις της κατώτερης θερμογόνου δύναμης (Net Calorific Value) κυμάνθηκαν από 17 MJ/kg έως 22 MJ/kg, τιμές που κρίνονται ανταγωνιστικές σε σχέση με τα εμπορικά πέλλετς. Παράλληλα, η περιεκτικότητα σε τέφρα των εξεταζόμενων υλικών κυμάνθηκε από 0,19 wt.% έως 2,91 wt.%, χαμηλότερη ή συγκρίσιμη με εκείνη των εμπορικών πέλλετς, που κυμάνθηκαν από 2,61 wt.% έως 7,91 wt.%.

Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν ότι αγροτικά παραπροϊόντα μπορούν να αξιοποιηθούν ως πρώτες ύλες για την παραγωγή και τυποποίηση στερεών βιοκαυσίμων προσφέροντας αξιόπιστες, βιώσιμες και τεχνικά αποδεκτές εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Επιπλέον, η συμβολή αυτών των προϊόντων στο ενεργειακό ισοζύγιο μπορεί να συμβάλει στην κάλυψη μέρους των ενεργειακών αναγκών, ιδιαίτερα σε τοπικό επίπεδο, να μειώσει το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των συστημάτων καύσης, να ενισχύσει την κυκλική οικονομία και, ταυτόχρονα, να ενδυναμώσει τη συμμετοχή της Ελλάδας σε μηχανισμούς εμπορίας δικαιωμάτων άνθρακα (carbon trading), δεδομένου ότι η χρήση βιομάζας θεωρείται κλιματικά ουδέτερη.

Valorisation of Agricultural Residues for Bioenergy Production in Greece

D. Lavouta*, F. Zannikos, Y. Zannikou

Laboratory of Fuel and Lubricant Technology, School of Chemical Engineering,

National Technical University of Athens (NTUA)

(*lavoutadespoina@mail.ntua.gr)

Abstract

The present study examines the potential utilization in the Greek market of selected agricultural by-products such as olive pomace, nut shells such as Aegina-type pistachio shells, and solid waste from businesses such as residues from coffee processing and production. The aim of the study is to evaluate the suitability of these materials as alternative solid biofuels and to highlight their potential contribution to the sustainable energy utilization of solid waste through standardization and certification.

In Greece, the agricultural sector produces significant quantities of agricultural by-products, many of which remain partially or entirely unexploited. At the same time, important energy resources such as coffee residues generated from domestic and professional consumption remain almost entirely unused despite their potential, thereby contributing to waste accumulation instead of being utilized.

Within the framework of the circular economy, the exploitation of agricultural by-products and organic residues as biofuels can upgrade low-value materials into valuable energy resources while simultaneously providing economic and environmental benefits. The utilization of these residues reduces the accumulation of organic waste while also enhancing the sustainability of energy systems through the development of regional energy resources.

This study investigates the energy content of agricultural by-products of Greek interest. Sampling was conducted, followed by a series of laboratory tests and analyses, including calorimetric analyses, elemental analysis, ash content determination, and volatile matter analysis, in order to evaluate their suitability as alternative solid biofuels.

Measurements of the Net Calorific Value (NCV) ranged from 17 to 22 MJ/kg, values considered competitive compared to commercial pellets. In addition, the ash content of the examined materials ranged from 0.19 wt.% to 2.91 wt.%, which is lower than or comparable to that of commercial pellets, whose ash content ranged from 2.61 wt.% to 7.91 wt.%.

The results confirmed that agricultural by-products can be utilized as feedstocks for the production and standardization of solid biofuels, offering reliable, sustainable, and technically viable alternative energy sources. Furthermore, the contribution of these materials to the energy balance can help cover part of energy demand, particularly at the local level, reduce the environmental footprint of combustion systems, strengthen the circular economy, and enhance Greece's participation in carbon trading mechanisms, given that biomass use is considered climate neutral.

Παραγωγή Λιπαρών Οξέων στην Υδροθερμική Ανθρακοποίηση Υπερυψηλής Πίεσης

Δ. Λιακος[1] και Σ. Βακάλης[1*]

[1] Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου 157 72,Αθήνα, Ελλάδα

[*]*Corresponding author email:* svakalis@chemeng.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *υδροθερμική ανθρακοποίηση; ιλύς λυμάτων; VFAs; FAMEs; υπερυψηλή πίεση*

Εισαγωγή

Η ιλύς λυμάτων αποτελεί ένα σύνθετο απόβλητο υψηλής υγρασίας, πλούσιο σε οργανική ύλη, λιπίδια, ανόργανα συστατικά και μικρορύπους, του οποίου η διαχείριση συνιστά σημαντική περιβαλλοντική και τεχνοοικονομική πρόκληση. Οι συμβατικές μέθοδοι (ταφή, καύση, γεωργική διάθεση) περιορίζονται από αυστηρούς κανονισμούς και ζητήματα εκπομπών, καθιστώντας αναγκαία την ανάπτυξη βιώσιμων τεχνολογιών αξιοποίησης. Η υδροθερμική ανθρακοποίηση (Hydrothermal Carbonization, HTC) αποτελεί μία ελκυστική θερμοχημική διεργασία μετατροπής υγρής βιομάζας σε υδροκάρβουνο (hydrochar), υδατική φάση και αέρια προϊόντα, μέσω αντιδράσεων υδρόλυσης, αφυδάτωσης και αποκαρβοξυλίωσης σε θερμοκρασίες 180–250 °C. Παραδοσιακά, η HTC έχει μελετηθεί κυρίως ως διεργασία παραγωγής στερεού καυσίμου, ωστόσο πρόσφατες μελέτες αναδεικνύουν τη σημασία της υγρής φάσης λόγω των προϊόντων υψηλής αξίας, όπως τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και τα παράγωγα λιπιδίων. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη λειτουργία της HTC υπό συνθήκες υπερυψηλής πίεσης (>250 bar), οι οποίες ενισχύουν τη διαλυτοποίηση της οργανικής ύλης, επιταχύνουν την κινητική των αντιδράσεων και ευνοούν τη σταθεροποίηση ενδιάμεσων προϊόντων. Στόχος είναι η διερεύνηση της παραγωγής VFAs και λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας (μέσω FAMEs) και η αξιολόγηση της HTC ως πολυπαραγωγικής διεργασίας βιοδιύλισης.

Υλικά και Μέθοδοι

Τα πειράματα υδροθερμικής ανθρακοποίησης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ιλύ, σε αντιδραστήρα υδροθερμικής επεξεργασίας υπερυψηλής πίεσης (1 L), ενώ παράλληλα η πειραματική προσέγγιση περιλαμβάνει πλήρως αυτοματοποιημένη διάταξη συνεχούς λειτουργίας με αντλία υπερυψηλής πίεσης, προθερμαντήρα, αντιδραστήρα, εναλλάκτη θερμότητας, βαλβίδα ρύθμισης πίεσης, διαχωριστή φάσεων και μονάδα απόσταξης. Η υδροθερμική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, 200, 220 και 240 °C, υπό σταθερή πίεση περίπου 250 bar, η οποία υπερβαίνει σημαντικά την πίεση κορεσμού του νερού, διασφαλίζοντας συνθήκες έντονης συμπίεσης του υδατικού μέσου. Ο χρόνος παραμονής διατηρήθηκε σταθερός στις 4 ώρες, ώστε να επιτραπεί η πλήρης εξέλιξη των αντιδράσεων υδρόλυσης, αφυδάτωσης και αποκαρβοξυλίωσης. Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 20 g ιλύος, ενώ μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας πραγματοποιήθηκε ψύξη του αντιδραστήρα και διαχωρισμός της στερεής και της υγρής φάσης. Η υγρή φάση υποβλήθηκε σε εκτενή φυσικοχημικό χαρακτηρισμό. Το pH μετρήθηκε με πεχάμετρο Consort C932, ενώ το χημικό απαιτούμενο οξυγόνο (COD) προσδιορίστηκε με τη μέθοδο διχρωμικού καλίου μετά από πέψη σε αντιδραστήρα Hach στους 150 °C για 2 ώρες και ανάλυση με φασματοφωτόμετρο Hach DR/1900. Ο προσδιορισμός των ολικών φαινολικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικά με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu μετά από κατάλληλη αραίωση. Για τον προσδιορισμό των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), τα δείγματα υποβλήθηκαν σε φυγοκέντρηση και διήθηση, ακολούθησε προσθήκη ισοπροπανόλης και επεξεργασία εκχύλισης υπερήχων υγρού-υγρού, και στη συνέχεια απομάκρυνση του οργανικού διαλύτη μέσω απόσταξης. Το τελικό διήθημα αναλύθηκε με αέρια χρωματογραφία (GC-BID, Shimadzu Nexis 2030) χρησιμοποιώντας στήλη HP-FFAP, με

απόδοση ανάκτησης περίπου 59.6% βάσει προτύπου CRM46975 (Supelco). Για τον προσδιορισμό των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAMEs), εφαρμόστηκε διαδικασία μετεστεροποίησης σε αλκαλικό και όξινο περιβάλλον με χρήση μεθανολικού διαλύματος KOH και HCl, ακολουθούμενη από εκχύλιση με εξάνιο και απομάκρυνση της υγρασίας με άνυδρο θειικό νάτριο. Τα FAMEs ποσοτικοποιήθηκαν επίσης με GC-BID, χρησιμοποιώντας στήλη MEGA-10 και κατάλληλο θερμοκρασιακό πρόγραμμα.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η υδροθερμική ανθρακοποίηση ιλύος υπό συνθήκες υπερυψηλής πίεσης οδηγεί σε έντονο εμπλουτισμό της υγρής φάσης σε πτητικά λιπαρά οξέα και μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, υποδηλώνοντας σημαντική αναβάθμιση του υγρού προϊόντος. Το μυρμηκικό οξύ αναδείχθηκε ως το κυρίαρχο VFA σε όλες τις συνθήκες, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από περίπου 429 έως 440 mg/g ιλύος, γεγονός που υποδηλώνει εκτεταμένη θερμοχημική αποδόμηση των οξυγονούχων οργανικών ενώσεων υπό συνθήκες υψηλής πίεσης. Το οξικό οξύ παρουσίασε σαφή αύξηση με τη θερμοκρασία, από περίπου 109 mg/g στους 200 °C σε 166 mg/g στους 220 °C και έως 192 mg/g στους 240 °C, υποδεικνύοντας ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει δευτερογενείς αντιδράσεις cracking και αναδιάταξης που οδηγούν στον σχηματισμό οξικών ενώσεων. Αντίθετα, το προπιονικό οξύ εμφάνισε ηπιότερη μεταβολή, με τιμές στην περιοχή 130–160 mg/g, γεγονός που υποδηλώνει την ταυτόχρονη ύπαρξη πολλαπλών αντιδραστικών μηχανισμών. Παράλληλα, η υγρή φάση παρουσίασε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις FAMEs, με ευρύ φάσμα ενώσεων από C4 έως C24. Οι μεσαίας και μακράς αλυσίδας ενώσεις κυριάρχησαν, με χαρακτηριστικές συγκεντρώσεις μεθυλοπαλμιτικού (650 mg/L), μεθυλοστεατικού (έως 1400 mg/L) και μεθυλοελαϊκού (έως 1354 mg/L), ενώ ιδιαίτερα υψηλές τιμές καταγράφηκαν για το μεθυλολινελαϊκό (έως 3000 mg/L) και το μεθυλολινολενικό (829 mg/L) . Επιπλέον, ανιχνεύθηκαν ενώσεις πολύ μακράς αλυσίδας όπως τα παράγωγα εικοσαπενταενοϊκού και δοκοσαεξαενοϊκού οξέος σε συγκεντρώσεις της τάξης των 258–664 mg/L. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι ιδιαίτερα υψηλές για διεργασίες HTC και προσεγγίζουν ή υπερβαίνουν τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για υδροθερμική υγροποίηση, γεγονός που καταδεικνύει σαφή αναβάθμιση της υγρής φάσης. Ο συνδυασμός υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας φαίνεται να ενισχύει την αποπολυμεριστική αποδόμηση της οργανικής ύλης, την διάσπαση λιπιδίων και τη σταθεροποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων, ενώ η in-situ μετεστεροποίηση συμβάλλει στον σχηματισμό FAMEs. Συνολικά, τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι η HTC υπό συνθήκες υπερυψηλής πίεσης δεν αποτελεί αποκλειστικά διεργασία παραγωγής στερεού καυσίμου, αλλά μια ολοκληρωμένη διεργασία μετατροπής που παράγει ένα υγρό ρεύμα υψηλής χημικής πολυπλοκότητας και ενεργειακής αξίας. Η ταυτόχρονη παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων VFAs και FAMEs αναδεικνύει τη δυνατότητα της διεργασίας να λειτουργήσει ως πλατφόρμα βιοδιύλισης, ενισχύοντας τη βιώσιμη αξιοποίηση της ιλύος στο πλαίσιο της κυκλικής βιοοικονομίας.

Συμπεράσματα

Η υδροθερμική ανθρακοποίηση υπό συνθήκες υπερυψηλής πίεσης οδηγεί σε σημαντική αναβάθμιση του υδατικού προϊόντος της επεξεργασίας ιλύος λυμάτων, επιτρέποντας την ταυτόχρονη παραγωγή υψηλών συγκεντρώσεων πτητικών λιπαρών οξέων και μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας. Οι παρατηρούμενες κατανομές προϊόντων υποδεικνύουν ενισχυμένο αποπολυμερισμό, διαλυτοποίηση και σταθεροποίηση της οργανικής ύλης υπό συνθήκες αυξημένης πίεσης. Με την παραγωγή μιας υγρής φάσης συγκρίσιμης ως προς τη σύσταση και τον πλούτο με εκείνη που προκύπτει από την υδροθερμική υγροποίηση, ενώ λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η διεργασία γεφυρώνει αποτελεσματικά το χάσμα μεταξύ της συμβατικής υδροθερμικής ανθρακοποίησης και της υγροποίησης. Τα ευρήματα αυτά καταδεικνύουν ότι η HTC υπό ενισχυμένες συνθήκες πίεσης θα πρέπει να θεωρείται μια ευέλικτη οδός μετατροπής για την ολοκληρωμένη αξιοποίηση της ιλύος λυμάτων, συνδυάζοντας την παραγωγή στερεού καυσίμου με τη δημιουργία υγρών ενδιάμεσων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, κατάλληλων για περαιτέρω αναβάθμιση στο πλαίσιο της κυκλικής βιοοικονομίας.

Ευχαριστίες: The research was funded by the project BioFairNet, which has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation program under Grant Agreement No 101181568.

Αναφορές

Lachos-Perez, D., Torres-Mayanga, P. C., Abaide, E. R., Zabot, G. L., & De Castilhos, F. (2022). Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. Bioresource Technology, 343, 126084.

Maniscalco, M. P., Volpe, M., & Messineo, A. (2020). Hydrothermal carbonization as a valuable tool for energy and environmental applications: A review. Energies, 13(16), 4098.

Tasca, A. L., Puccini, M., Gori, R., Corsi, I., Galletti, A. M. R., & Vitolo, S. (2019). Hydrothermal carbonization of sewage sludge: A critical analysis of process severity, hydrochar properties and environmental implications. Waste Management, 93, 1-13.

Hydrothermal Liquefaction of Nannochloropsis sp. for Biocrude Production: Process Performance and Product Characterization

D. C. Liakos[1], M. A. Pilitzidis[2] and S. Bezergianni[1]

[1]Centre for Research & Technology Hellas (CERTH), Chemical Process & Energy Resources Institute (CPERI), Thessaloniki, 6km Charilaou-Thermi, 57001, Greece

[2]Department of Mineral Resources Engineering, School of Engineering, University of Western Macedonia, Koila - Kozani, 50100, Greece

Corresponding author email: dliakos@certh.gr

keywords: *Hydrothermal liquefaction; Nannochloropsis; microalgae; biocrude; thermochemical conversion.*

Introduction

Microalgae have emerged as promising renewable feedstocks for sustainable fuel production due to their high productivity, rapid growth rates and ability to be processed without energy-intensive drying. Among the available thermochemical conversion pathways, hydrothermal liquefaction (HTL) is particularly attractive because it enables the direct conversion of wet biomass into energy-dense biocrude under subcritical water conditions. Microalgal species with high lipid content are especially suitable for HTL since lipids can be efficiently converted into oil-phase products. Within the framework of the Horizon Europe project FUELGAE, HTL is being investigated as a key technology for converting microalgal biomass into renewable fuel intermediates. Nannochloropsis sp., an oleaginous microalga characterized by favorable biochemical composition, represents a promising feedstock for thermochemical processing. In this context, the present study investigates the HTL conversion of Nannochloropsis sp. in order to evaluate product yields, carbon distribution among phases and the physicochemical characteristics of the produced biocrude.

Materials and methods

HTL experiments were carried out in a stirred high-pressure batch reactor under subcritical water conditions. The reactions were conducted at temperatures between 300 and 360 °C with residence times ranging from 15 to 60 min, enabling the investigation of process severity on product formation. A defined solid-to-liquid ratio was used to ensure consistent slurry preparation and heat transfer during the reaction. After completion of each experiment, the reaction mixture was separated into four main product fractions: biocrude, aqueous phase, gas and solid residue (biochar). Product yields were quantified on a dry biomass basis. The produced biocrude was further characterized using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) to identify the main molecular compounds, while elemental analysis and thermogravimetric analysis (TGA) were applied to evaluate heteroatom content and volatility distribution. Gas products were analyzed to determine their composition and to assess the dominant reaction pathways during liquefaction.

Results and discussion

The hydrothermal liquefaction experiments performed with Nannochloropsis sp. demonstrate the potential of this microalga for the production of energy-dense biocrude. However, it should be noted that the study is currently ongoing and only preliminary results are available at this stage. Initial experiments indicate that the distribution of products is strongly influenced by reaction severity, particularly temperature. Increasing temperature promotes biomass depolymerization and enhances the conversion of organic matter into oil-phase and gaseous products, while reducing the formation of solid residues. Preliminary observations suggest that the produced biocrude is characterized by high carbon content and elevated heating value, reflecting the efficient conversion of lipid-rich biomass components. Molecular characterization of the oil

phase through GC–MS analysis indicates that the biocrude is mainly composed of fatty acids and long-chain lipid-derived compounds, which originate from the decomposition of triglycerides naturally present in Nannochloropsis. In addition, smaller quantities of nitrogen-containing species were detected, reflecting the contribution of protein-derived compounds during HTL. Gas analysis suggests that CO_2 is the dominant gaseous product, consistent with decarboxylation reactions occurring during biomass conversion. Although these findings are still preliminary, they provide useful insight into the conversion behavior of Nannochloropsis sp. under hydrothermal conditions. The ongoing experimental work aims to further evaluate the influence of operating parameters on product distribution and to establish a comprehensive understanding of the relationship between process severity and biocrude composition.

Conclusions

This study explores the hydrothermal liquefaction of Nannochloropsis sp. as a promising route for the conversion of lipid-rich microalgal biomass into energy-dense biocrude. The experimental observations indicate that HTL enables effective transformation of the biomass into intermediated biofuel products primarily composed of lipid-derived compounds. Reaction severity appears to play a significant role in determining product distribution and carbon partitioning among the different phases. The produced biocrude exhibits favorable physicochemical characteristics, including high carbon content and the predominance of long-chain compounds derived from microalgal lipids. These findings highlight the suitability of Nannochloropsis sp. as a feedstock for thermochemical conversion and contribute to the understanding of microalgae conversion pathways under hydrothermal conditions.

Acknowledgements: This work has been developed in the frame of the FUELGAE research project, funded by the European Union's Horizon Europe research and innovation program under Grant Agreement number 101122151.

Βιολογική αναβάθμιση βιοαερίου με χρήση πράσινου υδρογόνου σε συστήματα αναερόβιας χώνευσης

Α. Βλυσίδης[1], Δ. Θεοδόση-Παλιμέρη[1], Γ. Κανέλλος[1], Α. Τρεμούλη[1], Χ Παυλόπουλος[1], Κ. Παπαδοπούλου[1], Ο. Φράγκος[1], Γ. Λυμπεράτος[1,2]

[1] Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου, 157 80, Αθήνα, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ITE/IEXMH), Σταδίου, Πλατάνι, Πάτρα, Ελλάδα

Corresponding author email: anestisvlysidis@chemeng.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *Trickle Bed Reactor; Αναβάθμιση βιοαερίου; Πράσινο υδρογόνο; Μεθανοποίηση; Ηλεκτροζύμωση*

Εισαγωγή

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία ευρέως εφαρμοζόμενη βιοτεχνολογική διεργασία για την αξιοποίηση οργανικών αποβλήτων και βιομάζας με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου, το οποίο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η περαιτέρω αναβάθμιση του βιοαερίου και η αύξηση της ενεργειακής του αξίας μπορούν να επιτευχθούν μέσω της αξιοποίησης πράσινου υδρογόνου, το οποίο παράγεται με ηλεκτρόλυση νερού χρησιμοποιώντας πλεονάζουσα ηλεκτρική ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές, όπως φωτοβολταϊκά και ανεμογεννήτριες. Μέσω της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης, το υδρογόνο αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα οδηγώντας στον σχηματισμό επιπλέον μεθανίου και ταυτόχρονα στην αποθήκευση ενέργειας υπό μορφή χημικών δεσμών.

Στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου GREENUPGRADE, διερευνώνται διαφορετικές τεχνολογικές προσεγγίσεις για τη βιολογική αναβάθμιση του βιοαερίου. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η διεργασία της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης, καθώς και η επίδραση της εφαρμογής εξωτερικού ηλεκτρικού δυναμικού στην αναερόβια χώνευση μέσω της τεχνολογίας της ηλεκτροζύμωσης (electrofermentation), τόσο ως προς την επεξεργασία αποβλήτων όσο και ως προς την ποσοτική και ποιοτική βελτίωση του παραγόμενου βιοαερίου.

Στο πλαίσιο του έργου κατασκευάστηκε και βελτιστοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας trickle-bed (TBR), στον οποίο τροφοδοτούνται υδρογόνο και βιοαέριο. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε διάταξη ex-situ αναβάθμισης, επεξεργαζόμενος την εκροή ενός αναερόβιου αντιδραστήρα τύπου up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) και οδηγώντας στη μετατροπή του CO_2 σε μεθάνιο. Παράλληλα, κατασκευάστηκε και βελτιστοποιήθηκε ένας δεύτερος αντιδραστήρας UASB, στον οποίο το υδρογόνο εισάγεται με τη μορφή μικροφυσαλίδων, με στόχο την ενίσχυση της μεταφοράς μάζας από την αέρια στην υγρή φάση και την επίτευξη in-situ αναβάθμισης του παραγόμενου βιοαερίου.

Επιπλέον, στο πλαίσιο του έργου διερευνάται η αναδυόμενη τεχνολογία της ηλεκτροζύμωσης, η οποία παρουσιάζει σημαντικές προοπτικές για τη βελτίωση της απόδοσης της αναερόβιας χώνευσης. Όλα τα συστήματα αξιολογούνται ως προς την απόδοση επεξεργασίας των αποβλήτων, τον ρυθμό παραγωγής βιοαερίου και τη σύσταση του παραγόμενου αερίου.

Ευχαριστίες: Το ερευνητικό Έργο με τίτλο GREEUPGRADE υλοποιείται στο πλαίσιο της δράσης του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. «Χρηματοδότηση της Βασικής Έρευνας (Οριζόντια υποστήριξη όλων των Επιστημών)» του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU (Αριθμός Έργου ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ 15522).

Evaluation of biological biogas upgrading under mesophilic conditions

A. Spyridonidis[1], C. Karyofyllidou[1], V. Diamantis[2], I. Kosmadakis[1], C. Elmasides[1], A. Eftaxias[1] and K. Stamatelatou[1*]

[1]Department of Environmental Engineering, Democritus University of Thrace, Xanthi, Greece

[2]Department of Mechanical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

**Corresponding author email: astamat@env.duth.gr*

keywords: *biomethane; hydrogenoptrophic methanogenesis; trickling bed reactor; bubble reactor; hybrid renewable energy system.*

Introduction

The upgrading of biogas to biomethane through the incorporation of renewable hydrogen has attracted increasing interest as a pathway toward sustainable energy systems. Biogas typically contains 50–70% methane (CH_4) and 30–50% carbon dioxide (CO_2). Removing or converting the CO_2 to CH_4 increases the calorific value of biogas (biomethane). The conversion of CO_2 to CH_4 requires the participation of hydrogen (H_2) and can be accomplished biologically via hydrogenotrophic methanogenesis. When H_2 is produced via water electrolysis powered by renewable electricity, this process links the power and gas sectors through Power-to-Gas (P2G) technologies. In this way, surplus renewable energy can be stored in the form of biomethane, a fuel fully compatible with existing natural gas infrastructure and capable of contributing to the decarbonization of multiple sectors.

Most studies on biological methanation have focused on thermophilic conditions due to their faster microbial kinetics. However, thermophilic operation may present challenges related to energy demand and process stability. Mesophilic conditions could offer advantages in terms of operational robustness, lower energy requirements, and easier integration with conventional mesophilic anaerobic digestion systems. Despite these potential benefits, biological upgrading under mesophilic conditions remains comparatively less explored, particularly regarding reactor configurations designed to overcome the low solubility of hydrogen in water, which limits gas–liquid mass transfer.

In this context, the present work investigates biological biogas upgrading under mesophilic conditions through three complementary approaches. The study examines the performance of trickle bed reactors (TBR) and bentonite-amended bubble reactors (BR) for ex-situ biomethanation. Additionally, TBR has been integrated into a broader system combining anaerobic digestion, renewable hydrogen production via electrolysis, and a hybrid renewable energy system.

Materials and methods

A series of laboratory and pilot-scale experiments were conducted to investigate biological biogas upgrading under mesophilic conditions using different reactor configurations and an integrated renewable energy system. All experiments were performed at temperatures typical of mesophilic anaerobic digestion (37–39 °C). Initially, a hydrogenotrophic methanogenic consortium was enriched from digestate obtained from full-scale anaerobic digesters treating agricultural residues. Successive dilution cycles were applied during long-term operation to increase the relative abundance of hydrogenotrophic microorganisms.

Ex-situ biomethanation was then investigated using several bubble reactors (BR) and trickle bed reactors (TBR). A 2 L BR and two TBR configurations packed with polyethylene rings or sintered glass carriers were operated with synthetic biogas mixtures containing H_2, CO_2 and CH_4. Gas was introduced through diffusers while liquid media or digestate were recirculated to enhance gas–liquid mass transfer. The reactors were

operated under different gas retention times. The TBRs were inoculated with the enriched consortium, but in another series of experiments, they were inoculated with anaerobic digestate. Digestate was periodically supplied as nutrient medium, while operational parameters such as gas retention time, recirculation rate, nutrient addition, and slight overpressure were investigated. In a separate set of experiments, a modified BR containing bentonite-enriched digestate was tested to increase liquid density and gas–liquid contact time, thereby improving hydrogen transfer and methane formation.

Finally, the reactor-scale studies were complemented by a pilot-scale integrated system coupling renewable hydrogen production with biological biogas upgrading. The system included photovoltaic panels, lithium-ion battery storage, an electrolyzer, hydrogen storage tanks, a 50 L anaerobic digester producing biogas, and a 50 L TBR for ex-situ biomethanation. The digester was fed with dairy manure and carbohydrate-rich wastewater and operated at a hydraulic retention time of approximately 80 days. Hydrogen generated from the electrolyzer was supplied to the TBR to adjust the desired ratio of CH4:CO2:H2.

Results and discussion

A hydrogenotrophic consortium was successfully enriched from anaerobic digestate under mesophilic conditions through successive dilution cycles. The culture was dominated by *Methanobrevibacter* spp. (≈97.9% of the archaeal population) and efficiently converted biogas to biomethane, achieving 95.5 ± 1.2% CH_4 over a pH range of 6.8–8.2. The presence of homoacetogens (Sporomusa sp.) and acetate oxidizers (*Proteiniphilum* sp.) maintained stable acetate concentrations, indicating balanced microbial interactions.

The enriched inoculum showed strong attachment tendencies, favoring packed-bed reactor configurations. The best performance was obtained in a trickle bed reactor packed with sintered glass balls, which produced biomethane with 93.1 ± 0.4% CH_4 at a GRT of 4 h, corresponding to approximately 96% of the theoretical maximum methane content. Stable operation was maintained even at shorter GRTs, with performance mainly limited by gas–liquid mass transfer rather than metabolic instability.

Parallel TBRs inoculated directly with digestate without prior enrichment also demonstrated stable operation. In these reactors, *Methanobacterium* dominated (>90%). Methane concentrations above 96% were achieved at GRTs below 2.2 h, while optimized nutrient supply and mild pressurization (0.1 bar) enabled methane purities up to 97.7% at GRTs as low as 1 h.

In a bentonite-enhanced bubble reactor, biomethanation efficiency improved significantly. The system achieved a maximum methane production rate of 2.17 ± 0.06 L CH_4 L^{-1} d^{-1} at a GRT of 1.49 h, producing biomethane with 96.3% CH_4, outperforming many conventional thermophilic BR systems.

Finally, the pilot-scale integrated system coupling photovoltaic-powered electrolysis, anaerobic digestion, and TBR upgrading demonstrated long-term stability. The methane content of the gas increased from 45–55% in raw biogas to up to 99% after upgrading, reaching a GRT of 2 h, highlighting the potential of integrating renewable hydrogen with biological methanation for Power-to-Gas applications.

Conclusions

Mesophilic biomethanation proved highly efficient, achieving methane contents of up to 93–97% in ex-situ reactors. Reactor design strongly influenced performance, with TBRs and bentonite-enhanced bubble reactors improving gas–liquid mass transfer and methane production. Stable upgrading was achieved even at low GRTs (<2 h) with optimized nutrient supply, recirculation, and mild pressurization. Integration with renewable H_2 systems increased methane content from approximately 50% in raw biogas to up to 99% after upgrading, demonstrating strong potential for Power-to-Gas applications.

Acknowledgements: The research project was supported by the Hellenic Foundation for Research and Innovation (H.F.R.I.) under the HFRI PhD Fellowship grant (Fellowship Number: 1585“) and the 2nd Call for H.F.R.I. Research Projects to support Faculty Members & Researchers” (Project Number: 3209).

References

Spyridonidis, A., Vasiliadou, I. A., Stathopoulou, P., Tsiamis, A., Tsiamis, G., & Stamatelatou, K. (2023). Enrichment of microbial consortium with hydrogenotrophic methanogens for biological biogas upgrade to biomethane in a bubble reactor under mesophilic conditions. Sustainability, 15(21), 15247.

Spyridonidis, A., & Stamatelatou, K. (2024). Comparative Study of Mesophilic Biomethane Production in Ex Situ Trickling Bed and Bubble Reactors. Fermentation, 10(11), 554.

Spyridonidis, A., & Stamatelatou, K. (2026). Enhancing Hydrogenotrophic Methanation in a Bentonite-Amended Bubble Reactor under Mesophilic Conditions. *Energies* (under revision).

Karyofyllidou C., Spyridonidis A., Diamantis V., Galiatsatos I., Tsiamis G., Stathopoulou P., Kosmadakis I., Eftaxias A., Stamatelatou K. (2026). Mesophilic Trickle-Bed Reactors for Enhanced Ex Situ Biogas Upgrading at Short Gas Retention Times: Process Performance and Microbial Insights (2026) Fermentation, 12 (2), art. no. 69.

Διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων

Μελέτη και βελτιστοποίηση βιοαποκατάστασης ρυπασμένου χώματος σε βιοαντιδραστήρες στερεάς-υγρής φάσης

Μ. Λούκα[1], Δ. Θεοδόση-Παλιμέρη[1], Α. Βλυσίδης[1]

[1] Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου, 157 80, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: anestisvlysidis@chemeng.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *βιοαποκατάσταση; πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες; βιοαντιδραστήρες στερεάς-υγρής φάσης; αυτόχθονες μικροοργανισμοί; Κεντρικός Σύνθετος Σχεδιασμός*

Introduction

Η ρύπανση εδαφών από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα με σημαντικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και τη δημόσια υγεία. Μεταξύ των διαθέσιμων τεχνολογιών αποκατάστασης, η βιοεξυγίανση αποτελεί μία οικονομική και περιβαλλοντικά φιλική προσέγγιση. Στην παρούσα μελέτη διερευνάται η ex situ βιοαποκατάσταση ρυπασμένου εδάφους από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, με χρήση αυτόχθονων μικροοργανισμών που απομονώθηκαν από το ίδιο το έδαφος, σε βιοαντιδραστήρες ρευστοστερεής φάσης ενεργού όγκου 500 mL, υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης και ελεγχόμενης θερμοκρασίας.

Υλικά και Μέθοδοι

Για τη δημιουργία τυποποιημένου μικροβιακού εμβολίου πραγματοποιήθηκε απομόνωση της αυτόχθονης μικροβιακής κοινότητας από το ρυπασμένο έδαφος και στη συνέχεια εφαρμόστηκαν διαδοχικοί εμπλουτισμοί με χρήση diesel ως μοναδικής πηγής άνθρακα. Στη συνέχεια, το τυποποιημένο μικροβιακό εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που σχεδιάστηκαν μέσω Κεντρικού Σύνθετου Σχεδιασμού Πειραμάτων (Κ.Σ.Σ.), με στόχο την ποσοτικοποίηση της επίδρασης των βασικών λειτουργικών παραμέτρων και τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία, ο λόγος στερεού/υγρού (S/L) και η ποσότητα του εμβολίου, οι οποίοι διερευνήθηκαν σε εύρη λειτουργίας 5–20% w/v για το S/L, 0,8–9,2% για το inoculum ratio και 25–40 °C για τη θερμοκρασία, ενώ αποκρίσεις αποτέλεσαν η απομάκρυνση των Συνολικών Πετρελαϊκών Υδρογονανθράκων (TPH) και η μικροβιακή ανάπτυξη (CFU). Η παρακολούθηση της διεργασίας περιλάμβανε επιπλέον αναλύσεις ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), ολικού αζώτου (TP) και ανόργανου φωσφόρου (IP) για την αξιολόγηση της μικροβιακής δραστηριότητας και της διαθεσιμότητας θρεπτικών συστατικών.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης TPH ανήλθε σε 76% υπό συνθήκες S/L = 5%, inoculum ratio = 7,5% και θερμοκρασία 28 °C, ενώ χαμηλότερα ποσοστά (~30–35%) παρατηρήθηκαν σε υψηλό S/L και χαμηλή ποσότητα εμβολίου, υποδηλώνοντας περιορισμούς μεταφοράς μάζας. Η ανάλυση μέσω Response Surface Methodology (RSM) ανέδειξε τον λόγο στερεού προς υγρό (S/L ratio) ως τον σημαντικότερο παράγοντα για την απομάκρυνση του TPH, ενώ η ποσότητα του εμβολίου εμφάνισε θετική αλλά οριακή επίδραση. Όσον αφορά τη δεύτερη απόκριση, η συγκέντρωση των μικροοργανισμών επηρεάστηκε σημαντικά και από τους τρεις παράγοντες. Το βέλτιστο λειτουργικό σημείο για την απομάκρυνση TPH προσδιορίστηκε σε S/L = 5%, inoculum ratio = 9,2% και θερμοκρασία 30,9 °C. Υπό αυτές τις συνθήκες, η εφαρμογή αερισμού βελτίωσε την απόδοση της διεργασίας.

Συμπεράσματα

Συνολικά, τα αποτελέσματα αναδεικνύουν τη βιοαποδόμηση ως μια αποτελεσματική και ρυθμίσιμη στρατηγική αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών, τονίζοντας την αποδοτικότητα της δράσης των αυτόχθονων μικροοργανισμών. Η χρήση Κεντρικού Σύνθετου Σχεδιασμού παρέχει μια αξιόπιστη βάση για μελλοντική κλιμάκωση της διεργασίας.

Αναφορές

Koshlaf, E. and Ball, A.S., 2017. Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments. AIMS Microbiology, 3(1), pp.25–49. https://doi.org/10.3934/microbiol.2017.1.25

Relationships between ultrafine particles and black carbon at a coastal Mediterranean site in Crete

S.E. Chatoutsidou, M. Lazaridis

School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, 73100, Greece

Corresponding author email: mlazaridis@tuc.gr

ABSTRACT

Black carbon and ultrafine particle concentrations were measured simultaneously at the Akrotiri monitoring station which is located at Chania, Crete. Black carbon concentrations were monitored for the first time at the study site, and the present dataset comprises the first to report black carbon concentrations and variations in early 2026. Timeseries analysis has shown notable temporal variations in both cases with a significant number of spikes denoting the impact from local sources. Black carbon concentrations ranged between 24.0 ng/m^3 and 4,368.4 ng/m^3 whilst ultrafine particle concentrations ranged between 235.9 #/cm^{-3} and 11,206.3 #/cm^{-3}. Analysis of diurnal variations indicated increased levels of black carbon and ultrafine particles twice during the day. One in early morning and a second one during late evening. The former was linked with morning rush hours whilst the second with residential heating emissions with the latter dominating over traffic emissions. Hourly concentrations during late evening preserved a two-to-three-fold increase in both cases. Besides, a steady increase in background levels lasting for a few weeks has highlighted the impact of regional contributions. Strong correlation (>0.96) between black carbon and ultrafine particles evidenced common contributions, highlighting the significant partition of black carbon to atmospheric particles.

Keywords: ultrafine particles, black carbon, suburban, coastal.

2. INTRODUCTION

Atmospheric particles are key players in air quality and climate impacts. They are directly emitted by various sources or formed in the atmosphere therefore are characterized by significant variations in their chemical composition, size distribution and ambient concentrations. They participate in complex interactions and contribute majorly to local air pollution or regional atmospheric processes. They interact directly with solar radiation thus alter the energy budget of the planet. Particles scatter incoming solar radiation therefore have a cooling effect, however, some of them and depending on their properties (notably black carbon particles) absorb solar radiation causing a warming effect. They may also serve as cloud condensation nuclei and ice nuclei therefore indirectly affect Earth's climate via cloud formation.

Ultrafine particles (UFP), those with size lower than 100 nm, are emitted directly in the atmosphere by combustion (e.g. industry, traffic, biomass burning, wildfires) or formed secondarily by gas-to-particle conversion processes (nucleation). Black carbon (BC) are soot particles that are formed by the incomplete combustion of organic matter and they are a major component of fine particles (<2.5 μm). Besides their impact on air quality and climate, ultrafine and black carbon particles penetrate deep into human lungs and cause a number of adverse health effects (lung cancer, neurological disorders, cardiopulmonary, respiratory diseases). Monitoring ultrafine and black carbon concentrations is critical for understanding climate changes and evaluating the impact on air quality and human health.

3. MATERIALS AND METHODS

Online measurements of particle number concentrations and black carbon were performed at Akrotiri station. The station corresponds to a coastal suburban site (35◦31'48.0" N24◦04'12.0" E) located within the Technical University of Crete (Triantafyllaki et al. 2025) with the shortest distance from the sea being at 2

km in the northwest direction. The area surrounding the campus is characterized by farms and residential areas, whilst the closest urban center is the city of Chania 5 km southwest from the station. Medium traffic characterizes the area in the proximity of the station with increased vehicle activity primarily during early morning rush hours.

Black carbon concentrations were measured with an Aethalometer AE36s (Aerosol Magee Scientific) for the first time at the study site since December 2025. The instrument uses a flow rate of 5 lpm with a sampling time of 1 min. The particle number size distribution was measured with an SMPS 3938 (Scanning Mobility Particle Sizer, TSI) in the size range 14.07 - 736.5 nm and in 111 discrete size channels with a sampling time of 5 min. Particles below 100 nm, i.e ultrafine particles, were evaluated in this work. Measured concentrations for both pollutants correspond to early 2026.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Black carbon concentrations

Black carbon concentrations preserved notable temporal variations with lower hourly concentration being at 24.0 ng/m^3 and higher at 4,368.4 ng/m^3 during the study period (January – April 2026). Evaluating the timeseries for this period (Figure 1) reveals also a significant number of spikes. These short-term peaks are primarily linked with the impact of local sources that elevate temporarily ambient levels. At the same time, a steady increase of background concentrations observed at the beginning of March is associated with regional impacts. BC concentrations for the first three weeks of March 2026 were above 200 ng/m^3 when the rest of the examined period concentrations were frequently below 200 ng/m^3. A similar trend is also observed in April. This observation evidences that besides local sources other regional contributions can elevate BC concentrations that have longer effects in ambient levels. Monthly average concentrations were 455.4 ng/m^3, 337.2 ng/m^3, 656.6 ng/m^3, 504.3 ng/m^3 for January, February, March and April respectively.

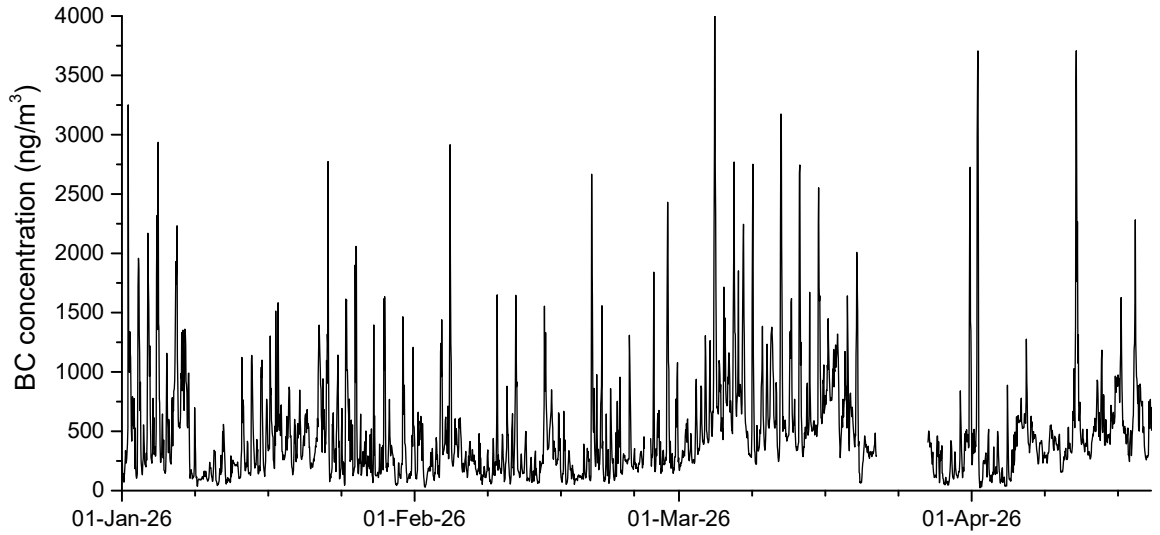


Figure 1. *Average hourly concentration of black carbon particles at Akrotiri monitoring station between January to April 2026.*

Diurnal variations of BC concentrations show distinct characteristics with increased concentrations on specific hours. Specifically, concentrations are increased in early morning (7 – 10 am) and then again later in the evening (6 pm and later). The former is directly related with morning rush hours and the influence of traffic emissions on BC levels. On the other hand, the evening increase is associated with biomass burning and emissions from residential heating in the study area. It is characteristically seen that the effect takes

place on January, February and March and not in April. As typical winter months expand from January and up to March, no evening increase takes place on April when the weather is warmer and there is no need for heating. In both cases, diurnal variations reveal the influence of local sources while comparison of hourly concentrations on the rest of day demonstrate the impact of regional contributions. On March and April hourly concentration were never below 400 ng/m^3 in contrast to January and February where hourly concentrations were lower than 400 ng/m^3 almost during the whole day except on late evening.

Comparison of hourly concentrations only the identified local sources suggests that heating emissions prevail over traffic emissions with hourly concentrations reaching 1,400 ng/m^3 whereas on morning rush hours hourly concentration go up to 600 ng/m^3.

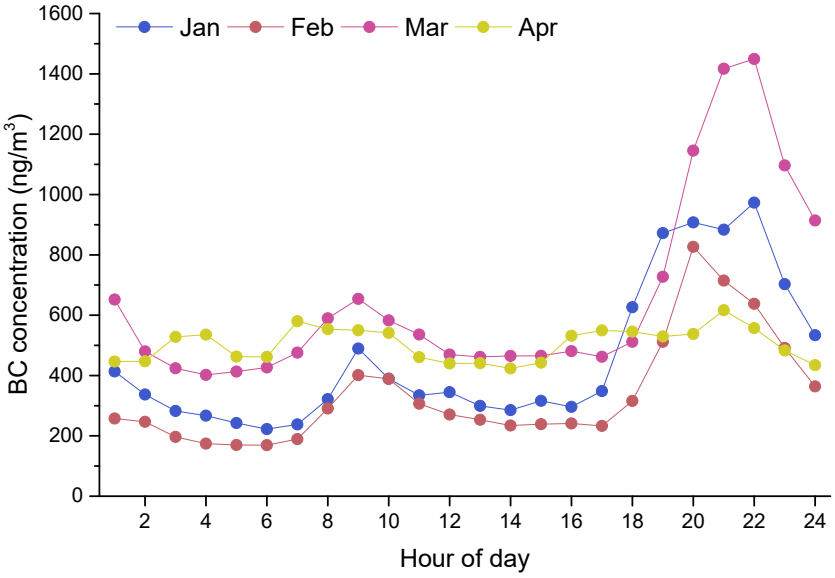


Figure 2. *Average hourly concentrations of black carbon particles for each month.*

4.2. Ultrafine particle concentrations

Likewise BC, ultrafine particle concentrations exhibited strong temporal variations. Lower average hourly concentration was 235.9 #/cm^{-3} and higher 11,206.3 #/cm^{-3}. Short-term peaks indicate the influence from local sources such as emission from residential heating as found before in the study site (Kopanakis et al. 2018). Ultrafine particles are produced during combustion with typical urban sources being emissions from on-road and non-road traffic, biomass burning and industrial facilities. Average UFP concentration for the study period was 2,043.4 #/cm^{-3} with higher monthly concentrations corresponding to March (2,606.1 #/cm^{-3} vs 1,890.8 #/cm^{-3} and 1,794.9 #/cm^{-3} in January and February respectively). This observation is in agreement with BC characteristics reflecting common origins for BC and UFP.

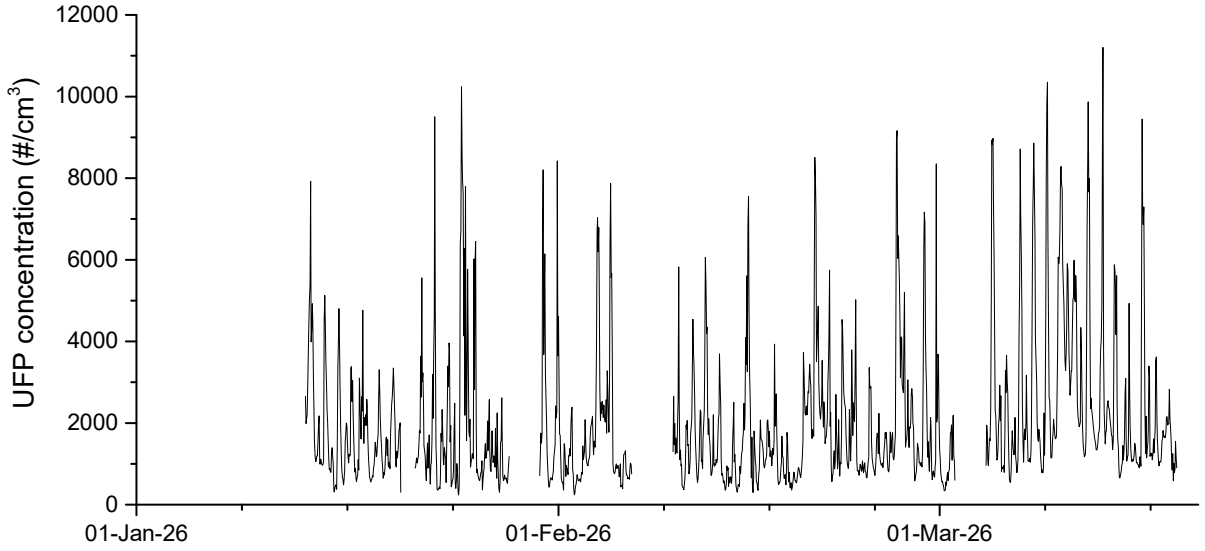


Figure 3. *Average hourly concentration of ultrafine particles at Akrotiri monitoring station between January to March 2026.*

Analysis of diurnal variations imply the dominant impact of heating emissions to vehicular traffic emissions at the study site. Average hourly concentration during late evening (>6 pm) where heating emissions prevailed ranged from 1,906.4 #/cm^{-3} to 6,204.5 #/cm^{-3}. On the contrary, average hourly concentration during morning rush hours ranged from 1,060.1 #/cm^{-3} to 2,249.6 #/cm^{-3}. Both anthropogenic activities are known contributors that elevate UFP concentration within urban environments but the impact from heating emissions comprises the most significant seasonal source for this size fraction.

Comparison between the three months suggests that March was characterized by higher concentrations and especially during night compared to the other two winter months. This observation relates with BC variations and highlights that BC and UFP are subject to common sources. Pearson correlation between average hourly concentrations was >0.96 for all three months, a finding which implies that fluctuation of BC particles relate majorly with UFP particles at the study site and for the period investigated. BC is a significant content of ambient fine particulate matter with the present results supporting the need for further research.

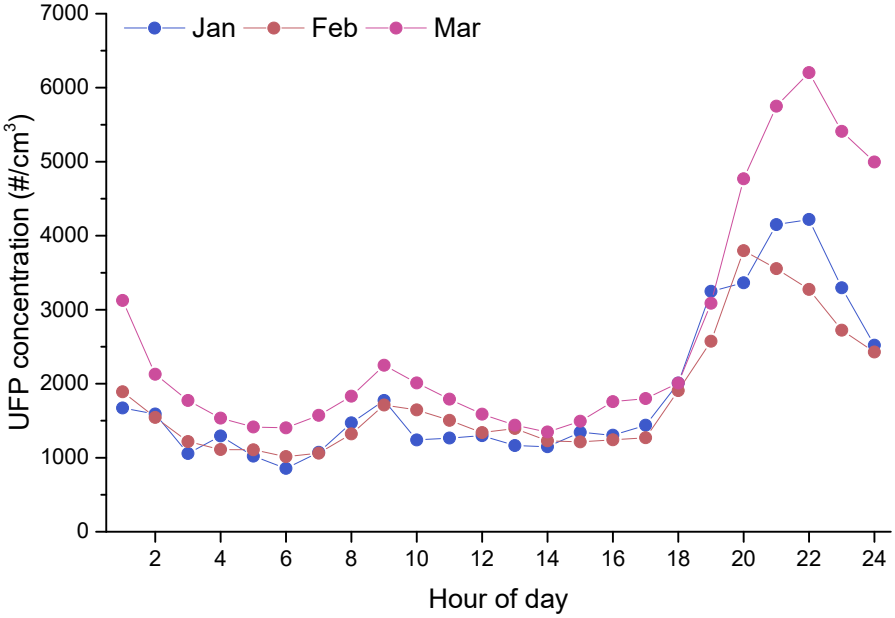


Figure 4. *Average hourly concentrations of ultrafine particles for each month.*

5. CONCLUSIONS

This work presents black carbon concentrations measured at Akrotiri monitoring station for the first time. Measurements performed simultaneously with ultrafine particle monitoring and showed significant temporal variations with hourly concentrations reaching 4,368.4 ng/m^3 for black carbon and 11,206.3 #/cm^{-3} for ultrafine particles. Preliminary findings indicated the impact of traffic and residential heating emission on ambient levels of both measured quantities as well as the influence of regional contributions. Particularly, while the former increased concentrations in short-term and at specific times during the day, the latter increased overall background levels which lasted for a few weeks. Further research is necessary to identify characteristics and evaluate contributions of black carbon and atmospheric particles in southeast Mediterranean and their impact on local air quality and their potential climate footprint.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support of the European Commission under grant MI-TRAP, which was funded from the H2020 RTD Framework Program of the European Union (Grant agreement no: 101138449).

REFERENCES

Kopanakis, I., Chatoutsidou S.E., Glytsos, T., and Lazaridis, M., (2018). Impact from local sources and variability of fine particle number concentration in a coastal sub-urban site. *Atmospheric Research* 213, 136-148.

Triantafyllaki M., Chatoutsidou S.E., Lazaridis M, (2025). Key characteristics and statistical investigation of new particle formation events at a Mediterranean site. *Atmospheric Research* 322, 108157

Αέριες εκπομπές και ποιότητα ατμόσφαιρας

Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων και προσροφημένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους

Κ. Μπαντή, Ε. Καρούση και Σ. Γκάρας

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 50100 Κοζάνη, Ελλάδα

Corresponding author email: sgaras@uowm.gr

Λέξεις κλειδιά: *ΑΣ10; Προσροφημένοι ΠΑΥ, διαγνωστικοί λόγοι.*

Εισαγωγή

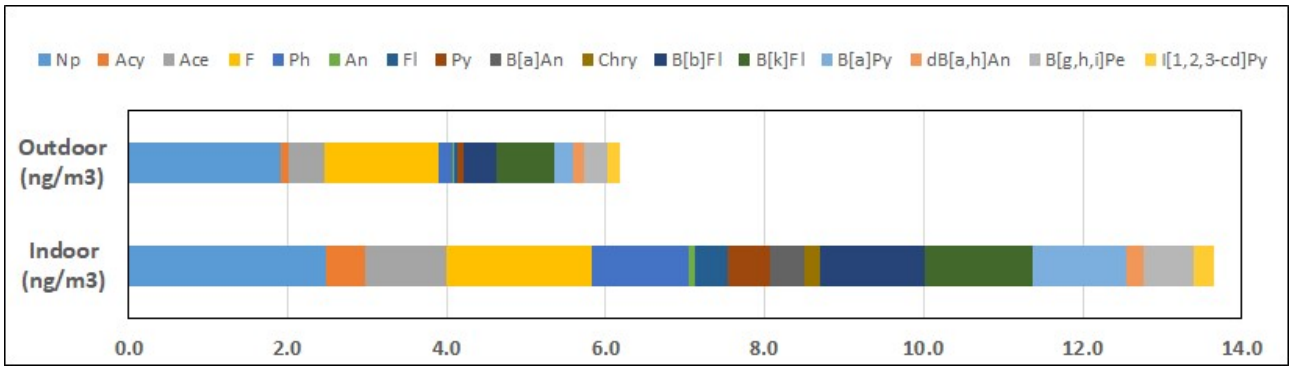
Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι ένας από τους πιο συνηθισμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Αποτελούνται από ένα πολύπλοκο μείγμα στερεών ή λεπτών σταγονιδίων που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα και ποικίλλουν σε αεροδυναμική διάμετρο, προέλευση και χημική σύνθεση. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) είναι οργανικές ενώσεις, με καρκινογόνες / ή πιθανές καρκινογόνες ιδιότητες, που παράγονται κατά την ατελή καύση οργανικής ύλης. Αρκετές μελέτες αναφέρουν ότι η έκθεση σε εισπνεύσιμα σωματίδια (ΑΣ10, αεροδυναμική διάμετρος ≤ 10 μm) καθώς και σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) έχει σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ΑΣ10 και των δεσμευμένων PAH καθώς και ο εντοπισμός πιθανών πηγών εκπομπής στον αέρα των εσωτερικών και εξωτερικών χώρων του κεντρικού κτιρίου του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.

Υλικά και Μέθοδοι

Ως χώρος μελέτης επιλέχθηκε το κεντρικό κτίριο του πανεπιστημίου Κοζάνης, στα Κοίλα, μια περιοχή που χαρακτηρίζεται ως προαστιακή. Οι λήψεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονα στον εσωτερικό και εξωτερικό χώρο, ενώ το όλο εγχείρημα ήταν διάρκειας δυο μηνών (από τον Μάρτιο του 2024 έως τον Απρίλιο του 2024). Η δειγματοληψία ήταν 24ωρη ενώ η συλλογή του κλάσματος ΑΣ10 έγινε με διήθηση σε φίλτρα μεμβράνης PTFE (teflo, Pall) χρησιμοποιώντας δειγματολήπτη χαμηλού όγκου αέρα (2,3 m3/h) (Derenda LVS). Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των συλλεγέντων δειγμάτων ΑΣ10 πραγματοποιήθηκε σταθμικά. Συνολικά, 20 δείγματα (10 για κάθε σημείο δειγματοληψίας) αναλύθηκαν για PAH. Πραγματοποιήθηκε εκχύλιση δύο σταδίων: πρώτα, εκχύλιση με επαναρροή με 5 mL εξάνιο για 30 λεπτά, ακολουθούμενη από εκχύλιση με υπερήχους χρησιμοποιώντας 5 mL εξανίου-ακετόνης (1:1) για 15 λεπτά. Τα εκχυλίσματα συνδυάστηκαν, συμπυκνώθηκαν σε 0,1 mL υπό ρεύμα αζώτου και αναλύθηκαν με GC-MSD (Shimadzu) σε λειτουργία SIM. Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών έγινε με τη χρήση εσωτερικού καθώς και προτύπου αναφοράς.

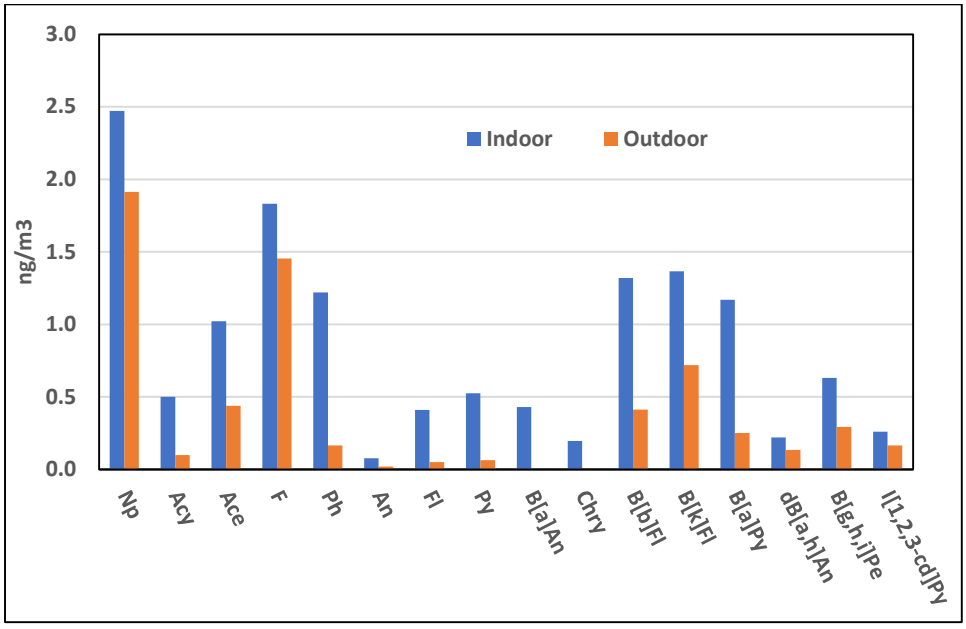
Αποτελέσματα και συζήτηση

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων, σε όλες τις περιπτώσεις, ήταν χαμηλότερες του ημερήσιου θεσμοθετημένου ορίου των 50 μg/m^3 και κυμαίνονταν από 4,9 έως 22,4 και από 4,1 έως 28,8 μg/m^3 για τον εσωτερικό και εξωτερικό χώρο αντιστοίχως.



Σχήμα 1. *Συνεισφορά των ενώσεων στη συνολική μάζα των ΠΑΥ (ng/m³).*

Σε όλες τις περιπτώσεις, κυρίαρχοι ήταν οι ΠΑΥ μικρού μοριακού βάρους με μεγαλύτερη αφθονία να εμφανίζει το Np (σχήμα 1). Συνολικά στα δείγματα εσωτερικού χώρου οι τιμές που καταγράφονται είναι σημαντικά υψηλότερες (13,7 ng/m³ έναντι 6,3 ng/m³). Σε ότι αφορά το B[a]Py, εμφανίζει και αυτό την ίδια συμπεριφορά καταγράφοντας μεγαλύτερες τιμές στα δείγματα εσωτερικού χώρου, με μια περίπτωση να έχουμε υπέρβαση (8 ng/m³) του ορίου του 1 ng/m³(σχήμα 2).



Σχήμα 2. *Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ*

Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες ΑΣ10 σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους του Πανεπιστημίου Δ. Μακεδονίας, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις τους και τα δείγματα αναλύθηκαν για την εύρεση του προφίλ των ΠΑΥ. Όπως προκύπτει, ο εσωτερικός αέρας φαίνεται να είναι σημαντικά πιο επιβαρυμένος. Κυριαρχούν οι πηγές εκπομπής ρύπων που σχετίζονται με εσωτερικές δραστηριότητες (λειτουργία χημικού εργαστηρίου, υπολογιστών, φωτοτυπικών κ.α.) και όχι η διείσδυσή από το εξωτερικό περιβάλλον.

Ευχαριστίες: Οι συγγραφείς εκφράζουν τις ευχαριστίες τους προς το Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας για την οικονομική υποστήριξη της εργασίας αυτής.

Αναφορές

Onaiwu, G.E. and Ifijen, I.H. (2024). PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): quantification and source prediction studies in the ambient air of automobile workshop using the molecular diagnostic ratio. Asian Journal of Atmospheric Environment, 18(1).

Ruberg, E.J., Yunker, M.B., Berthiaume, C. and Marvin, C.H., 2025. *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios in sediments: reassessing boundaries between petroleum and combustion sources*. Marine Pollution Bulletin, 218, p.118180 pp.6-8.

Seo, S.-H., Jung, K.-S., Park, M.-K., Kwon, H.-O. and Choi, S.-D. (2022). Indoor air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by computers. Building and Environment, [online] 218, p.109107.

Wang, X., Wang, X., Qi, J., Gong, S., Wang, C., Li, L., Fan, L., Liu, H., Cao, Y., Liu, M., Han, X., Su, L., Yao, X., Tysklind, M. and Wang, X. (2023). Levels, distribution, sources and children health risk of ΠΑΥ in residential dust: A multi-city study in China. Science of The Total Environment, [online] 862, p.160760.

Pollutant-Specific Deep Learning Architectures for Multi-Species Air Quality Bias Correction: Application to NO_2 and PM_{10} in California

I. Stergiou[1,2,3]*, N. Traka[1,4], D. Melas[3], E. Tagaris[1,4], R. E. P. Sotiropoulou[1,2]*

[1]Air & Waste Management Lab., Polyt. School, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

[2]Department of Mechanical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

[3]Laboratory of Atmospheric Physics, Aristotle University of Thessaloniki, Greece

[4]Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

Corresponding authors: jstergiou@uowm.gr; rsotiropoulou@uowm.gr

keywords: *CNN-LSTM; Huber loss; CMAQ bias correction; California air quality; weighted loss functions; attention mechanism.*

Introduction

California (CA) is one of the most challenging regions for air-quality modeling due to its diverse topography, complex emission sources, and distinct meteorological regimes ranging from the coastal basins of Los Angeles to inland valleys and mountain ranges. Among regulated pollutants, nitrogen dioxide (NO_2) and coarse particulate matter (PM_{10}) pose particular challenges for chemical transport models. NO_2 is a short-lived, primarily combustion-related pollutant characterized by steep urban–suburban gradients, while PM_{10} reflects a mixture of primary emissions, secondary formation, resuspension, dust, and wildfire smoke. Despite continuous updates, the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model exhibits systematic biases in these pollutants, especially in cases controlled by complex sea-breeze and mountain-induced flows. Building on a previous ozone bias correction work in Texas (Stergiou et al., 2025), the CNN–LSTM design is extended to a multi-pollutant CA setting and introduce a pollutant-specific weighted Huber loss with a gated tail-weighting mechanism for PM_{10} to improve extreme-event detection.

Materials and methods

Pollutant-specific deep learning models for NO_2 and PM_{10} are developed using WRF–CMAQ outputs from the EQUATES dataset (U.S. EPA, 2021) and EPA surface observations for 2010–2014 across twenty CA monitoring stations (ten per pollutant). The dataset is split temporally: 60% training (2010–2012), 20% validation (2013), and 20% testing (2014). Feature engineering included Fourier transformations, trigonometric time encoding, and rolling statistical aggregates. The hybrid CNN–Attention–LSTM architecture comprises two Conv1D layers (128 filters, kernel sizes 5 and 3), two multi-head self-attention blocks (4 heads, key dimension 32), one LSTM layer (128 units), and a dense output layer (64 units). For NO_2, a standard Huber loss (Huber, 1964) with station-specific data-driven δ thresholds is used. For PM_{10}, a novel weighted Huber loss incorporates: (i) tail-weighting that smoothly transitions between the 90th and 99th percentiles ($\alpha = 2.0$, $\gamma = 2.5$), (ii) an asymmetric underprediction penalty (underpen = 1.1), and (iii) batch bias regularization ($\lambda_{bias} = 0.02$). Sensitivity analysis across 125 configurations per station is performed to confirm the cross-station generalizability of the selected parameters.

Results and discussion

The hybrid deep neural network significantly improves performance across all metrics compared to the CMAQ baseline. For NO_2, RMSE decreased by ~51% (range: 33–71%), with systematic bias reductions averaging ~80% (up to 99.3%) and random error reductions of ~42%. R^2 improvements ranged from 33% to 4468%, with several stations transforming from negative explanatory power to strong predictive capability. IoA improved by ~41%, DTW distance decreased by ~55%, indicating reduced phase errors of 1–2 hours in

diurnal cycles, and F_1 scores for peak-event detection improved by ~169%. For PM_{10}, RMSE improved by ~49% (range: 18–80%), with near-complete systematic bias reduction (~94%) and random error reduction of ~33%. R^2 improvements ranged from 114% to 667%, IoA improved by ~105%, DTW improved by ~58%, and F_1 scores increased by ~270%. Coastal-urban stations achieved 10–15% higher RMSE reductions than inland sites. SHAP feature attribution analysis (Lundberg and Lee, 2017) confirmed that CMAQ bias importance amplified ~2.6 times during extreme events for both pollutants, providing mechanistic validation for the pollutant-specific loss design.

Conclusions

Pollutant-specific deep learning architectures substantially improve CMAQ predictions when tailored to each species' atmospheric behavior. Systematic bias reductions of ~80% for NO_2 and >90% for PM_{10}, combined with substantial gains in peak detection (F_1: +170%/+270%) and temporal alignment (DTW: ~55–58%), enhance CMAQ utility for operational forecasting, regulatory assessments, and public health protection. The results indicate that tailored loss functions can be transferred across regions and pollutants, providing a general framework for multi-species bias correction. Future work will extend this methodology to $PM_{2.5}$, test temporal transferability under changing emissions and climate conditions, and explore spatial architectures such as Graph Neural Networks for bias correction at unmonitored locations.

Acknowledgements: *The authors acknowledge financial support from the project "Enhancing computational efforts for air quality, climate change research and their impacts", University of Western Macedonia (Project No: 80835).*

References

Appel, K.W. et al., 2021., https://doi.org/10.5194/gmd-14-2867-2021
Burnett, R. et al., 2018., https://doi.org/10.1073/pnas.1803222115
Huber, P.J., 1964., https://doi.org/10.1214/aoms/1177703732
Kim, H.S. et al., 2022., https://doi.org/10.3390/atmos13122124
Lundberg, S., Lee, S.-I., 2017., arXiv:1705.07874.
Pennington, E.A. et al., 2024., https://doi.org/10.5194/acp-24-2345-2024
Pope, C.A. III, Dockery, D.W., 2006., https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485
Salman, A.K. et al., 2024., https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2024.120192
Sayeed, A. et al., 2022., https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.118961
Skamarock, W.C. et al., 2008., NCAR Technical Note-475+STR.
Stergiou, I. et al., 2025., https://doi.org/10.3390/atmos16070739
Stergiou, I. et al., 2026., https://doi.org/10.3390/forecast8010005

Particulate matter and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in indoor and outdoor environments in a suburban area.

K. Banti, E. Karousi and S. Gkaras

Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, 50100 Kozani, Greece

Corresponding author email: sgaras@uowm.gr

keywords: *PM10; particle-bound PAHs; diagnostic ratios.*

Introduction

Particulate matter is one of the most common air pollutants, consisting of a complex mixture of solid or liquid particles suspended in the atmosphere, and varying in aerodynamic diameter, origin, and chemical composition.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic compounds, with carcinogenic / or possible carcinogenic properties, produced during incomplete combustion of organic matter.

Several studies have reported that exposure to inhalable particles (PM10; aerodynamic diameter ≤ 10 μm) as well as PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is associated with severe impacts on human health.

The aim of this study was to determine the concentrations of PM10 and particle-bound PAHs and identify potential emission sources in indoor and outdoor air of the main building of the University of Western Macedonia, Greece.

Materials and methods

A two-month (from March 2024 to April 2024) sampling campaign was conducted simultaneously at indoor and outdoor sampling site of the university building in a suburban area of Kila (Kozani - Greece).

PM10 24-h samples were collected by filtration on PTFE membrane filters (teflo, Pall) using a low volume (2.3 m3/h) air sampler (Derenda LVS). The determination of PM10 concentrations was carried out gravimetrically. Overall, 20 samples (10 for each sampling site) were analyzed for PAHs. A two-stage extraction was performed: first, refluxing with 5 mL hexane for 30 minutes with EPA8270 internal standard (2 ng/μL), followed by ultrasonic extraction using 5 mL of hexane-acetone (1:1) for 15 minutes. Extracts were combined, concentrated to 0.1 mL under nitrogen, and analyzed by GC-MSD (Shimadzu) in SIM mode

Results and discussion

The concentrations of particulate matter during sampling period ranged from 4.9 to 22.4 and from 4.1 to 28.8 μg/m^3 for indoor and outdoor environments respectively. However, no value recorded on a 24-hour basis exceeded the daily limit.

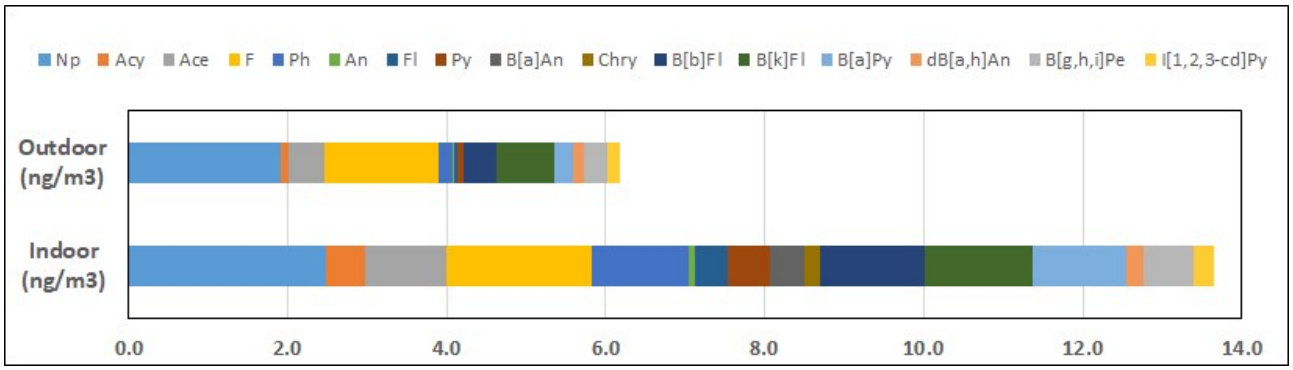


Figure 1. *Contribution of each compound in total mass of PAHs (in ng/m³).*

LMW PAHs (up to 4 aromatic rings) were predominant for both sampling sites (Figure 1). The mean ΣPAHs in indoor air was (13.7 ng/m³) higher than that of outdoor environment (6.3 ng/m³), likewise naphthalene was the most abundant PAH. Additionally, benzo[a]pyrene, classified as carcinogenic compound by International Agency for Research on Cancer, shows higher concentrations in the case of indoor samples, while the EU 2024/2881 target value of 1 ng/m³ has been exceeded once (8 ng/m³, Figure 2).

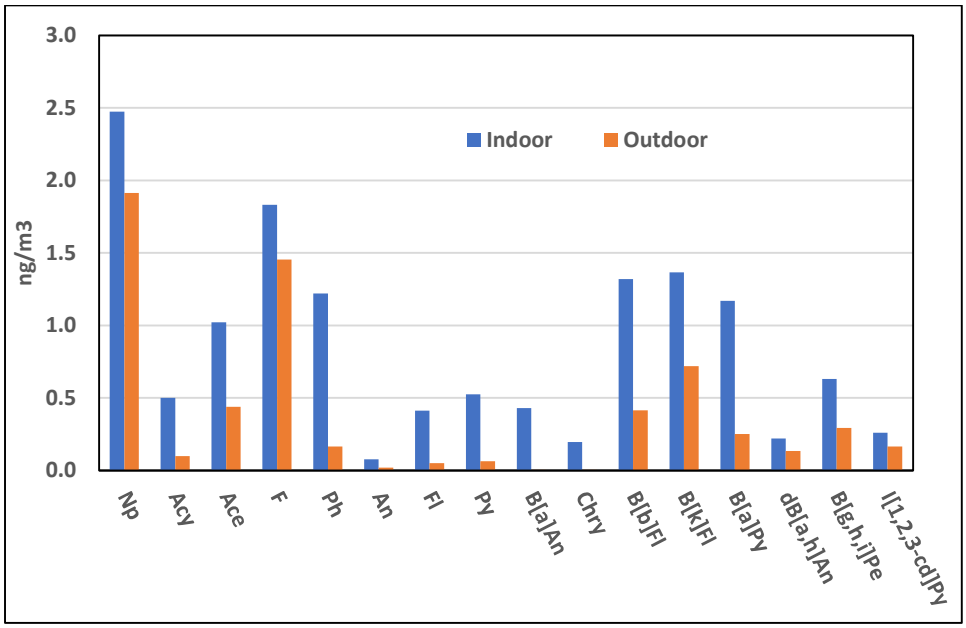


Figure 2. *Mean concentration values of PAHs.*

Conclusions

A two-month sampling campaign was conducted at two receptor sites, inside and outside of main building of university of Kozani at the campus in Kila, NW Greece. The chemical analysis of PM10 particles unveiled

the concentration profile of PAHs. According to the results, indoor air quality appears to be mainly affected by indoor activities (in our case primary or secondary emissions of chemical laboratory, photocopy machines and PCs operation) and not by the inflow of pollutants from external emission sources.

Acknowledgements: The authors express their gratitude to the University of Western Macedonia for the financial support of this work.

References

Onaiwu, G.E. and Ifijen, I.H. (2024). PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): quantification and source prediction studies in the ambient air of automobile workshop using the molecular diagnostic ratio. Asian Journal of Atmospheric Environment, 18(1).

Ruberg, E.J., Yunker, M.B., Berthiaume, C. and Marvin, C.H., 2025. *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios in sediments: reassessing boundaries between petroleum and combustion sources*. Marine Pollution Bulletin, 218, p.118180 pp.6-8.

Seo, S.-H., Jung, K.-S., Park, M.-K., Kwon, H.-O. and Choi, S.-D. (2022). Indoor air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by computers. Building and Environment, [online] 218, p.109107.

Wang, X., Wang, X., Qi, J., Gong, S., Wang, C., Li, L., Fan, L., Liu, H., Cao, Y., Liu, M., Han, X., Su, L., Yao, X., Tysklind, M. and Wang, X. (2023). Levels, distribution, sources and children health risk of PAHs in residential dust: A multi-city study in China. Science of The Total Environment, [online] 862, p.160760.

A Pan-European WRF–CMAQ Model Evaluation Framework for Air Quality Assessment

N. Traka[1,2], I. Stergiou[2,3], R. E. P. Sotiropoulou[2,3], D. G. Kaskaoutis[1,2,4,5], E. Tagaris[1,2] *

[1]Department of Chemical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

[2]Air & Waste Management Lab., Polyt. School, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

[3]Department of Mechanical Engineering, University of Western Macedonia, Kozani, Greece

[4] Institute for Environ. Res. and Sust. Develop., National Observatory of Athens, Athens, Greece

[5] Climate and Atmosphere Research Centre, The Cyprus Institute, Nicosia, Cyprus

Corresponding author email: etagaris@uowm.gr

keywords: *Surface ozone; $PM_{2.5}$; WRF-CMAQ; Air Quality; Model Evaluation.*

Introduction

Air pollution levels across Europe have declined significantly over the past two decades, largely due to targeted emission controls in the energy, industry, and transport sectors (European Environment Agency, 2024a). Between 2005 and 2022, emissions of sulfur oxides (SO_X), nitrogen oxides (NO_X), non–methane volatile organic compounds (NMVOCs), and particulate matter with a diameter of 2.5 µm or less ($PM_{2.5}$) dropped by 81%, 50%, 33%, and 32% respectively, across EU Member States (EU–27) (European Environment Agency, 2024a). Recent monitoring data (2023–2024) show that EU air quality standards are met at 99% of stations for $PM_{2.5}$ and 98% for nitrogen dioxide (NO_2) (European Environment Agency, 2025). Despite this progress, air pollution remains the leading environmental health risk in Europe. The European Environment Agency (EEA) estimates that annual exposure to $PM_{2.5}$, ozone (O_3), and NO_2 caused approximately 239,000, 70,000, and 48,000 premature deaths, respectively, in the EU–27 (European Environment Agency, 2024b).

In this study, we present the development and evaluation of an integrated air-quality modeling framework designed for pan-European applications. Unlike multi-model intercomparison exercises, the framework employs a single, internally consistent WRF–CMAQ configuration applied uniformly across the entire European domain for a full year. The system is designed to assess the influence of anthropogenic emissions and meteorological drivers on air-quality patterns across diverse environments, providing a consistent basis for scenario analysis.

Materials and methods

The modeling system was applied for the year 2019 over a pan–European domain. This year was selected as a representative pre–pandemic baseline for European air quality, preceding the COVID–19 lockdown anomalies that substantially altered emissions and atmospheric composition across the continent. Meteorology was generated with the Weather Research and Forecasting (WRF) model (Skamarock et al., 2021). Anthropogenic emissions for 2019 were provided by the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) at 0.1° × 0.1° resolution (EMEP Centre on Emiss. Invent. Proj, n.d.). The inventory provides annual totals of CO, NO_X, SO_X, NH_3, NMVOC, $PM_{2.5}$, PM_{10} across 13 activity sectors (i.e., Public Power, Industry, Other Stationary Combustion, Fugitives, Solvents, Road Transport, Shipping, Aviation, Off Road, Waste, Agriculture–Livestock, Agriculture–Other, and Other). Emissions were prepared with the Sparse Matrix Operator Kernel Emissions (SMOKE) v4.8 (anthropogenic) ("CMAS: Community Modeling and Analysis System," n.d.) and the Biogenic Emission Inventory System (BEIS) 3 (biogenic) (Schwede et al.,

2005). Finally, air quality was simulated with the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system v5.3 using the Carbon Bond (CB) 6 mechanism (Appel et al., 2021; Byun and Schere, 2006). Model performance was evaluated against ground observations from the European Environment Agency's AQ e–Reporting database, which provides harmonized air quality measurements across Europe ("Air Quality Download Service," n.d.).

Results and discussion

Model performance for O_3 and $PM_{2.5}$ is evaluated against observations from over 2300 and 1700 stations, respectively, employing standard and advanced diagnostics (mean bias (MB), root mean square error (RMSE), correlation coefficient (r), Taylor, Target, and quantile-binned error (QBE) analyses). For hourly O_3, r = 0.51 and MB = +1.9 ppb; for hourly $PM_{2.5}$, r = 0.52 and MB = −5.0 μg m−3 (Mod vs. Obs). The model reproduces large-scale and seasonal patterns but underestimates $PM_{2.5}$ by 30–60 % and damps O_3 variability by ~40–50 %. Taylor and Target diagnostics show that random and phase errors dominate, whereas systematic bias is modest. QBE analysis confirms amplitude compression, with underestimation of high-O_3 and high-$PM_{2.5}$ events and overprediction of low-O_3 levels. Benchmark analysis indicates that $PM_{2.5}$ consistently meets Boylan & Russell (Boylan and Russell, 2006) and Emery (Emery et al., 2017) criteria, while O_3 performance aligns with Emery benchmarks and major European model intercomparisons, confirming model skill consistent with continental-scale applications.

Conclusions

The evaluation results confirm that the model provides a scientifically consistent representation of large-scale European air-quality patterns while highlighting important limitations in the simulation of variability and extreme pollution events. The contrasting behaviors of O_3 and $PM_{2.5}$ underscore the need for integrated, multi-pollutant strategies addressing both photochemical and combustion-related precursors within region-specific contexts. By linking dominant chemical regimes, emissions, and meteorological drivers, the analysis provides a scientific basis for targeted mitigation pathways aligned with the 2030 European air-quality objectives.

Acknowledgements: The authors gratefully acknowledge financial support from the project "Support of research, educational and operational activities of the Department of Chemical Engineering", University of Western Macedonia (Project No: 80978).

References

Air Quality Download Service, n.d., https://eeadmz1-downloads-webapp.azurewebsites.net/

Apel, K.W., et al., 2021., https://doi.org/10.5194/gmd-14-2867-2021

Boylan, J.W., Russell, A.G., 2006., https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.087

Byun, D., Schere, K.L., 2006., https://doi.org/10.1115/1.2128636

CMAS: Community Modeling and Analysis System n.d., https://www.cmascenter.org/smoke/

EMEP Centre on Emiss. Invent. Proj., n.d., https://www.ceip.at/the-emep-grid/gridded-emissions

Emery, C., et al., 2017., https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1265027

E.E.A., 2024a., https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/emissions-of-the-main-air

E.E.A., 2024b., https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/harm-to-human-health-from-air-pollution-2024

E.E.A., 2024., https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/emissions-of-the-main-air

E.E.A., 2025., https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/air-quality-status-report-2025

Schwede, D. et al., 2005. CHANGES TO THE BIOGENIC EMISSIONS INVENTORY SYSTEM VERSION 3 (BEIS3)., 4th CMAS Models-3 Users' Conference, Chapel Hill, NC, USA.

Skamarock et al., 2021., https://doi.org/10.5065/1dfh-6p97

Characterization of ultrafine particle number concentration and size distribution in microenvironments critical to children's exposure across different European countries

S. Katsikari[1,2], R. Pimenta[3], K. Oliveira[3], S. M. Almeida[3], Dr. K. Henderson[4], R. M.W. Ferguson[4], M. A. Aretaki[5], J. Desmet[5], A. Karanasiou[5], L. Frederickson[6], A. Massling[6], K. Vorkamp[6], C. Pogner[7], H. Salonen[8,9], E. Castagnoli[8], K. Eleftheriadis[2], M. Kavousanakis[1] and E. Diapouli[2]

[1]School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

[2]INRASTES, National Centre for Scientific Research "Demokritos", Athens, Greece

[3]Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisbon, Portugal

[4]School of Life Sciences, The University of Essex, Colchester, Essex, UK

[5]Institute of Environmental Assessment and Water Research, (IDAEA-CSIC), Spanish National Research Council, Barcelona, Spain

[6]Department of Environmental Science, Aarhus University, Roskilde, Denmark

[7]Austrian Institute of Technology, Tulln, Austria

[8]Department of Civil Engineering, Aalto University, Espoo, Finland

[9]ILAQH, Queensland University of Technology, Brisbane, Australia

Corresponding author email: s.katsikari@ipta.demokritos.gr

keywords: *indoor air quality; size distribution; ultrafine particles; children exposure*

Introduction

Air pollution is known to affect human health, with children and adolescents being especially susceptible to its effects. Among atmospheric pollutants, ultrafine particles (UFPs) are of particular concern, due to their ability to penetrate deeply into the human respiratory system, passing into the blood stream and reaching different organs. Real-time monitoring of indoor air quality is crucial for identifying key pollutants and their sources, enabling effective strategies to mitigate exposure and protect the public health.

Materials and methods

Within the InChildHealth project, intensive monitoring campaigns were conducted at elementary schools and homes in seven European cities, during September 2023- February 2025, in order to characterize indoor air quality and the exposure of children to air pollutants, and especially airborne particulate matter. The present work focuses on real-time monitoring of UFP number concentration and aerosol size distribution was performed inside five classrooms and homes in each city, by the use of compact nanoparticle detectors (Partector 2 Pro, NANEOS Particle Solutions). Concurrent outdoor measurements were also conducted. The study aimed to evaluate children's exposure to UFPs in various microenvironments, and identify the main factors affecting the levels and size distributions.

Results and discussion

The initial results of UFP number concentration indicated a strong correlation with outdoor UFP levels, especially in schools during school hours when windows remain open. The mean indoor-to-outdoor (I/O) ratio in homes was 1.48 ± 0.71 during the warm period and 1.77 ± 1.05 during the cold period. The I/O ratio in homes varied significantly across locations and cities, being strongly influenced by indoor activities,

mainly cleaning, cooking, and the use of fireplaces. The peak concentration measured during residential heating with an open fireplace reached 135,561 #/cm³. Using a cooker hood was associated with higher UFP concentrations in smaller size bins (mean 30,546 #/cm³), whereas without a hood the peak shifted toward ~100 nm and the mean indoor concentration increased substantially to 200,838 #/cm³. The indoor-to-outdoor (I/O) particle number (PN) concentration ratio varied under different conditions. The mean I/O ratio during school hours was calculated as 1.05 ± 0.30, suggesting impact also by indoor activities, whereas after school hours it decreased to 0.60 ± 0.15. Figure 1 shows the variation in indoor particle size distribution during the cleaning events, using (a) general cleaning and (b) bleach-based products. The peak indoor UFP concentrations recorded during cleaning activities were 68,886 #/cm³ and 18,336 #/cm³ for bleach-based and general cleaning products, respectively. A noticeable increase in particle number was observed around the 70 nm size bin, with a stronger effect in the room where bleach-based products were used (Hai Guo et al., 2010).

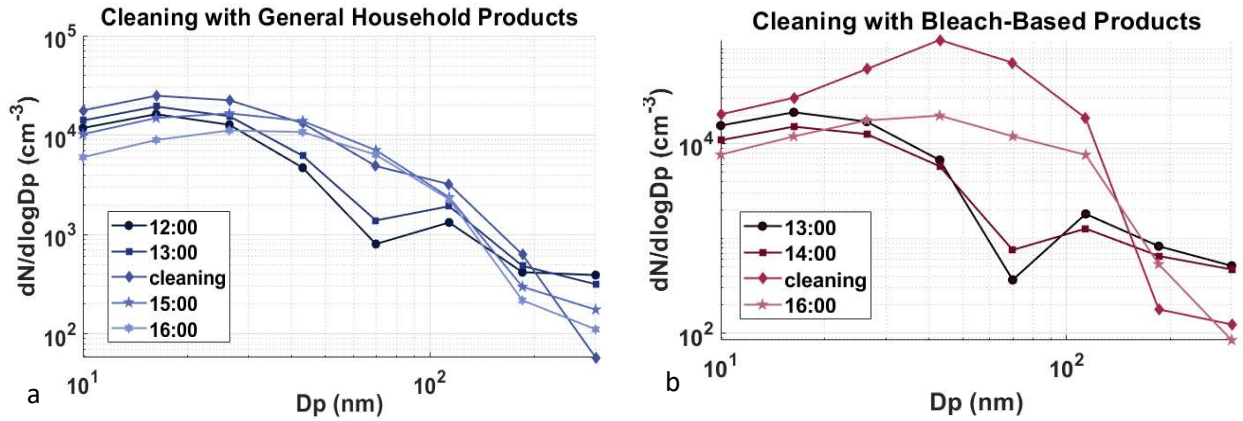


Figure 1. *Indoor UFP size distribution during the cleaning events, using (a) general cleaning and (b) bleach-based products*

Conclusions

The sampling campaign demonstrated that indoor UFP levels in school environments were mainly influenced by outdoor concentrations. During unoccupied periods, indoor levels decreased, due to reduced particle infiltration. Cleaning activities, particularly those involving bleach-based products, resulted in higher short-term peaks in UFP concentrations. In residential environments, the main emission sources were fireplaces and cooking activities, especially when a cooker hood was not used. The I/O ratio showed slight variation between the warm and cold periods, influenced by ventilation conditions and additional sources related to residential heating.

Acknowledgements: InChildHealth is receiving funding from the European Union's Horizon Europe research under grant agreement 101056883. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Health and Digital Executive Agency (HaDEA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them. InChildHealth is also receiving funding from the Swiss State Secretariat for Education, Research and Innovation (SERI grant agreement 22.00324), from the United Kingdom Research and Innovation (UKRI grant agreement 10040524), and from the Australian National Health & Medical Research Council (NHMRC grant agreements APP2017786 and APP2008813).

References

Guo, H., Morawska, L., He, C., Zhang, Y. L., Ayoko, G., and Cao, M.: Characterization of particle number concentrations and PM2.5 in a school: influence of outdoor air pollution on indoor air, Environ Sci Pollut Res, 17, 1268–1278, https://doi.org/10.1007/s11356-010-0306-2, 2010.

Μηχανική τροφίμων

Σχεδιασμός και Αξιολόγηση Ενιαίας Διεργασίας Εκχύλισης Αραβινοξυλανών από Αγροβιομηχανικά Παραπροιόντα

Ε. Καγκαράς[1], Κ. Καρακούλα[1], Γ. Σαμιώτης[1], Α.Καρναούρη[2], Π.Βαρελτζής[3], Ι.Βασιλειάδου[1], Κ.Καλογιάννης[1]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 50132 Κοζάνη, Ελλάδα

[2]Εργαστήριο Γενικής και Γεωργικής Μικροβιολογίας, Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 11855 Αθήνα Αττική, Ελλάδα

[3]Εργαστήριο Τεχνολογίας Τροφίμων και Αγροτικών Βιομηχανιών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη Κεντρική Μακεδονία, Ελλάδα

kkalogiannis@uowm.gr

Λέξεις κλειδιά: *Παραπροϊόντα δημητριακών, Αραβινοξυλάνες, Αλκαλική εκχύλιση, Αξιοποίηση Βιομάζας.*

Εισαγωγή

Η αξιοποίηση αγροβιομηχανικών παραπροϊόντων αποτελεί βασικό άξονα της κυκλικής οικονομίας, καθώς επιτρέπει τη μετατροπή υπολειμματικών ρευμάτων βιομάζας σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας (Zhang et al., 2014). Τα δημητριακά παραπροϊόντα χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε ίνες ημικυτταρίνης και ιδιαίτερα σε αραβινοξυλάνες (ΑΧ). Αυτές συμβάλλουν στην υγεία του εντέρου και στη μεταβολική ισορροπία, λόγω της πρεβιοτικής τους δράσης και της ικανότητάς τους να ρυθμίζουν την απορρόφηση γλυκόζης και λιπιδίων, ενισχύοντας την ανάπτυξη προϊόντων με διατροφικό όφελος (Zannini et al., 2022; Huang et al., 2024). Η παρούσα μελέτη εστιάζει στη συγκριτική αξιολόγηση τεσσάρων δημητριακών παραπροϊόντων, πίτουρο ζέας, πίτουρο σκληρού και μαλακού σίτου και πίτουρο καλαμποκιού ως πρώτων υλών για την απομόνωση αραβινοξυλανών μέσω εφαρμογής ενιαίας μεθοδολογίας εκχύλισης, με ταυτόχρονη αποτίμηση των παραγόμενων υγρών ρευμάτων της διεργασίας.

Υλικά και Μέθοδοι

Τα τέσσερα δείγματα πίτουρων αλέστηκαν και κοσκινίστηκαν για επίτευξη ομοιόμορφου μεγέθους σωματιδίων και καταγράφηκαν τα βασικά χαρακτηριστικά και η προέλευσή τους, ενώ εμπορικό ψύλλιο χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς. Πραγματοποιήθηκε πλήρης χημικός χαρακτηρισμός όλων των πρώτων υλών με προσδιορισμό υγρασίας, τέφρας, πρωτεΐνης, ολικών σακχάρων, διαιτητικών ινών, λιπαρών και αλατιού, με στόχο τη σύνταξη πίνακα σύστασης και την εκτίμηση της θεωρητικής περιεκτικότητας σε ΑΧ. Η εκχύλιση αραβινοξυλανών εφαρμόστηκε αποκλειστικά στα τέσσερα δημητριακά παραπροϊόντα με ενιαίο πρωτόκολλο. Αρχικά πραγματοποιήθηκε ήπια ξήρανση και απολίπανση με Soxhlet. Στη συνέχεια, στο απολιπασμένο στερεό υπόλειμμα εφαρμόστηκε απομάκρυνση αμύλου και πρωτεϊνών με ενζυμική κατεργασία. Τα υγρά ρεύματα που προέκυψαν συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν ως προς πρωτεΐνες (Bradford), αναγωγικά σάκχαρα (DNS), COD, BOD, TCN, TS, VS, pH, TSS, VSS και αγωγιμότητα με σκοπό την αξιολόγηση για ενεργειακή αξιοποίηση (βιοαέριο). Ακολούθησε αλκαλική εκχύλιση ΑΧ από το προεπεξεργασμένο στερεό υλικό με διάλυμα NaOH (0.6 M), σε αναλογία στερεού/υγρού 1:15, σε θερμοκρασία 60°C για 4 h υπό ανάδευση. Μετά το διαχωρισμό των στερεών, τα ΑΧ καθίζησαν με προσθήκη αιθανόλης (70–80% v/v). Το καθίζημα συλλέχθηκε, πλύθηκε και αφαιρέθηκε η υγρασία με λυοφιλίωση.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα κλάσματα ΑΧ ποσοτικοποιήθηκαν ως προς την απόδοση (% β/β επί ξηρής βάσης) και χαρακτηρίστηκαν ως προς ολικά σάκχαρα, μονοσακχαριτική σύσταση (HPLC), λόγο αραβινόζης/ξυλόζης (A/X), περιεκτικότητα

σε πρωτεΐνη, τέφρα, λιγνίνη (NREL) και ολικά φαινολικά (Folin–Ciocalteu). Ο ολοκληρωμένος χαρακτηρισμός των υγρών ρευμάτων ως προς οργανικό φορτίο και στερεά κλάσματα παρείχε δεδομένα για την εκτίμηση της ενεργειακής τους δυναμικής και τη διερεύνηση δυνατοτήτων αναερόβιας επεξεργασίας.

Συμπεράσματα

Η εφαρμογή ενιαίας διεργασίας εκχύλισης σε τέσσερα δημητριακά παραπροϊόντα επέτρεψε τη συγκριτική αξιολόγηση της καταλληλότητας τους ως πρώτων υλών για την παραγωγή αραβινοξυλανών. Τα αποτελέσματα ανέδειξαν ότι η αρχική σύσταση της βιομάζας επηρεάζει ουσιαστικά τόσο την απόδοση εκχύλισης όσο και τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων κλασμάτων. Η παράλληλη ανάλυση των υγρών ρευμάτων κατέστησε δυνατή την αποτίμηση της κατανομής μάζας και του οργανικού φορτίου της διεργασίας, παρέχοντας μια συνολική εικόνα της λειτουργικής της αποδοτικότητας.

Ευχαριστίες

Οι συγγραφείς εκφράζουν τις ευχαριστίες τους στο έργο «Κάλυψη ερευνητικών, εκπαιδευτικών, αναπτυξιακών και λειτουργικών αναγκών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών» του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας (Κωδικός Έργου: 80978)

Αναφορές

Zhang, Z., Smith, C., Li, W., 2014. Extraction and modification technology of arabinoxylans from cereal by-products: A critical review. Food Research International, Recovery and Utilization of Valuable Compounds from Food Processing By-products 65, 423–436. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.05.068

Zannini, E., Bravo Núñez, Á., Sahin, A.W., Arendt, E.K., 2022. Arabinoxylans as Functional Food Ingredients: A Review. Foods 11, 1026. https://doi.org/10.3390/foods11071026

Huang, M., Bai, J., Buccato, D.G., Zhang, J., He, Y., Zhu, Y., Yang, Z., Xiao, X., Daglia, M., 2024. Cereal-Derived Water-Unextractable Arabinoxylans: Structure Feature, Effects on Baking Products and Human Health. Foods 13, 2369. https://doi.org/10.3390/foods13152369

Στατιστικός σχεδιασμός και μελέτη βελτιστοποίησης μεθοδολογίας απομόνωσης αραβινοξυλανών από γεωργικά παραπροϊόντα

Ν. Χριστοδούλου[1], Κ. Καρακούλα[1], Γ. Σαμιώτης[1], Α. Καρναούρη[2], Π. Βαρελτζής[3], Ι. Βασιλειάδου[1] και Κ. Καλογιάννης[1]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 50132 Κοζάνη, Ελλάδα

[2]Εργαστήριο Γενικής και Γεωργικής Μικροβιολογίας, Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 11855 Αθήνα Αττική, Ελλάδα

[3]Εργαστήριο Τεχνολογίας Τροφίμων και Αγροτικών Βιομηχανιών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη Κεντρική Μακεδονία, Ελλάδα

kkalogiannis@uowm.gr

Λέξεις κλειδιά: *Αραβινοξυλάνες; Στατιστικός Σχεδιασμός Πειραμάτων; Αλκαλική Εκχύλιση; Πίτουρο Ζέας; Βελτιστοποίηση διεργασίας.*

Εισαγωγή

Οι αραβινοξυλάνες (ΑΧ) αποτελούν σημαντικούς πολυσακχαρίτες φυτικής προέλευσης με αυξανόμενο ενδιαφέρον σε εφαρμογές τροφίμων λόγω των λειτουργικών και βιοδραστικών ιδιοτήτων τους (Hernández-Pinto *et al.*, 2024). Η απομόνωσή τους από δημητριακά παραπροϊόντα παρουσιάζει σημαντικές προκλήσεις, καθώς η απόδοση ανάκτησης και η ποιότητα τους επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες (Bender *et al.*, 2017). Η κλασική προσέγγιση βελτιστοποίησης επικεντρώνεται στη μεταβολή μίας παραμέτρου ανά φορά, χωρίς να συνεκτιμά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών παραμέτρων (Falade *et al.*, 2025). Στην παρούσα εργασία εφαρμόζεται στατιστικός σχεδιασμός πειραμάτων (DoE) για τη μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων της διεργασίας ανάκτησης ΑΧ από πίτουρο ζέας.

Υλικά και Μέθοδοι

Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε πίτουρο ζέας, το οποίο χαρακτηρίστηκε ως προς τη βασική του σύσταση με προσδιορισμό υγρασίας, τέφρας, πρωτεΐνης, ολικών σακχάρων, διαιτητικών ινών, λιπαρών και αλατιού. Πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικές δοκιμές για τον καθορισμό των κατάλληλων ευρών λειτουργίας της διεργασίας, εξετάζοντας τη συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύτη, τη θερμοκρασία εκχύλισης, τον χρόνο διεργασίας και τον λόγο στερεού προς υγρό (S/L).

Η διερεύνηση των παραμέτρων πραγματοποιήθηκε μέσω στατιστικού σχεδιασμού, εξετάζοντας συνδυασμούς των επιλεγμένων λειτουργικών μεταβλητών, με βασική παράμετρο αξιολόγησης την απόδοση εκχύλισης των ΑΧ. Η διεργασία περιλάμβανε προκατεργασία του πίτουρου, με ήπια ξήρανση, απολίπανση με Soxhlet και ενζυμική απομάκρυνση αμύλου και πρωτεϊνών. Το προεπεξεργασμένο στερεό υπόλειμμα υποβλήθηκε στη συνέχεια σε αλκαλική εκχύλιση των αραβινοξυλανών. Μετά τον διαχωρισμό των στερεών, πραγματοποιήθηκε καθίζηση με αιθανόλη, διαπίδυση και λυοφιλίωση των παραγόμενων κλασμάτων.

Παράλληλα, τα υγρά ρεύματα της εκχύλισης συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν ως προς οργανικό φορτίο και στερεά κλάσματα (COD, TCN, TS, VS κ.λπ.), με στόχο την εκτίμηση της δυνατότητας ενεργειακής αξιοποίησής τους μέσω παραγωγής βιοαερίου. Τα δεδομένα εκτιμήθηκαν μέσω στατιστικής επεξεργασίας για την εκτίμηση της επίδρασης των παραμέτρων της διεργασίας και τη βελτιστοποίηση αυτής.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο πειραματικός σχεδιασμός επέτρεψε την διερεύνηση της απόδοσης εκχύλισης σε συνάρτηση με τις διάφορες παραμέτρους. Η ανάλυση των δεδομένων ανέδειξε τη σχετική σημασία επιμέρους μεταβλητών και κατέδειξε τάσεις ως προς τις συνθήκες που ευνοούν την ανάκτηση ΑΧ. Η παράλληλη αξιολόγηση των υγρών ρευμάτων παρείχε στοιχεία για το οργανικό τους φορτίο, επιτρέποντας την εκτίμηση της ενεργειακής τους δυναμικής για πιθανή αξιοποίηση.

Συμπεράσματα

Η εφαρμογή του στατιστικού σχεδιασμού οδήγησε στην ανάπτυξη μιας συστηματικής και βελτιστοποιημένης μεθοδολογίας απομόνωσης αραβινοξυλανών από γεωργικά παραπροϊόντα. Επιπρόσθετα, επέτρεψε την αξιολόγηση της βαρύτητας των παραμέτρων της διεργασίας στην ανάκτηση ΑΧ καθώς και στην αποσαφήνιση των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεών. Η προτεινόμενη μεθοδολογία αποτελεί βάση για τη μελλοντική κλιμάκωση της διεργασίας και αξιοποίηση των αραβινοξυλανών σε εφαρμογές τροφίμων.

Ευχαριστίες: Οι συγγραφείς εκφράζουν τις ευχαριστίες τους στο έργο «Κάλυψη ερευνητικών, εκπαιδευτικών, αναπτυξιακών και λειτουργικών αναγκών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών» του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας (Κωδικός Έργου: 80978).

Αναφορές

Bender, D. *et al.* (2017) ‘Optimization of Arabinoxylan Isolation from Rye Bran by Adapting Extraction Solvent and Use of Enzymes’, *Journal of Food Science*, 82(11), pp. 2562–2568. Available at: https://doi.org/10.1111/1750-3841.13920.

Falade, E.O. *et al.* (2025) ‘RSM-based process intensification for arabinoxylan and beta-glucan extraction from Brewer’s spent grain using ultrasound and microwave-assisted technologies’, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 209, p. 110178. Available at: https://doi.org/10.1016/j.cep.2025.110178.

Hernández-Pinto, F.J. *et al.* (2024) ‘Arabinoxylans: A review on protocols for their recovery, functionalities and roles in food formulations’, *International Journal of Biological Macromolecules*, 259, p. 129309. Available at: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129309.

Polymeric bilayer films enriched with antimicrobials agents in food packaging shelf-life

S. Matsia[1], A. Salifoglou[1]

[1] Laboratory of Inorganic Chemistry and Advanced Materials, School of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki,

3rd September-Egnatia St., 54124, Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: salif@auth.gr

keywords: *films; polymer; packaging materials; antimicrobial; shelf-life.*

Introduction

Shelf life of food packaging is important for consumable products due to biodegradation and microbial issues. Efforts have been made by the industrial sector toward development of appropriate packaging for protection of the integrity of the product over its shelf-life time and food degradation. In that respect, petroleum-based materials have attracted keen interest in the development of single use non-degradable packaging materials.

Poised to pursue the development of acceptable packaging materials, which are user-friendly, environmentally safe, and capable of controlling microbial growth in various natural food products, thus averting food degradation, we have developed double layer thin films, enhanced with composite materials.

Thin films, made of polylactic acid (PLA), a biodegradable polymer, and chitosan, with different additives, such as Tween 80 and glycerol, were developed to enhance the mechanical and barrier properties of the emerging membranes. The derived and most optimal bilayer film was obtained by casting the chitosan layer, containing the plasticizer and the surfactant on top of the PLA layer. The so fabricated films were characterized through various tests to delineate their physicochemical properties. A series of investigations involving endurance tests, oxygen and moisture permeability tests, colorimetry, a water contact angle test, SEM microscopy, and finally FT-IR spectroscopy were employed. Furthermore, antibacterial and preservative compounds (of molecular origin) were introduced in the newly prepared bilayer films, in order to enrich and enhance their biological and mechanical properties. To that end, antimicrobial studies were carried out in Gram(+) and Gram(-) bacterial cultures to verify and quantify their antimicrobial activity. The collective experimental data provide valuable insights on further use of the prepared thin films in active packaging for food protection and extension of shelf-life.

Materials and methods

Polylactic acid (PLA) and Chitosan were purchased from Sigma-Aldrich and were further used without purification. Dichloromethane was received from Chem Lab and was used for the dissolution of PLA. 1% Acetic acid solution was used for the preparation of Chitosan polymeric solution. Tween 80 and glycerol were purchased from Sigma Aldrich and were added in Chitosan solution.

Synthesis of $(NH_4)_4[Co(C_6H_5O_7)_2]$

The compound was synthesized according to a slightly modified general procedure outlined in the past. In brief, $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$ (0.30 g, 1.0 mmol) and citric acid (0.42 g, 2.0 mmol) were placed in a 25 mL round bottom flask and dissolved in 5 mL of water. The reaction mixture was stirred at room temperature until both reactants were completely dissolved. The pH was adjusted to 7.0 with ammonia (1.0 M). Subsequently, the reaction solution was filtered and allowed to stand at 4 °C. After a two week period, involving addition of ethanol, dark pink crystals grew out of the solution. The crystalline material (Co-cit)

was collected by filtration and dried in vacuo. The crystalline material was characterized by elemental analysis, FT-IR, UV-Visible spectroscopy, and X-ray crystallography.

Results and discussion

A series of analyses were conducted to characterize the produced films, involving both testing of their mechanical properties and examination of their antimicrobial activity.

The mechanical properties of the generated films were fully investigated. For the analysis carried out, the ASTM D638 standard method was used. According to this method, the films must be cut into a "dog bone" shape of specified dimensions so that the tensile properties of the material can be tested. Following the ASTM D638, the tensile force for a pure PLA film and an enriched film with Co-cit were determined.

The two types of films have a very similar behavior before breaking. They both require an axial stress of 7 MPa and also exhibit a strain of 0.02 mm. A minor difference exists in the value of Young's modulus E, where pure PLA film has a higher E value of 388 MPa/0.1 mm, whereas the enriched film has a slightly lower E value, equal to 342 MPa/0.1 mm. This difference, however, is not deemed significant. Thus, it can be safely assumed that the pursued enrichment does not affect the mechanical properties of the film.

The rate of release of the antimicrobial factor, introduced in the bilayer films, was also pursued. IN fact, the amount of time it takes for the antimicrobial factor to be released from the film, while soaked in an aqueous medium, was tested with the help of UV-Visible spectrophotometry. For that reason, films enriched with Co-cit were soaked in ultrapure water for different amounts of time and the absorbance of water was measured. Absorbance increases over time and reaches a final value in 15 min. The value of absorbance at that time point corresponds to the release of the entire quantity of Co-cit from the film.

Conclusions

The undertaken research led to the production of well-defined composite PLA films of different yet specified thickness (≥20 μm). A film with a thickness of 20 μm was chosen due to the fact that thinner films are better for food packaging. Through enrichment with Co-cit, the composite films showed specific antimicrobial activity, only against the bacterium *Listeria monocytogenes*. The enrichment in Co-cit does not affect the mechanical properties of the generated films. Finally, the entire quantity of Co-cit is released after 15 min of soaking in aqueous media. Collectively, it appears that the specific composite film, produced here, exhibits specificity with respect to the bacterium *Listeria monocytogenes*, against which it exhibits antimicrobial activity.

Future goals of the present research include: a) extensive physicochemical analysis of the composite materials to investigate their thermal (e.g. TGA, DSC) and mechanical properties, b) preparation of variably configured composite films of the same base material PLA (or mixtures with other polymers), bearing more diverse, yet specific, antimicrobial properties, covering a wider range of bacteria (Gram positive and negative) in a selective and specific fashion.

References

Matzapetakis, M., Dakanali, M., Raptopoulou, C.P., Tangoulis, V., Terzis, A., Moon, N., Giapintzakis, J., Salifoglou, A., 2000. Synthesis, spectroscopic, and structural characterization of the first aqueous cobalt(II)-citrate complex: toward a potentially bioavailable form of cobalt in biologically relevant fluids. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 5, 469-474.

Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Dalla Rosa, M., 2008. Biodegradable polymers for food packaging: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 19, 634-635.

Vieira, M.G.A, Altenhofen da Silva, M, Oliveira dos Santos, L., Beppu, M.M., 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 47, 254–263.

Effect of Controlled Atmosphere on Avocado Postharvest Ripening Assessed by Volatile Profiling

A. Pateraki[1], A. Tsichlaki[1], P. Kalaitzis[2] and E. Psillakis[1]

[1]School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece

[2]Department of Horticultural Genetics and Biotechnology, Mediterranean Agronomic Institute of Chania, Chania, Greece

Corresponding author email: apateraki5@tuc.gr

keywords: *Avocado; Controlled Atmosphere; Gas Chromatography; Vacuum assisted headspace solid phase microextraction; Volatiles.*

Introduction

Exporting avocados to distant markets is challenging because consumers require high quality fruit [1]. To maintain this quality, several factors in the production and postharvest chain must be carefully controlled, including harvest maturity, storage temperature and transports logistics [4]. Controlled atmosphere (CA) storage is widely used to extend the shelf life of avocado by lowering oxygen levels (2.5-5 kPa) and increasing carbon dioxide concentrations (5-7.5) [2]. These conditions slow down respiration, delay fruit softening, and reduce also the rate of color development [3]. The effectiveness of CA storage has traditionally been evaluated using various physiological and biochemical indicators, such as firmness, color, respiration and ethylene production, antioxidant capacity, and the presence of physiological disorders [4,5]. In this study, an alternative approach is proposed, using volatile organic compound (VOC) profiling as a rapid indicator of fruit physiological status. Although CA storage is known to be effective [3], it cannot always be applied immediately after harvest under real supply-chain conditions. Delays may occur because of the limited availability of CA containers or the time required to organize shipments before export. During this period, fruits are commonly stored under regular atmosphere (RA) conditions, which may affect their physiological state and their response to later CA storage. However, the effect of delayed CA application has not been widely explored.

This study investigated the postharvest ripening of Fuerte avocado fruits under different CA application scenarios simulating delays in real supply chains. Fruit maturity and ripening were assessed by monitoring changes in the VOC profile using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry (Vac-HS-SPME-GC-MS). Special attention was given to sesquiterpenes, a group of compounds known to be sensitive indicators of avocado ripening, as their abundance decreases progressively with changes in the fruit's internal lipid environment [6]. This is the first study applying Vac-HS-SPME-GC-MS to evaluate the effectiveness of CA storage in avocados. This analytical approach provides a sensitive tool for monitoring ripening-related changes and assessing the impact of CA timing during postharvest storage.

Materials and methods

Experimental trials were conducted in a specially configured controlled atmosphere chamber, HypoxyLab (Oxford Optronix, United Kingdom). The chamber was set at 20 °C, 95.5% relative humidity, 5% O_2, and 10% CO_2. Fruits were stored for 9 days under different atmospheric scenarios, including continuous CA exposure or short CA applications at different stages of storage to simulate realistic supply-chain delays. During periods without CA treatments, fruits were maintained at 20 °C under RA conditions.

VOC analysis was performed using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction (Vac-HS-SPME) coupled with GC–MS. Briefly, 7.00 ± 0.05 g of avocado homogenate was mixed with NaCl solution (20% w/v) at a 1:2 ratio (avocado puree: NaCl solution) and transferred into 20 mL glass crimp-top vials. The air inside

the vials was evacuated (7 mbar) for 1 min to enhance the release of less volatile compounds into the headspace. Samples were equilibrated at 40 °C for 15 min, followed by extraction using a DVB/CAR/PDMS SPME fiber exposed to the headspace under vacuum for 30 min. The extracted compounds were analyzed by GC–MS (Shimadzu GCMS-QP2020 NX) after thermal desorption of the fiber in the GC injector. In parallel, conventional quality parameters, including weight loss, and the internal and external fruit appearance, were also monitored.

Results and discussion

Five storage scenarios were evaluated including fruits stored under regular atmosphere (RA), continuous CA storage for 9 days, and short CA treatments (2 days) applied at different stages of storage. Ripening progression was assessed by monitoring changes in the volatile profile, focusing on sesquiterpenes, a group of analytes previously identified as sensitive markers of avocado ripening [6]. The effectiveness of CA storage was evaluated through the preservation of sesquiterpenes in the chromatographic profile using a semi-quantitative approach based on the total abundance of 16 selected sesquiterpenes. These compounds were typically eluted after 20 min of chromatographic analysis and decreased in both number and abundance as ripening progresses. This decline is associated with biochemical changes in the mesocarp during ripening, as the increasing lipid content creates a more lipophilic internal environment that retains lipophilic sesquiterpenes within the fruit matrix and reduces their release into the headspace during SPME sampling [6]. Continuous storage under CA conditions maintained high sesquiterpene levels and a volatile profile similar to that of unripe fruit, indicating effective suppression of ripening. In contrast, fruits stored under RA conditions showed a strong reduction in sesquiterpene abundance, indicating advanced ripening. Short CA treatments applied during the middle or toward the end of the storage were still effective in delaying ripening, maintaining sesquiterpene levels close to those of unripe fruit. However, CA application for only two days at the beginning of storage was insufficient to prevent ripening and resulted in volatile profiles similar to those observed under RA conditions. These findings were further supported by conventional quality parameters, as CA-treated fruits presented lower weight loss and maintained a firmer texture compared to fruits stored under RA conditions.

Conclusions

The results of the present study indicated that the timing of CA application plays a crucial role in its effectiveness, and that even short CA treatments can significantly delay ripening when applied at appropriate stages during storage.

Acknowledgements: This study was supported by the Region of Crete through the funded project “Research, support, and promotion actions for avocado cultivation in Crete” (P78-212, OPS Project ID: 6987).

References

[1] Rivera, S.A., Ferreyra, R., Robledo, P., Selles, G., Lu, M., Saavedra, J., Defilippi, B.G., 2017. Identification of preharvest factors determining postharvest ripening behaviors in ‘Hass’ avocado under long-term storage. *Sci. Hortic.*, 216, 29–37.

[2] Olivares, D., García, M., Ulloa, P.A., Pedreschi, R., Campos-Vargas, R., Meneses, C., Defilippi, B.G., 2022. Response mechanisms of ‘Hass’ avocado to sequential 1-methylcyclopropene applications at different maturity stages during cold storage. *Plants*, 11, 1781.

[3] Fuentealba, C., Vidal, J., Zulueta, C., Ponce, E., Uarrota, V., Defilippi, B.G., Pedreschi, R., 2022. Controlled atmosphere storage alleviates Hass avocado black spot disorder. *Horticulturae*, 8, 369.

[4] Alamar, M.C., Collings, E., Cools, K., Terry, L.A., 2017. Impact of controlled atmosphere scheduling on strawberry and imported avocado fruit. Postharvest Biol. Technol., 134, 76–86.

[5] Olivares, D., Ulloa, P.A., Vergara, C., Hernández, I., García-Rojas, M.Á., Campos-Vargas, R., Pedreschi, R., Defilippi, B.G., 2024. Effects of Delaying the Storage of 'Hass' Avocados under a Controlled Atmosphere on Skin Color, Bioactive Compounds and Antioxidant Capacity. Plants, 13, 1455.

[6] Pateraki, A., Pollo, B.J., Augusto, F., Psillakis, E., 2025. Vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction for volatile profiling of avocado puree: Application to post-harvest ripening. *J. Chromatogr. Open*, 8, 100274.

Κινητική μελέτη επίδρασης φυσικών αντιοξειδωτικών εκχυλισμάτων σε προϊόντα ψαριού μακράς διατηρησιμότητας

Ε. Επισκόπου, Σ. Καγγελάρης, Β. Κουσιαρής, Μ. Τσεβδού, Δ. Τσιμογιάννης, Μ. Γιαννακούρου, Π. Ταούκης

Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: stratepisk@chemeng.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *Επιταχυνόμενες δοκιμές αποθήκευσης, Έτοιμα προς κατανάλωση γεύματα, Q_{10}, Κινητική υποβάθμισης, πολυφαινολικά εκχυλίσματα*

Εισαγωγή

Ο ακριβής προσδιορισμός της διάρκειας ζωής αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τη διασφάλιση της ποιότητας και τη βιωσιμότητα της εφοδιαστικής αλυσίδας. Στα θερμικά αποστειρωμένα ιχθυηρά γεύματα, η υποβάθμιση οφείλεται κυρίως σε θερμοεξαρτώμενες χημικές διεργασίες, όπως η οξείδωση των λιπιδίων και η αποδόμηση των πρωτεϊνών[1,2,3]. Η κινητική περιγραφή των μεταβολών αυτών, μέσω επιταχυνόμενων δοκιμών (Accelerated shelf life testing -ASLT) και παραμέτρων όπως ο συντελεστής Q_{10}, που αντιπροσωπεύει την μεταβολή του ρυθμού μιας αντίδρασης υποβάθμισης του τροφίμου όταν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 10 °C, επιτρέπει αξιόπιστη πρόβλεψη της διατηρησιμότητας σε συνθήκες της αλυσίδας σε κλάσμα του πραγματικού χρόνου. Αυτό αποτελεί τη βάση για τεκμηριωμένη και ορθολογικότερη σήμανση της εμπορικής ζωής και αποτελεσματικότερη διαχείριση της αλυσίδας, με στόχο τόσο την ποιότητα όσο και τη μείωση της σπατάλης τροφίμων.[4]

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η κινητική μελέτη της διατηρησιμότητας θερμικά επεξεργασμένων έτοιμων γευμάτων λαβρακιού με κινόα και λαχανικά και της επίδρασης του εμπλουτισμού με φυσικό εκχύλισμα πολυφαινολών στη διατροφική αναβάθμιση του τροφίμου. Με τη μέθοδο ASLT υπολογίζεται η βελτίωση της ποιότητας και η αύξηση της εμπορικής ζωής σε πραγματικές συνθήκες από την παραγωγή στην τελική ανάλωση.

Μεθοδολογία

Η πειραματική μεθοδολογία βασίστηκε σε επιταχυνόμενη μελέτη διάρκειας ζωής (Accelerated Shelf Life Testing, ASLT) νέων προϊόντων φιλέτου λαβρακιού με κινόα και λαχανικά. Τα προϊόντα υφίστανται εμπορική αποστείρωση (F_o > 5) και συσκευάζονται εντός πολυστρωματικών περιεκτών PP/EVOH/PP. Στην πρώτη ομάδα δειγμάτων δεν προστέθηκε εκχύλισμα, ενώ η δεύτερη ομάδα περιείχε υδατικό εκχύλισμα πολυφαινολών δεντρολίβανου-ρίγανης σε επίπεδο προσθήκης 1% w/w. Όλα τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε θαλάμους ελεγχόμενων συνθηκών, σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C. Μετρήθηκαν δείκτες οξειδωτικής υποβάθμισης του περιεχόμενου ελαίου του τροφίμου (Αριθμός Υπεροξειδίων, k_{232}, k_{270}, αριθμός *p*-ανισιδίνης), δείκτες πρωτεϊνικής αποδόμησης (Ολικό πτητικό βασικό άζωτο-TVBN), περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες (Folin–Ciocalteu) και σε επιμέρους φαινολικά συστατικά μέσω υγρής χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με συστοιχία διόδων (HPLC-DAD). Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υφής, χρώματος, pH, υγρασίας καθώς και οργανοληπτική αξιολόγηση από εκπαιδευμένο πάνελ δοκιμαστών. Τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για την κινητική περιγραφή της υποβάθμισης και την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής του τροφίμου με ή χωρίς εμπλουτισμό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ως τελικό κριτήριο για την απόρριψη του προϊόντος λαμβάνεται η συνολική αρέσκεια, η οποία πρέπει να υπερβαίνει το 5/9 για να είναι το προϊόν αποδεκτό από τον καταναλωτή.

Αποτελέσματα και Συζήτηση

Καταρχάς το υδατικό εκχύλισμα πολυφαινολών δεντρολίβανου-ρίγανης εξετάστηκε ως προς τα περιεχόμενα ολικά φαινολικά συστατικά (Total Phenolic Content, TPC), και επίσης αναλύθηκε με HPLC-DAD για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των επιμέρους ουσιών. Το περιεχόμενό του σε TPC ανήλθε σε 82.3 g/kg εκχυλίσματος (εκφρασμένα ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος-GAE), ταυτοποιήθηκαν δε ως κύρια

βιοδραστικά συστατικά το καφεϊκό, ροσμαρινικό και λιθοσπερμικό οξύ. Η συνολική συγκέντρωση των παραπάνω φαινολικών οξέων ανήλθε σε 10.1 g/kg εκχυλίσματος (εκφρασμένα ως ισοδύναμα καφεϊκού οξέος-CAE). Η προσθήκη του υδατικού εκχυλίσματος είχε ως στόχο την ενίσχυση του προϊόντος σε φαινολικά συστατικά, γεγονός που θα μπορούσε να έχει σημαντικά διατροφικά οφέλη για τους καταναλωτές. Οι περιεκτικότητες σε TPC στα δείγματα control και στα εμπλουτισμένα προσδιορίστηκαν αντίστοιχα σε 791 και 938 mgGAE/kg τροφίμου. Το προϊόν αναβαθμίστηκε σε φαινολικό περιεχόμενο κατά 147 mg GAE/kg τροφίμου. Το περιεχόμενο σε φαινολικά οξέα στα εμπλουτισμένα δείγματα προσδιορίστηκε στα 39 mgCAE/kg τροφίμου.

Ακολούθησαν τα πειράματα επιταχυνόμενων δοκιμών διατηρησιμότητας, τα οποία αξιολογήθηκαν για το σύνολο των παραμέτρων. Όσον αφορά την πρωτεϊνική υποβάθμιση, ο δείκτης TVBN εκφράζεται με κινητική μηδενικής τάξης με εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία που περιγράφεται με Q_{10} = 2. Αντίστοιχη εικόνα παρατηρείται και στην οξείδωση του ελαίου του τροφίμου, με τα αποτελέσματα να δείχνουν θερμοεξαρτώμενη αύξηση στους δείκτες οξείδωσης και στις δύο σειρές δειγμάτων. Ως προς την υφή του φιλέτου ψαριού, οι παράμετροι της μασητικότητας, της σκληρότητας και του κομμιώδους παρουσίασαν αύξηση στις υψηλές θερμοκρασίες, λόγω απώλειας υγρασίας. Η χρωματική μεταβολή παρουσίασε επίσης προοδευτική αύξηση με τον χρόνο αποθήκευσης, με σημαντική εξάρτηση από τη θερμοκρασία λόγω φαινομένων μη ενζυμικής αμαύρωσης. Η μεταβολή της συνολικής οργανοληπτικής αποδοχής περιγράφηκε ως μηδενικής τάξης φαινόμενο με θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού με Q_{10}=1.7-1.8 για τα control και τα εμπλουτισμένα δείγματα. Οι αντίστοιχες τιμές για την οργανοληπτική αξιολόγηση του ταγγισμού είναι 2.1 και 1.5 μεταξύ 35°C και 45°C. Οι ρυθμοί υποβάθμισης της συνολικής αρέσκειας στους 25°C υπολογίζονται σε 0.070 d^{-1} και 0.086 d^{-1} για τις σειρές με εμπλουτισμένα και control δείγματα, με την συνολική διάρκεια ζωής του προϊόντος στους 25°C να εκτιμάται σε 12 και 14 μήνες για τα control και τα εμπλουτισμένα δείγματα αντίστοιχα.

Κατά τα πειράματα ASLT μελετήθηκε η μεταβολή της περιεκτικότητας σε ολικές φαινόλες (TPC) και στις δύο σειρές δειγμάτων, καθώς και των φαινολικών οξέων στο εμπλουτισμένο τρόφιμο. Οι ενώσεις αυτές παρουσίασαν μείωση κατά την αποθήκευση, με τον ρυθμό υποβάθμισης να αυξάνεται στις υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που υποδηλώνει έντονη θερμοκρασιακή εξάρτηση. Η υποβάθμιση των ολικών φαινολών και των φαινολικών οξέων περιγράφεται από κινητική πρώτης τάξης, με Q_{10} = 3.3-3.5.

Συμπεράσματα

Η ποιοτική υποβάθμιση του αποστειρωμένου προϊόντος λαβρακιού με κινόα ελέγχεται κυρίως από θερμοεξαρτώμενες χημικές διεργασίες, οι οποίες επηρεάζουν δείκτες όπως το TVBN, το χρώμα και η οργανοληπτική αποδοχή, η οποία αποτέλεσε την καθοριστική παράμετρο για τον προσδιορισμό της διατηρησιμότητας. Η προσθήκη εκχυλίσματος δεντρολίβανου–ρίγανης αύξησε το πολυφαινολικό περιεχόμενο του προϊόντος, μεταβάλλοντας την εκτιμώμενη διάρκεια ζωής στο εξεταζόμενο χρονικό διάστημα κατά δύο μήνες. Η διάρκεια ζωής του προϊόντος σε θερμοκρασία 25°C εκτιμάται στους 12 μήνες για τη σειρά των control δειγμάτων και 14 μήνες για τη σειρά των εμπλουτισμένων δειγμάτων.

Αναφορές

[1]- Ditudompo, S., Rungchang, S. and Pachekrepapol, U., 2022. *Quality changes and experimental accelerated shelf-life determination of ready-to-eat burgers made from striped catfish and salmon mince blend by thermal processing in retort pouches*. **J. Food Process. Preserv.**, 46, e16801.

[2]- Bou, R., Claret, A., Stamatakis, A., Martínez, B. and Guerrero, L., 2017. *Quality changes and shelf-life extension of ready-to-eat fish patties by adding encapsulated citric acid*. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 97(15), 5352–5360. https://doi.org/10.1002/jsfa.8424

[3]- Aubourg, S.P., 1998. *Lipid changes during long-term storage of canned tuna (Thunnus alalunga)*. **Z. Lebensm. Unters. Forsch. A**, 206, 33–37.

[4]- European Commission (2025). *Consumer segmentation study on food waste prevention and date marking: Final report.* **Directorate-General for Health and Food Safety (DG SANTE)**. Luxembourg: Publications Office of the European Union.

Κινητική μελέτη ποιότητας χυμού πορτοκαλιού μακράς διάρκειας σε μεταβαλλόμενες συνθήκες συντήρησης

Ε. Επισκόπου, Δ. Ζορμπά, Μ. Γιαννακούρου, Π. Ταούκης

Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: stratepisk@chemeng.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *Κινητική μελέτη, Επιταχυνόμενες δοκιμές αποθήκευσης, Προϊόντα μακράς διατηρησιμότητας, ποιοτικές παράμετροι, Διάρκεια ζωής*

Εισαγωγή

Ο χυμός πορτοκαλιού αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή προϊόντα φρούτων παγκοσμίως, καθώς είναι τρόφιμο με υψηλή διατροφική αξία, σημαντική περιεκτικότητα σε βιοδραστικά συστατικά και ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Στο εμπόριο, η πλειοψηφία των συσκευασμένων χυμών αποτελούν προϊόντα μακράς διάρκειας (shelf-stable), τα οποία έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία, με σκοπό να αποτραπεί η μικροβιακή αλλοίωση και η δράση ενζύμων, όπως η πηκτινομεθυλεστεράση (PME)[1]. Επομένως, η διάρκεια ζωής των θερμικά επεξεργασμένων χυμών καθορίζεται κυρίως από ποιοτικούς παράγοντες, όπως η απώλεια θρεπτικών συστατικών, με κύρια τη βιταμίνη C, η χρωματική υποβάθμιση και ο σχηματισμός προϊόντων αποδόμησης των σακχάρων του χυμού, καθώς και μεταβολές των ενώσεων που καθορίζουν τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του (άρωμα, γεύση, χρώμα) [2].

Η κινητική περιγραφή των φαινομένων ποιοτικής υποβάθμισης στους χυμούς, καθώς και η σύνδεσή τους με την οργανοληπτική αποδοχή του προϊόντος από τον καταναλωτή μέσω επιταχυνόμενων δοκιμών αποθήκευσης (Accelerated Shelf Life Testing - ASLT) αποτελούν σημαντικό εργαλείο για τον ακριβή προσδιορισμό της διατηρησιμότητας του τροφίμου σε πραγματικές συνθήκες αποθήκευσης. Η αποτελεσματικότερη εκτίμηση της διάρκειας ζωής του προϊόντος δύναται να συμβάλει στην ακριβέστερη σήμανση του και στη μείωση της σπατάλης τροφίμων, περιορίζοντας την απόρριψη ποιοτικά αποδεκτών προϊόντων, λόγω παρερμηνείας της ετικέτας «Ανάλωση κατά προτίμηση πριν από…», που προκαλεί το 10-20% της ετήσιας σπατάλης τροφής [3].

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η κινητική μελέτη της ποιοτικής υποβάθμισης χυμού πορτοκαλιού μακράς διατηρησιμότητας κατά την αποθήκευση, με τη μέθοδο ASLT. Για τον σκοπό αυτό, εξετάστηκαν τόσο χημικοί όσο και οργανοληπτικοί δείκτες ποιότητας, σε διαφορετικές, ισοθερμοκρασιακές και δυναμικές, συνθήκες αποθήκευσης.

Υλικά και Μέθοδοι

Σύμφωνα με τις αρχές της ASLT, ο χυμός αποθηκεύτηκε αρχικά σε θαλάμους ελεγχόμενων ισοθερμοκρασιακών συνθηκών, στους 25, 35, 45 και 50 °C. Μελετήθηκε το περιεχόμενο του χυμού σε βιταμίνη C και 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF) με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC-DAD), ενώ προσδιορίστηκαν το χρώμα, το pH, η οξύτητα, τα ολικά στερεά του χυμού (°Brix), καθώς και η θολότητα και το ιξώδες του. Επιπλέον, προσδιορίστηκε το προφίλ πτητικών συστατικών του χυμού με αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μαζών (GC-MS), με τα κύρια πτητικά συστατικά να μελετώνται ως προς την υποβάθμισή τους κατά την αποθήκευση. Τέλος, ο χυμός αξιολογείται οργανοληπτικά από εκπαιδευμένο πάνελ δοκιμαστών, με κλίμακα αρεσκείας 1-9. Από τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα, είναι δυνατή η κινητική περιγραφή της υποβάθμισης και η πρόβλεψη της διάρκειας ζωής του τροφίμου, με κριτήρια προσδιορισμού της διατηρησιμότητας να ορίζονται τα σημεία που ο χυμός χάνει το 50% της βιταμίνης C και η συνολική οργανοληπτική αποδοχή του προϊόντος < 5/9. Για την επιβεβαίωση των ανωτέρω μοντέλων πρόβλεψης διάρκειας ζωής, διενεργήθηκε ένα ανεξάρτητο, μη ισοθερμοκρασιακό

πείραμα. Τα δείγματα χυμού αποθηκεύτηκαν σε ελεγχόμενο θάλαμο θερμοκρασίας, ακολουθώντας προκαθορισμένο προφίλ θερμοκρασίας, με διαδοχικά στάδια στους 25, 30, 35 και 45 °C, με τη θερμοκρασία να μεταβάλλεται περιοδικά κατά τη διάρκεια του πειράματος, και να καταγράφεται συστηματικά. Η κινητική ανάλυση των φαινομένων υποβάθμισης πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη τη χρονική κατανομή των θερμοκρασιών και τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των ρυθμών αντίδρασης, σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius. Για την πρόβλεψη των μη ισοθερμοκρασιακών δεδομένων, υπολογίστηκε η ισοδύναμη θερμοκρασία αποθήκευσης (T_{eff}), η οποία αντιστοιχεί στην ισοθερμοκρασιακή συνθήκη που θα οδηγούσε στο ίδιο συνολικό κινητικό αποτέλεσμα υποβάθμισης της ποιότητας, με τα τελικά δεδομένα του μη ισοθερμοκρασιακού πειράματος να συγκρίνονται με τις θεωρητικές τιμές που προβλέπονται από τα ισοθερμοκρασιακά κινητικά μοντέλα, με βάση το δευτερογενές μοντέλο του Arrhenius.

Αποτελέσματα και Συζήτηση

Αρχικά, το περιεχόμενο του χυμού ως προς τη βιταμίνη C μετρήθηκε με HPLC και βρέθηκε ίσο με 35.4 mg/100 mL, σε χρόνο 0. Η απώλεια βιταμίνης βρέθηκε ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης στο διάστημα θερμοκρασιών που μελετήθηκε. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ρυθμού περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius με E_a=88 ± 11 KJ/mol. Οι ρυθμοί υποβάθμισης της βιταμίνης C για τους 25,35,45 και 50 ^oC βρέθηκαν ίσοι με 0.001 ± 0.0002 d^{-1}, 0.002 ± 0.0002 d^{-1}, 0.006 ± 0.001 d^{-1} και 0.011 ± 0.001 d^{-1} αντίστοιχα. Σύμφωνα με τις παραπάνω σχέσεις, ο χυμός χάνει το 50% της βιταμίνης C στους 25°C σε 14 μήνες, που αποτελεί κριτήριο προσδιορισμού της διατηρησιμότητάς του. Για τον σχηματισμό της HMF, παρατηρείται ότι στο θερμοκρασιακό εύρος 35-50^oC εμφανίζει κινητική πρώτης τάξης. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ρυθμού περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius με E_a = 135 ± 14 KJ/mol. Οι αντίστοιχοι ρυθμοί για τους 45 και 50 ^oC είναι 0.039 d^{-1} και 0.143 d^{-1}. Τα αποτελέσματα αυτά είναι συμβατά με αντίστοιχες δημοσιεύσεις [1,4] υποδηλώνοντας θερμοεξαρτώμενες σχέσεις μεταξύ της συγκέντρωσης βιταμίνης C και HMF με το χρόνο.

Θερμοεξαρτώμενες σχέσεις υποβάθμισης με το χρόνο παρουσιάζει και το χρώμα για τις παραμέτρους ΔE* και C* (σταδιακή αύξηση και μείωση αντίστοιχα) με Q_{10}=2. Η θολότητα αυξάνεται στις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ °Brix, pH και οξύτητα μένουν σταθερά. Ως προς τα πτητικά συστατικά, το κύριο εξ αυτών είναι το λεμονένιο, το οποίο εμφανίζει ισχυρά θερμοεξαρτώμενη σχέση μείωσης με το χρόνο. Όσον αφορά στην οργανοληπτική αξιολόγηση, η συνολική αποδοχή του προϊόντος παρουσιάζει μείωση με κινητική μηδενικής τάξης, με ρυθμούς 0.010 ± 0.001 d^{-1}, 0.028 ± 0.007 d^{-1}, 0.060 ± 0.005 d^{-1} και 0.118 ± 0.004 d^{-1} σε 25,35,45 και 50 ^oC αντίστοιχα. Η διάρκεια ζωής του χυμού, βάσει της συνολικής αποδοχής του, εκτιμάται σε 14 μήνες στους 25^oC. Το πείραμα σε μεταβαλλόμενες συνθήκες, επιβεβαίωσε ότι το κινητικό μοντέλο που βασίστηκε στα ισοθερμοκρασιακά πειράματα προβλέπει ικανοποιητικά την εξέλιξη των ποιοτικών δεικτών (εντός του 95% ορίου εμπιστοσύνης), σε ισοδύναμη θερμοκρασία T_{eff} ≈ 33^oC.

Συμπεράσματα

Η ποιοτική υποβάθμιση του χυμού πορτοκαλιού μακράς διατηρησιμότητας παρουσιάζει έντονη θερμοεξάρτηση, με τη βιταμίνη C να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και τον σχηματισμό HMF να επιταχύνεται στις υψηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης. Η υποβάθμιση της ποιότητας του προϊόντος λόγω θερμοκρασίας και χρόνου αποθήκευσης εκφράζεται επίσης μέσω μεταβολών στο χρώμα, στη θολότητα και στα πτητικά συστατικά, ενώ άλλες παράμετροι, όπως τα °Brix, παραμένουν σχετικά σταθερές. Με βάση την συνολική οργανοληπτική αποδοχή και την υποβάθμιση της βιταμίνης C κατά 50%, η διάρκεια ζωής του χυμού στους 25°C υπολογίζεται σε 14 μήνες.

Αναφορές

[1]- Polydera, A.C., Stoforos, N.G. and Taoukis, P.S., 2005. *Quality degradation kinetics of pasteurised and high pressure processed fresh Navel orange juice: Nutritional parameters and shelf life*. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 6(1), pp.1–9.

[2] - Wibowo, S., Grauwet, T., Santiago, J.S., Tomic, J., Vervoort, L., Hendrickx, M. and Van Loey, A., 2015. *Quality changes of pasteurised orange juice during storage: A kinetic study of specific parameters and their relation to colour instability*. Food Chemistry, 187, pp.140–151.

[3]- Natural Resources Defense Council (NRDC), 2013. *The dating game: How confusing labels land billions of pounds of food in the trash.* Issue Brief IB:13-09-a. New York: NRDC.

[4] - Burdurlu, H.S., Koca, N. and Karadeniz, F., 2006. *Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage*. Journal of Food Engineering, 74, pp.211–216.

Επίδραση της συγκέντρωσης της βιταμίνης D_3 στην βιοπροσβασιμότητα – Μαθηματική μοντελοποίηση

Ε. Πασίδη[1], Ν. Στρατής[1] και Π. Βαρελτζής[1]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: egpasidi@cheng.auth.gr

Λέξεις κλειδιά: *βιταμίνη D3; βιοπροσβασιμότητα; in vitro πέψη; κινητική μοντελοποίηση*

Εισαγωγή

Η συμπεριφορά της συγκέντρωσης της βιταμίνης D3 κατά την εντερική πέψη αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τον εντοπισμό των εξαρτώμενων παραμέτρων που απαιτούνται για τον σχεδιασμό φορέων με βελτιωμένη βιοπροσβασιμότητα. Η ποσοτική κατανόηση των φαινομένων απελευθέρωσης, λιπόλυσης και μικκυλιοποίησης είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη προβλεπτικών μοντέλων και τη βελτιστοποίηση των συστημάτων μεταφοράς λιποδιαλυτών μικροσυστατικών.

Υλικά και Μέθοδοι

Παρασκευάστηκαν γαλακτώματα διαφορετικών συγκεντρώσεων βιταμίνης D_3 με τη βοήθεια ομογενοποιητή υπερήχων. Για την *in vitro* πέψη εφαρμόστηκε το πρωτόκολλο INFOGEST. Δείγματα λήφθηκαν ανά πέντε λεπτά εντερικής φάσης, προκείμενου να προσδιοριστεί η μεταβολή της συγκέντρωσης της βιταμίνης. Η ποσότητα της βιταμίνης σε κάθε δείγμα προσδιορίστηκε μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του βαθμού λιπόλυσης τόσο στην γαστρική όσο και στην εντερική φάση. Τα πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν στην δημιουργία ενός μοντέλου εκτίμησης μη γραμμικών παραμέτρων (parameter estimation), χρησιμοποιώντας τον enhanced scatter search (ESS) αλγόριθμο. Το σύστημα διαφορικών που εφαρμόστηκε για την περιγραφή των φυσικοχημικών διαδικασιών κατά την πέψη της βιταμίνης περιλαμβάνει την απελευθέρωση της βιταμίνης από τη μήτρα, την λιπόλυση και τη μικυλλιοποίηση.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η βιοπροσβασιμότητα της βιταμίνης D_3 παρουσιάζει εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση (BI 0.69±0.01, 0.53±0.02, 0.53±0.01, 0.56±0.03, 0.61±0.01 για 10, 25, 50, 75 και 100 μg/ml αντίστοιχα), ενώ το προφίλ μεταβολής της συγκέντρωσης κατά την εντερική πέψη εμφανίζεται ανεξάρτητο της αρχικής συγκέντρωσης. Η προσαρμογή της κινητική προσέγγισης στα πειραματικά δεδομένα εμφάνισε σφάλμα MAPE 12.3±1.7%, ενώ το σφάλμα (MAPE) της προβλεπτικής ικανότητας ανήλθε στο16.9±9.6%. Η κατανομή των παραμέτρων ανέδειξε μεταβλητότητα ως προς τη δυνατότητα ταυτοποίησης τους, γεγονός που μπορεί να περιορίζει την ακρίβεια πρόβλεψης.

Συμπεράσματα

Η συμπεριφορά της συγκέντρωσης της βιταμίνης D_3 κατά την πέψη εμφανίζεται ανεξάρτητη από την αρχική συγκέντρωση του δείγματος, ενώ η τελική βιοπροσβασιμότητα εμφανίζει μικρή εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση. Το αναπτυγμένο μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς της συγκέντρωσης της βιταμίνης D_3 κατά την εντερική πέψη, με συγκεκριμένους περιορισμούς που σχετίζονται με την ταυτοποίηση παραμέτρων. Τα αποτελέσματα της έρευνας μπορούν να συμβάλλουν στον ορθολογικό σχεδιασμό φορέων με βελτιωμένη βιοπροσβασιμότητα λιποδιαλυτών βιταμινών.

Αναφορές

Brodkorb, A., Egger, L., Alminger, M., et al., 2019. INFOGEST static in vitro simulation of gastrointestinal food digestion. *Nature Protocols*, 14, 991–1014. https://doi.org/10.1038/s41596-018-0119-1

Infantes-Garcia, M.R., Verkempinck, S.H.E., Hendrickx, M.E., Grauwet, T., 2021. Kinetic modeling of in vitro small intestinal lipid digestion as affected by the emulsion interfacial composition and gastric prelipolysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69, 4708–4719. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c00432

Salvia-Trujillo, L., Qian, C., Martín-Belloso, O., McClements, D.J., 2013. Influence of particle size on lipid digestion and β-carotene bioaccessibility in emulsions and nanoemulsions. *Food Chemistry*, 141, 1472–1480. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.04.050

Yanhai, Z., Yan, J., Qun, X., Rohrer, J., 2016. Simultaneous determination of vitamins A, E, and D_3 in milk-based nutritionals by on-line two-dimensional HPLC. *Journal of Food and Drug Analysis*. https://doi.org/10.3724/sp.j.1123.2014.11009

Ye, Z., Cao, C., Li, R., Cao, P., Li, Q., Liu, Y., 2019. Lipid composition modulates the intestine digestion rate and serum lipid status of different edible oils: A combination of in vitro and in vivo studies. *Food & Function*, 10, 1490–1503. https://doi.org/10.1039/c8fo01290c

Ενίσχυση της αντιοξειδωτικής ικανότητας και της οξειδωτικής σταθερότητας αφυδατωμένης σούπας από παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακιού μέσω ελεγχόμενης θερμικής προεπεξεργασίας

Ι. Σεμένογλου[1], Α. Λημναίος[1], Π. Ταούκης[1] και Μ. Γιαννακούρου[1]

[1]Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: isemen@chemeng.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *Παραπροϊόντα φιλετοποίησης; Ανάπτυξη αφυδατωμένου προϊόντος; Αντιδράσεις Maillard; Οξείδωση λιπαρών*

Εισαγωγή

Οι υδατοκαλλιέργειες αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους κλάδους της βιομηχανίας τροφίμων στην Ελλάδα, καλύπτοντας το 71% της συνολικής παραγωγής ιχθύων. Το λαβράκι (*Dicentrarchus labrax*) είναι ένα από τα σημαντικότερα εκτρεφόμενα είδη, με ετήσια παραγωγή 55300 τόνους το 2023, καλύπτοντας το 55% της Ευρωπαϊκής και το 19% της παγκόσμιας παραγωγής (ΕΛΟΠΥ, 2024). Ωστόσο, η παγκόσμια παραγωγή παραπροϊόντων από την αλίευση μέχρι και την κατανάλωση των ιχθύων εκτιμάται σε ποσοστό 35% επί των συνολικών αλιευμάτων. Εκτιμάται ότι το 70% των αλιευμάτων υπόκειται σε κάποιο στάδιο επεξεργασίας μετά την αλίευση, όπως η απεντέρωση και η φιλετοποίηση. Για αρκετές δεκαετίες, τα παραγόμενα παραπροϊόντα, είτε απορρίπτονταν, είτε αξιοποιούνταν σε εφαρμογές χαμηλής αξίας, όπως η παραγωγή ιχθυάλευρων ή λιπασμάτων (Coppola et al., 2021). Ωστόσο, αυτή η βιομάζα είναι πλούσια σε βιοδραστικά συστατικά, όπως τα ω-3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και οι πρωτεΐνες, και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη καινοτόμων προϊόντων τροφίμων, όπως μια αφυδατωμένη σούπα.

Σε αφυδατωμένα τρόφιμα, η μελέτη της οξείδωσης των λιπαρών και η επιβράδυνση του ρυθμού της αποτελούν τις σημαντικότερες προκλήσεις. Η οξείδωση οδηγεί στον σχηματισμό δευτερογενών προϊόντων, τα οποία επηρεάζουν αρνητικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τη διατροφική αξία. Η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για τη σταθερότητα των αφυδατωμένων προϊόντων, επηρεάζοντας την κινητική, τόσο της οξείδωσης, όσο και των παράλληλων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο τρόφιμο. Μεταξύ αυτών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αντιδράσεις Maillard, οι οποίες πραγματοποιούνται μεταξύ αναγωγικών σακχάρων και αμινομάδων κατά τη θερμική επεξεργασία ή κατά τη μακρά αποθήκευση των τροφίμων. Αποτέλεσμα των αντιδράσεων είναι και η μεταβολή στο χρώμα, η οποία μπορεί να λειτουργήσει ως έμμεσος δείκτης της εξέλιξής τους (Chevalier et al., 2001). Ορισμένα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών έχουν συσχετιστεί με αντιοξειδωτική δράση. Η κατανόηση της συμβολής αυτών των αντιδράσεων στη διαμόρφωση της αντιοξειδωτικής ικανότητας θα μπορούσε να οδηγήσει στην ανάπτυξη στοχευμένων στρατηγικών θερμικής προεπεξεργασίας, με στόχο τη βελτίωση της σταθερότητας τροφίμων που προέρχονται από παραπροϊόντα ιχθυοκαλλιέργειας.

Στόχος της μελέτης ήταν η ανάπτυξη αφυδατωμένης σούπας από παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακιού και η διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας αποθήκευσης στην αντιοξειδωτική ικανότητα και την οξειδωτική σταθερότητα του προϊόντος, με έμφαση στον ρόλο των αντιδράσεων Maillard.

Υλικά και Μέθοδοι

Τα παραπροϊόντα της φιλετοποίησης λαβρακιού υποβλήθηκαν σε βρασμό για 1 h. Στη συνέχεια, το μίγμα ομογενοποιήθηκε, αφυδατώθηκε υπό κατάψυξη για 48 h (0.017 mbar, -54°C) και συσκευάστηκε σε

πολυστρωματικό υλικό (PET12/ALU80/PE80. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες (20°C–50°C) και περιβάλλον σχετικής υγρασίας (22%–53% RH). Κατά την αποθήκευση, προσδιορίστηκε η πρωτογενής (αριθμός υπεροξειδίων, PV) και δευτερογενής οξείδωση των λιπαρών (αριθμός π-ανισιδίνης, p-AV), το χρώμα (συνολική μεταβολή του χρώματος, ΔE) και πραγματοποιείτο οργανοληπτική αξιολόγηση.

Για την επιβεβαίωση της πρόσθετης αντιοξειδωτικής προστασίας λόγω των προϊόντων των αντιδράσεων Maillard, σε δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 50°C, προσδιορίστηκε η μεταβολή της αντιοξειδωτικής ικανότητας μέσω του πρωτοκόλλου DPPH. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, νέα δείγματα σκόνης προαποθηκεύτηκαν στους 50°C για 5 d και στη συνέχεια, αποθηκεύτηκαν στους 20°C.

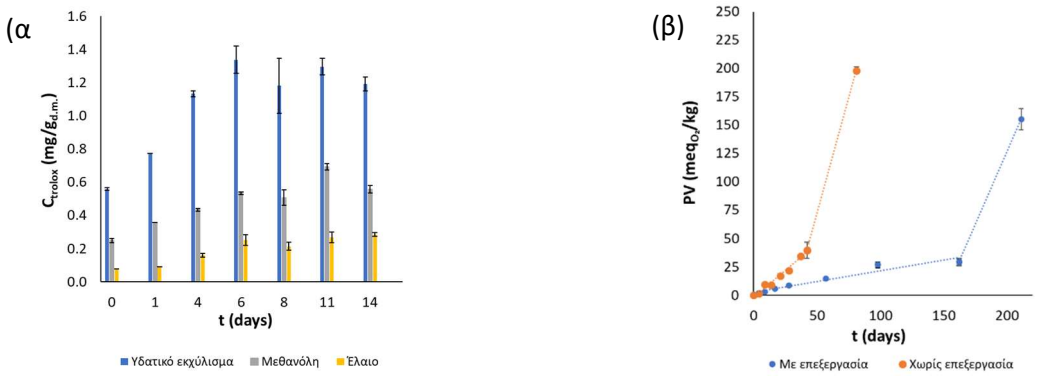
Αποτελέσματα και συζήτηση

Κατά την αποθήκευση των δειγμάτων, αυξήθηκαν σταδιακά το PV και η p-AV, με τη μικρότερη μεταβολή να παρατηρείται στους 50°C, γεγονός που αποδόθηκε στις αντιοξειδωτικές ιδιότητες των προϊόντων των αντιδράσεων Maillard. Αντιθέτως, η ΔE ήταν πιο έντονη στην υψηλότερη θερμοκρασία. Η μεταβολή του PV ακολούθησε κινητική μηδενικής τάξης, ενώ της ΔE κινητική πρώτης τάξης και προσδιορίστηκαν οι ρυθμοί της φάσης επώασης της οξείδωσης και της μεταβολής του χρώματος (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. *Σταθερές της οξείδωσης (k_1) και της μεταβολής του χρώματος ($k_{\Delta E}$) κατά την αποθήκευση αφυδατωμένης ψαρόσουπας στους 20 °C, 35 °C και 50°C (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση).*

Θερμοκρασία (°C)	k_1 (d^{-1})	$k_{\Delta E}$ (d^{-1})
20	0.94 ± 0.06	0.020 ± 0.005
35	0.29 ± 0.03	0.049 ± 0.006
50	0.01 ± 0.00	0.066 ± 0.006

Για τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 50°C, επιβεβαιώθηκε η αύξηση της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας, τόσο στο ίδιο το έλαιο, αλλά και σε υδατικά και μεθανολικά εκχυλίσματα που απομονώθηκαν. Στο Σχήμα 1(α) παρουσιάζεται η μεταβολή της αντιοξειδωτικής ικανότητας κατά την αποθήκευση, η οποία αυξήθηκε κατά 115%–216% την 6η μέρα αποθήκευσης σε σύγκριση με το χρόνο t=0. Επιπλέον, η μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα παρατηρήθηκε στα υδατικά εκχυλίσματα, γεγονός που συνάδει με το γεγονός ότι τα προϊόντα των αντιδράσεων Maillard, είναι υδατοδιαλυτά (Chevalier et al., 2001).



Σχήμα 1. *(α) Μεταβολή αντιοξειδωτικής ικανότητας αφυδατωμένης ψαρόσουπας κατά την αποθήκευση στους 50°C και (β) μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων δειγμάτων χωρίς ή με θερμική προεπεξεργασία κατά την αποθήκευση στους 20°C και σε 21% RH.*

Με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 1(β), για τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 50°C για 6 d και στη συνέχεια, μεταφέρθηκαν στους 20°C, παρατηρήθηκε σημαντική επιβράδυνση της οξείδωσης των λιπαρών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, με τους ρυθμούς στα επεξεργασμένα δείγματα να είναι κατά 66–80% μικρότεροι, σε σύγκριση με τους αντίστοιχους ρυθμούς των ανεπεξέργαστων δειγμάτων.

Συμπεράσματα

Η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης της αφυδατωμένης σούπας από παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακιού επιβράδυνε την οξείδωση, αλλά οδήγησε σε εντονότερη μεταβολή χρώματος, που αποδόθηκε στον σχηματισμό προϊόντων αντιδράσεων Maillard. Η αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας (έως 216%) στους 50°C επιβεβαίωσε τον ρόλο αυτών των προϊόντων στην ενίσχυση της οξειδωτικής σταθερότητας. Η εφαρμογή θερμικής επεξεργασίας μείωσε τους ρυθμούς οξείδωσης, αναδεικνύοντας μια αποτελεσματική στρατηγική για την ανάπτυξη σταθερών αφυδατωμένων προϊόντων και την αξιοποίηση παραπροϊόντων.

Ευχαριστίες: Η εργασία υποστηρίχτηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) στο πλαίσιο την «3ης Προκήρυξης ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για Υποψήφιους/ες Διδάκτορες» (Αριθμός Υποτροφίας: 6251).

Αναφορές

Coppola, D., Lauritano, C., Esposito, F. P., Riccio, G., Rizzo, C., & de Pascale, D. (2021). Fish Waste: From Problem to Valuable Resource. Marine Drugs, 19(2).

Chevalier, F., Chobert, J. M., Genot, C., & Haertlé, T. (2001). Scavenging of free radicals, antimicrobial, and cytotoxic activities of the Maillard reaction products of β-lactoglobulin glycated with several sugars. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49(10), 5031–5038.

ΕΛΟΠΥ. (2024). Ελληνική υδατοκαλλιέργεια - Ετήσια Έκθεση 2024. www.fishfromgreece.com

Αξιολόγηση Μοντέλων Ξήρανσης και Βελτιστοποίηση Παραμέτρων Εκχύλισης για την Αξιοποίηση των Αποβλήτων του φραγκόσυκου Opuntia ficus-indica

Θ.Γκόγκου[1], Σ.Κύρογλου[1], Μ.Βλάχος[1] και Π.Βαρελτζής[1]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας ΒιομηχανικώνΤροφίμων και Αγροτικών Βιομηχανιών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Corresponding author email: tgkogkou@cheng.auth.gr

Λέξεις κλειδιά: *opuntia ficus-indica; Καμπύλες ξήρανσης, φαινολικά; φλαβονοειδή; αντιοξειδωτική δράση.*

Εισαγωγή

Το φραγκόσυκο είναι ένας καρπός του φυτού Opuntia ficus-indica ευρέως διαδομένος στην Ελλάδα και την Κύπρο. Υπάρχουσες έρευνες και από άλλες περιοχές υπογραμμίζουν τις αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές, αντιφλεγμονώδεις, αντιδιαβητικές και αντικαρκινικές ιδιότητές του, καθιστώντας το ιδιαίτερα πολύτιμο για επιστημονική έρευνα και πιθανές εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων και μη τροφίμων.

Η ψυχρή έκθλιψη αποτελεί την κύρια διαδικασία για την παραγωγή του ελαίου, ωστόσο η ευρύτερη επεξεργασία του καρπού οδηγεί στη δημιουργία σημαντικού όγκου αποβλήτων. Βασικός άξονας της έρευνάς μας είναι η ανάκτηση και αξιοποίηση των βιοδραστικών ενώσεων που περιέχονται σε αυτά τα υπολείμματα.

Μέθοδοι

Οι στόχοι αυτού του έργου ήταν η βελτιστοποίηση της διαδικασίας ξήρανσης, η χρήση διαφορετικών συνθηκών προ-επεξεργασίας, η αξιολόγηση της επίδρασης της προ-επεξεργασίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες των εκχυλισμάτων σε σχετικά με αυτά χωρίς επεξεργασία.

Εφαρμόστηκε ένας κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός με σκοπό τη βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας ξήρανσης, της αναλογίας δείγματος-διαλύτη, αιθανόλης-νερού σε σχέση με τη συνολική περιεκτικότητα σε φαινόλες(TPC), φλαβονοειδή(TFC) και χρωστικές. Τα εκχυλίσματα αναλύθηκαν ως προς το αντιοξειδωτικό τους δυναμικό με DPPH για % αναστολή, συνολική περιεκτικότητα σε φαινόλες και συνολική περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή. Προσδιορίστηκε η επίδραση της προεπεξεργασίας στις ιδιότητες αυτές των εκχυλισμάτων. Επιπλέον, αξιολογήθηκε μια σειρά μαθηματικών μοντέλων ως προς την ικανότητά τους να περιγράψουν τον ρυθμό ξήρανσης. Ακόμη έγινε η ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των φαινολικών και φλανοειδών ενώσεων στα εκχυλίσματα από τις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν με χρήση υγρής χρωματογραφίας (HPLC).

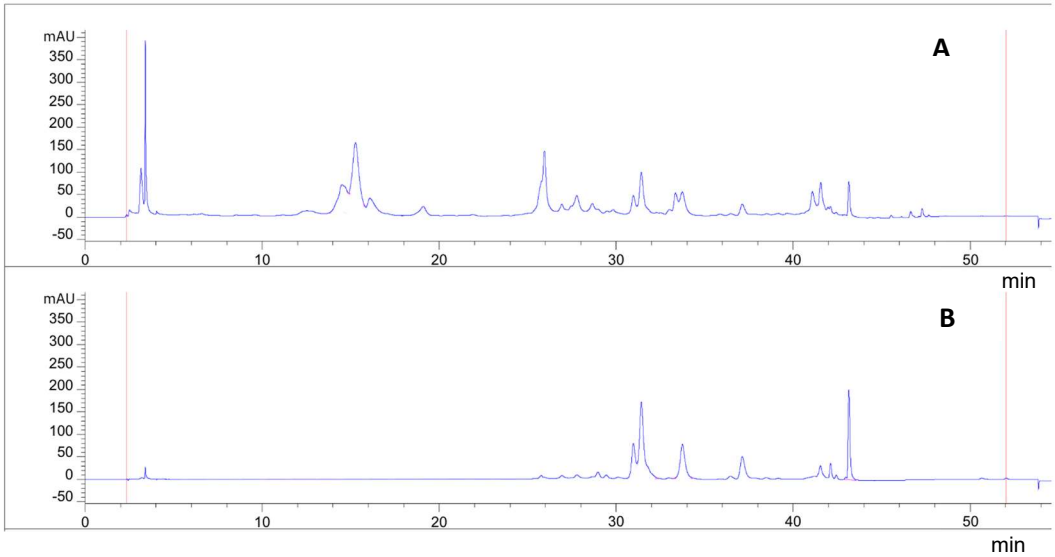
Αποτελέσματα και συζήτηση

Για την περιγραφή της κινητικής της ξήρανσης, τα μοντέλα Page, Logarithmic και Two Term αποδείχθηκαν τα καταλληλότερα. Λόγω της χρήσης διπλών εκθετικών όρων, το μοντέλο Two Term παρουσιάζει καλύτερη αναπαράσταση των διαφορετικών σταδίων της αφυδάτωσης, καθιστώντας το συχνά την βέλτιστη επιλογή. Επιπλέον, το μοντέλο Logarithmic φαίνεται να αποτυπώνει πιο αποτελεσματικά την πολυπλοκότητα των κινητικών προτύπων που παρατηρήθηκαν**.**

Η μέγιστη αντιοξειδωτική ικανότητα, η περιεκτικότητα σε φαινολικά και φλαβονοειδή, τόσο για την φλούδα όσο και για την πούλπα παρατηρήθηκε στους 75°C χωρίς προ-επεξεργασία.

Η ποιοτική ανάλυση των εκχυλισμάτων από τις βέλτιστες παραμέτρους επιβεβαίωσε την επιτυχή ανάκτηση σημαντικών βιοδραστικών μορίων. Μέσω υγρής χρωματογραφίας ταυτοποιήθηκαν το πισιδικο οξύ, το χλωρογενικό και το καφεϊκό οξύ, τα οποία συνοδεύονταν από π-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ,

ρουτίνη και κερκετίνη κυρίως στο δείγμα της φλούδας. Αντιθέτως, δεν ανιχνεύθηκε γαλλικό οξύ στα δείγματα.



Εικόνα 1.Ενδεικτικό χρωματογράφημα Α) 280nm για φαινολικές ενώσεις, Β) 366nm για φλαβανοειδή για φλούδα

Συμπεράσματα

Βάσει των πειραματικών δεδομένων, η θερμική κατεργασία μέσω συμβατικής ξήρανσης (75 °C) εξασφαλίζει τη μέγιστη διατήρηση των βιοδραστικών συστατικών. Η παρούσα μελέτη ανέδειξε τον φλοιό ως την κύρια πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών, ξεπερνώντας σημαντικά την απόδοση της πούλπας, γεγονός που τεκμηριώνει την ανάγκη εμπορικής του αξιοποίησης. Συνδυαστικά με τη στατιστική βελτιστοποίηση , αποδεικνύεται πως η στοχευμένη ρύθμιση των συνθηκών επεξεργασίας μπορεί να αναβαθμίσει ένα απλό απόβλητο σε ένα πολύτιμο λειτουργικό συστατικό.

Η εφαρμογή των βελτιστοποιημένων παραμέτρων εκχύλισης οδήγησε σε σημαντική βελτίωση της ανάκτησης βιοδραστικών ενώσεων. Συγκεκριμένα, η συνολική περιεκτικότητα σε φαινολικά (TPC) της φλούδας παρουσίασε αύξηση 2,0 φορές σε σύγκριση βάση αναφοράς, ενώ ο πολτός παρουσίασε αύξηση 1,15 φορές. Ομοίως, η συνολική περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή (TFC) αυξήθηκε 1,6 φορές στη φλούδα και 1,4 φορές στον πολτό, επιβεβαιώνοντας την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας βελτιστοποίησης, ιδίως για τα υποπροϊόντα της φλούδας.

Ευχαριστίες

Αυτή η έρευνα υποστηρίζεται από το Εθνικό Σχέδιο Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας Ελλάδα 2.0, με την χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης NextGenerationEU.

Αναφορές

M. Martins, M. H. Ribeiro, and C. M. M. Almeida, “Physicochemical, nutritional, and medicinal properties of Opuntia ficus-indica (L.) Mill. And its main Agro-industrial use: A review,” *Plants*, vol. 12, no. 7, p. 1512, Mar. 2023.

D. Daniloski *et al.*, “Recent developments on Opuntia spp., their bioactive composition, nutritional values, and health effects,” *Food Bioscience*, vol. 47, p. 101665, June 2022.

S. Manzur-Valdespino *et al.*, “Opuntia ficus-indica L. Mill Residues—Properties and Application Possibilities in Food Supplements,” *NATO Adv. Sci. Inst. Ser. E Appl. Sci.*, vol. 10, no. 9, p. 3260, May 2020.

P. Scarano, M. Tartaglia, D. Zuzolo, A. Prigioniero, C. Guarino, and R. Sciarrillo, “Recovery and Valorization of Bioactive and Functional Compounds from the Discarded of Opuntia ficus-indica (L.) Mill. Fruit Peel.”

I. Gómez-López, G. Lobo-Rodrigo, M. P. Portillo, and M. P. Cano, “Characterization, Stability, and Bioaccessibility of Betalain and Phenolic Compounds from Opuntia stricta var. Dillenii Fruits and Products of Their Industrialization,” *Foods*, vol. 10, no. 7, July 2021.

A. Shahid, A. Imran, M. U. Arshad, and F. Saeed, “Green technologies aided extraction, characterization and structural elucidation of Nopal (Opuntia ficus-indica (L.) fruit and peel polyphenols,” J. Food Meas. Charact., vol. 19, no. 6, pp. 4407–4424, Apr. 2025.

L. Giraldo-Silva, B. Ferreira, E. Rosa, and A. C. P. Dias, “Opuntia ficus-indica Fruit: A Systematic Review of Its Phytochemicals and Pharmacological Activities,” Plants, vol. 12, no. 3, Jan. 2023.

M. Koubaa et al., “Recovery of colorants from red prickly pear peels and pulps enhanced by pulsed electric field and ultrasound,” Innov. Food Sci. Emerg. Technol., vol. 37, pp. 336–344, Oct. 2016.

I. Gómez-López, G. Lobo-Rodrigo, M. P. Portillo, and M. P. Cano, “Ultrasound-Assisted ‘Green’ Extraction (UAE) of Antioxidant Compounds (Betalains and Phenolics) from Opuntia stricta var. Dilenii’s Fruits: Optimization and Biological Activities,” Antioxidants (Basel), vol. 10, no. 11, Nov. 2021.

Συγκριτική Ανάλυση Λειτουργικών Ιδιοτήτων Κολλαγόνου ιχθύων Ψυχρών και Θερμών Υδάτων και εφαρμογές στη Βιομηχανία Τροφίμων

Γ. Οικονόμου[1] και Π. Βαρελτζής[1]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογιών Βιομηχανικών Τροφίμων και Αγροτικών Βιομηχανιών,

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Λέξεις κλειδιά: *κολλαγόνο ψαριών; ψυχρά ύδατα; θερμά ύδατα; λειτουργικές ιδιότητες; εφαρμογές τροφίμων*

Εισαγωγή

Το κολλαγόνο ιχθύων έχει αναγνωριστεί ως εναλλακτική λύση έναντι του κολλαγόνου θηλαστικών, λαμβάνοντας υπόψη την βιώσιμη αξιοποίηση των υποπροϊόντων μεταποίησης ιχθύων, τους χαμηλότερους κινδύνους μετάδοσης ασθενειών, καθώς και τους λιγότερους θρησκευτικούς και ηθικούς περιορισμούς. Ωστόσο, οι λειτουργικές ιδιότητες του κολλαγόνου ιχθύων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος και τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος τους. Η παρούσα ανασκόπηση στοχεύει στη συγκριτική ανάλυση του κολλαγόνου ιχθύων θερμών και ψυχρών υδάτων, με έμφαση στις εφαρμογές της βιομηχανίας τροφίμων, όπως τις δομικές, θερμικές, φυσικοχημικές και λειτουργικές ιδιότητες, και στη δημιουργία ενός πλαισίου λήψης αποφάσεων για τη βιομηχανία.

Μεθοδολογία

Πραγματοποιήθηκε συστηματική αναζήτηση στις βάσεις δεδομένων PubMed, Web of Science και Scopus για δημοσιεύσεις που αφορούν τις ιδιότητες κολλαγόνου Τύπου Ι από ψάρια ψυχρών και θερμών υδάτων, κυρίως μεταξύ 2015 και 2025. Από 215 αρχικές εγγραφές, 68 μελέτες πληρούσαν τα κριτήρια ένταξης: 7 για ψάρια ψυχρών υδάτων, 17 για ψάρια θερμών υδάτων και 3 συγκριτικές μελέτες.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Το κολλαγόνο των ιχθύων θερμών υδάτων παρουσίασε 6-10 φορές υψηλότερη ικανότητα συγκράτησης νερού και 1,7-2,3 φορές υψηλότερη ικανότητα συγκράτησης ελαίου. Οι τιμές Bloom για τους ιχθύες θερμών υδάτων κυμαίνονταν από 128-426 g, σε αντίθεση με τη ζελατίνη των ιχθύων ψυχρών υδάτων, η οποία σε πολλές περιπτώσεις δεν μπορούσε να σχηματίσει μετρήσιμα πηκτώματα. Αυτές οι διαφορές συνδέονται με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η οποία επηρεάζει την περιεκτικότητα σε ιμινοξέα και τη θερμική σταθερότητα του κολλαγόνου των ιχθύων. Οι θερμοκρασίες μετουσίωσης για το κολλαγόνο ψαριών κρύου νερού κυμαίνονταν από 10-19,4 °C και 26,1-36,5 °C για το κολλαγόνο ιχθύων θερμού νερού. Όσον αφορά τις ρεολογικές ιδιότητες, το κολλαγόνο θερμών υδάτων εμφάνισε υψηλότερο ιξώδες, ελαστική κυριαρχία (G’ > G”) και ισχυρότερη ικανότητα σχηματισμού πηκτώματος, ενώ τα ψυχρά είδη εμφάνισαν ιξωδοκυριαρχία (G” > G’). Επίσης, τα θερμά είδη παρουσίασαν υψηλότερη σταθερότητα αφρού (FS) και σταθερότητα γαλακτωματοποίησης (ESI). Ωστόσο, τα ψυχρά είδη εμφάνισαν υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση (DPPH IC_{50}: 0,8–1,5 mg/mL) και ισχυρότερη αναστολή του ενζύμου ACE (IC_{50}: 0,16–0,22 μM).

Πίνακας 1. *Βασικές λειτουργικές ιδιότητες κολλαγόνου ψυχρών και θερμών υδάτων*

Ιδιότητα	Ψυχρά ύδατα	Θερμά ύδατα
T_d (°C)	10–19,4	26,1–36,5
WHC (g/g)	3,57 (chum salmon)	23,9–34,1 (τιλάπια, κυπρίνος)
OHC (g/g)	15,6 (chum salmon)	26,5–35,7 (τιλάπια, κυπρίνος)
Bloom (g)	Μη μετρήσιμα πηκτώματα	128–426

Ρεολογία	Ιξωδοκυριαρχία (G'' > G')	Ελαστική κυριαρχία (G' > G'')

Εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων

Το κολλαγόνο θερμών υδάτων, λόγω υψηλής θερμικής σταθερότητας και ισχυρής πηκτοποίησης, είναι κατάλληλο για εφαρμογές σε προϊόντα κρέατος, γαλακτοκομικά, ζαχαροπλαστική και βιοδιασπώμενες συσκευασίες. Το κολλαγόνο ψυχρών υδάτων, με υψηλή διαλυτότητα και χαμηλό ιξώδες, είναι καταλληλότερο για ροφήματα, κατεψυγμένα προϊόντα και λειτουργικά συμπληρώματα διατροφής λόγω της αντιοξειδωτικής και αντιυπερτασικής δράσης των βιοδραστικών πεπτιδίων του.

Συμπεράσματα

Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα ευρήματα, προτείνεται ένα πλαίσιο λήψης αποφάσεων για τη βιομηχανία τροφίμων. Ένα άλλο σημαντικό εύρημα αυτής της συστηματικής ανασκόπησης ήταν η έλλειψη τυποποιημένων πρωτοκόλλων εκχύλισης και χαρακτηρισμού για τη βιομηχανική υιοθέτηση του κολλαγόνου ψαριού. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να θεσπιστούν καθολικές κατευθυντήριες γραμμές για την εμπορευματοποίηση του κολλαγόνου ψαριού ως βιώσιμης εναλλακτικής λύσης στη βιομηχανία τροφίμων.

Αναφορές

Farooq, S., et al. (2024). A review on marine collagen: Sources, extraction methods, colloids properties, and food applications. Collagen and Leather, 6(1), 11.

Zheng, Y., et al. (2024). Comparison of Structural and Physicochemical Characteristics of Skin Collagen from Chum Salmon and Nile Tilapia. Foods, 13(8), 1213.

Marsal, C. J. (2020). The investigation of the physical-chemical and functional properties of fish gelatin from warm-water fish (tilapia). University of Surrey.

Guan, Y., et al. (2022). Valorization of Fish Processing By-Products: Silver Carp Skin Type I Collagen. Foods, 11(19), 2985.

Islam, J. & Mis Solval, K. E. (2025). Recent Advancements in Marine Collagen. Marine Drugs, 23(5), 190.

In vitro προσομοίωση της πέψης φυτικών ελαίων εμπλουτισμένων με λυκοπένιο από παραπροϊόντα της βιομηχανίας επεξεργασίας τομάτας

Ι. Θάνου, Μ. Κατσούλη και Μ. Γιαννακούρου

Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: ithanou@chemeng.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *παραπροϊόντα βιομηχανίας τομάτας; φυτικά έλαια; λυκοπένιο; βιοπροσβασιμότητα; κολλοειδή συστήματα.*

Εισαγωγή

Η αξιοποίηση των παραπροϊόντων της βιομηχανίας τροφίμων αποτελεί σημαντική πρόκληση για τη σύγχρονη επιστήμη τροφίμων. Μεγάλο ποσοστό των παραπροϊόντων απορρίπτεται ή χρησιμοποιείται σε εφαρμογές χαμηλής προστιθέμενης αξίας, (λιπάσματα, ζωοτροφές), παρότι είναι πλούσιο σε βιοδραστικές ενώσεις που μπορούν να ανακτηθούν και να αξιοποιηθούν εκ νέου. Η βιομηχανία μεταποίησης τομάτας αποτελεί σημαντικό αγροδιατροφικό τομέα, με εκατομμύρια τόνους τομάτας να παράγονται παγκοσμίως ετησίως, οδηγώντας στη δημιουργία μεγάλων όγκων παραπροϊόντων, περίπου 20–40 εκατομμύρια kg παραπροϊόντων ετησίως, μόνο από την παραγωγή σάλτσας. Το κύριο παραπροϊόν, γνωστό ως «τσίπουρο τομάτας», αποτελείται από πούλπα, φλοιούς και σπόρους, και είναι πλούσιο σε βιοδραστικά συστατικά, όπως τα καροτενοειδή και κυρίως το λυκοπένιο, το οποίο παρουσιάζει ισχυρή αντιοξειδωτική δράση (Ntzimani et al., 2026). Για την ανάκτηση υδρόφοβων συστατικών, όπως τα καροτενοειδή, τα εδώδιμα φυτικά έλαια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικοί διαλύτες εκχύλισης έναντι των συμβατικών οργανικών διαλυτών, καθώς είναι ασφαλή για ανθρώπινη κατανάλωση και δεν απαιτείται απομάκρυνσή τους μετά την εκχύλιση, καθώς μπορούν να καταναλωθούν απευθείας ως εμπλουτισμένα έλαια με βιοδραστικά συστατικά. Η ανάπτυξη τέτοιων εμπλουτισμένων τροφίμων καθιστά αναγκαία τη μελέτη της βιοπροσβασιμότητας των βιοδραστικών συστατικών τους, δηλαδή του ποσοστού μιας ουσίας που απελευθερώνεται από τη μήτρα του τροφίμου και καθίσταται διαθέσιμη για απορρόφηση στο λεπτό έντερο. Για την απορρόφησή των υδρόφοβων συστατικών, είναι απαραίτητος ο σχηματισμός αμφίφιλων μεικτών μικκυλίων στο λεπτό έντερο, ο σχηματισμός των οποίων επηρεάζεται από την παρουσία λιπαρών. Επιπλέον, ο εγκλεισμός λιπόφιλων συστατικών σε κολλοειδείς δομές (έλαιο-σε-νερό γαλάκτωμα) μπορεί να επηρεάσει τη διαλυτοποίηση τους στα μικκύλια, ενισχύοντας τη λιπόλυση και κατ’ επέκταση τη βιοπροσβασιμότητά τους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα νανογαλακτώματα, τα οποία, λόγω μικρού μεγέθους σταγονιδίων και αυξημένης ειδικής επιφάνειας, μπορεί να ενισχύσουν περαιτέρω τη βιοπροσβασιμότητα του λυκοπενίου (McClements, 2021).

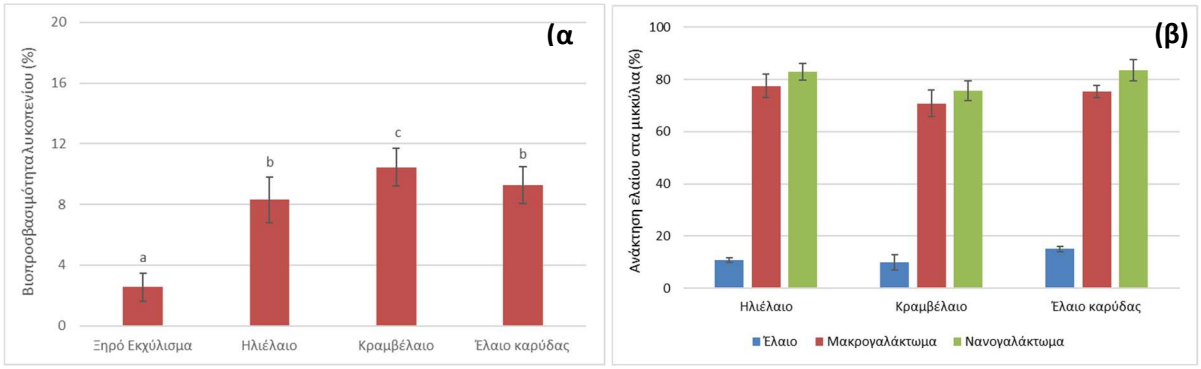
Υλικά και Μέθοδοι

Νωπό τσίπουρο τομάτας (89% w/w φλοιοί και σάρκα και 11% w/w σπόροι ξ.β., αρχική υγρασία 88% w/w), ξηράνθηκε σε ρεύμα αέρα στους 40°C για 24 h. Το ξηρό προϊόν κονιορτοποιήθηκε σε κοκκομετρία ≤ 250 μm και υποβλήθηκε σε εκχύλιση με εδώδιμα φυτικά έλαια (ηλιέλαιο, κραμβέλαιο, έλαιο καρύδας) στους 35°C, για 7 h, με αναλογία στερεού: υγρού 1:5 (g/g). Πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα (1:30 g/g) για την παραλαβή ξηρού εκχυλίσματος, μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, ως δείγμα αναφοράς. Τα εμπλουτισμένα έλαια χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή έλαιο-σε-νερό μάκρο- και νάνο- γαλακτωμάτων, με σύσταση 10% w/w έλαιο, 8% w/w Tween 80, και 82% w/w νερό. Χρησιμοποιήθηκε ομογενοποιητής υψηλής ταχύτητας (15000 rpm, 10 min, με στάγδην προσθήκη του ελαίου) για τον σχηματισμό μακρογαλακτώματος (μέγεθος σταγονιδίων >3.5 μm). Στη συνέχεια, το μακρογαλάκτωμα οδηγήθηκε σε ομογενοποιητή υψηλής πίεσης (600 bar, 4 κύκλους) για να προκύψει το νανογαλάκτωμα (μέγεθος σταγονιδίων <250 nm). Τόσο τα εμπλουτισμένα έλαια, όσο και τα αντίστοιχα

γαλακτώματα, υποβλήθηκαν σε *in vitro* προσομοίωση πέψης με το πρωτόκολλο INFOGEST 2.0, που προσομοιάζει τις φυσιολογικές συνθήκες του ανώτερου γαστρεντερικού συστήματος (Brodkorb et al., 2019). Προσδιορίστηκε η βιοπροσβασιμότητα του λυκοπενίου (συγκέντρωση λυκοπενίου στα μικκύλια ως προς την αρχική συγκέντρωση), καθώς και η ανάκτηση του ελαίου στα εντερικά μικκύλια μετά την πέψη, παράμετρος που υποδηλώνει την αποτελεσματικότητα της πέψης λιπαρών.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Για τη μελέτη της βιοπροσβασιμότητας του λυκοπενίου, τόσο το ξηρό εκχύλισμα, όσο και τα εμπλουτισμένα έλαια εισήχθησαν στην προσομοίωση της πέψης σε σταθερή συγκέντρωση (22-24 mg λυκοπενίου/kg ελαίου), προκειμένου να διασφαλιστεί ότι οι διαφορές μπορούν να αποδοθούν μόνο στην παρουσία ή απουσία του λιπαρού φορέα και στη σύσταση αυτού.



Σχήμα 1.(α) *Βιοπροσβασιμότητα (%) λυκοπενίου στο ξηρό εκχύλισμα και στα εμπλουτισμένα έλαια, και* ***(β)*** *Ανάκτηση (%) ελαίου στα μεικτά μικκύλια μετά την πέψη για το σύστημα μόνο με έλαιο, για το μακρο- και το νανο- γαλάκτωμα.*

Στο ***Σχήμα 1(α)*** παρατηρείται ότι η βιοπροσβασιμότητα του λυκοπενίου ήταν σημαντικά αυξημένη στα εμπλουτισμένα έλαια, σε σύγκριση με το ξηρό εκχύλισμα, επιβεβαιώνοντας ότι η παρουσία λιπαρών κατά την πέψη ενισχύει τη διαλυτοποίηση των καροτενοειδών στα εντερικά μικκύλια (Liang et al., 2021). Το κραμβέλαιο, που είναι πλούσιο σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα μακράς αλύσου, παρουσίασε την υψηλότερη βιοπροσβασιμότητα. Αντίθετα, το ηλιέλαιο, που είναι επιρρεπές σε οξείδωση λόγω του πολυακόρεστου χαρακτήρα του, εμφάνισε χαμηλότερες τιμές, ενώ το έλαιο καρύδας, παρουσίασε αντίστοιχα ποσοστά, πιθανώς λόγω της διαφορετικής κατανομής των λιπαρών οξέων μέσης αλύσου στα μικκύλια. Στο ***Σχήμα 1(β)*** παρατηρείται ότι μόνο το 10-15% του εμπλουτισμένου ελαίου που εισάγεται στο σύστημα ενσωματώνεται τελικά στα μεικτά μικκύλια. Συγκεκριμένα, το έλαιο καρύδας παρουσίασε το υψηλότερο ποσοστό (15%), που πιθανόν σχετίζεται με την υψηλή περιεκτικότητά του σε λιπαρά οξέα μέσης αλύσου, τα οποία υδρολύονται ταχύτερα σε σχέση με τα λιπαρά οξέα μακράς αλύσου. Παράλληλα, τα νανογαλακτώματα εμφάνισαν υψηλότερες τιμές σε σχέση με τα μακρογαλακτώματα, γεγονός που αποδίδεται στη μεγαλύτερη διεπιφάνεια ελαίου-νερού, η οποία αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων του συστήματος. Η αυξημένη διεπιφάνεια ελαίου-νερού διευκολύνει τη μεταφορά των λιπαρών στα μικκύλια, μέσω της δράσης των γαστρεντερικών ενζύμων (McClements, 2021). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η βιοπροσβασιμότητα του λυκοπενίου ενισχύθηκε σημαντικά στα νανογαλακτώματα, δίνοντας έως και πενταπλάσιες τιμές, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα έλαια.

Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη ανέδειξε τον καθοριστικό ρόλο της παρουσίας και της σύστασης του λιπαρού φορέα στη βιοπροσβασιμότητα του λυκοπενίου κατά την *in vitro* προσομοίωση της πέψης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η ανάπτυξη κολλοειδών δομών μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τη διαλυτοποίηση

λιπαρών στα εντερικά μικκύλια, υποδεικνύοντας τη δυνατότητα βελτίωσης της δυνητικής τους απορρόφησης.

Αναφορές

Brodkorb, A., Egger, E., Alminger, M., …, Wickham, M.S.J., Weitschies, W., Recio, I., 2019. INFOGEST static in vitro simulation of gastrointestinal food digestion. *Nature Protocols.*, 14(4), 991-1014.

Liang, X., Yan, J., Guo, S., McClements, D.J., Ma, C., Liu, X., Liu, F., 2021. Enhancing lycopene stability and bioaccessibility in homogenized tomato pulp using emulsion design principles. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 67, 102525.

Ntzimani, A., Tsevdou, M., Katsouli, M., Thanou, I., Tsimogiannis, D., Giannakourou, M., & Taoukis, P. 2025. Recovery of Carotenoids via Novel Extraction Technologies for the Valorization of Tomato By-Products. *Processes*, *13*(9), 2964.

McClements, D.J., 2021. Advances in edible nanoemulsions: Digestion, bioavailability, and potential toxicity. *Progress in Lipid Research*, 81, 101081.

From Structure to Process: Optimizing Arabinoxylan Recovery from Cereal By-Products

K. Karakoula[1], A. Karnaouri[2], P. Vareltzis[3], K. G. Kalogiannis[1]

[1]Department of Chemical Engineering – University of Western Macedonia, 50150, Kozani, Greece

[2]Laboratory of General and Agricultural Microbiology, Department of Crop Science, Agricultural University of Athens,11855, Athens, Attica, Greece

[3]Laboratory of Food and Agricultural Industries Technology, Department of Chemical Engineering – Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, Central Macedonia, Greece

*(*kkalogiannis@uowm.gr)*

Keywords: Arabinoxylans; Alkaline extraction; Process optimization; Cereal by-products; Biomass valorization.

Introduction

Cereal processing residues represent an abundant source of hemicellulosic polysaccharides, particularly arabinoxylans (AX), whose structural characteristics and recovery efficiency are closely associated with extraction conditions, underscoring the importance of understanding structure–processing interactions [1]**.** Emmer wheat (Triticum turgidum ssp. dicoccum) is an ancient cereal gaining increasing attention in sustainable food production due to its notable nutritional value and the distinctive composition of its dietary fiber fraction [2]. It generates significant agro-industrial by-products during milling, among which emmer wheat bran stands out as an underexplored source of bioactive polysaccharides. Arabinoxylans are valued in food applications for their water-holding, emulsifying, and prebiotic properties, supporting their use in health-oriented, clean-label products [3]. Emmer wheat bran, rich in AX and nutrients, is a promising functional ingredient source [4].

Materials and methods

Emmer wheat bran was subjected to sequential pretreatment, including defatting and enzymatic removal of starch and proteins to enhance hemicellulose accessibility. Alkaline extraction was performed under controlled conditions (0.57 M NaOH, 60 °C, 4 h), followed by ethanol precipitation, purification, and lyophilization. Structural characterization included the determination of the arabinose-to-xylose ratio and molecular weight distribution.

To further improve recovery efficiency, key operational variables—including alkali concentration, temperature, extraction time, and solid-to-liquid ratio—are systematically investigated through structured parametric variation. In parallel, additional cereal by-products (durum wheat bran, soft wheat bran, and corn bran) are evaluated under a unified extraction framework to enable comparative assessment. Process streams are examined to evaluate system-level recovery efficiency.

Results and discussion

Pretreatment achieved 72.5% starch removal and 98.4% protein removal, improving matrix accessibility before extraction. Alkaline extraction resulted in an AX yield of 6.0% (w/w) of destarched–deproteinized material, corresponding to 13.7% hemicellulose recovery.

Structural analysis showed a decrease in the arabinose-to-xylose ratio from 1.31 in the raw matrix to 0.63 in the extracted fraction, indicating reduced branching. Molecular weight ranged between 15.10 and 59.64 kDa depending on downstream processing, demonstrating the influence of process conditions on macromolecular organization.

Conclusions

Parametric analysis defines operational boundaries that balance recovery yield and structural preservation, facilitating comparative evaluation across different cereal feedstocks. Parallel analysis of the liquid streams enabled assessment of mass distribution and organic load throughout the process, providing an integrated evaluation of overall process performance.

Acknowledgements: The authors gratefully acknowledge financial support from the project "Support of research, educational and operational activities of the Department of Chemical Engineering", University of Western Macedonia (Project No: 80978).

References

[1] K. Karakoula, P. Vareltzis, and K. G. Kalogiannis, "Extraction and valorization of arabinoxylans from cereal processing By-Products: Current methods, challenges, and future perspectives," *J. Cereal Sci.*, vol. 128, p. 104381, Mar. 2026, doi: 10.1016/j.jcs.2026.104381.

[2] N. Mougiou *et al.*, "Valorizing Traditional Greek Wheat Varieties: Phylogenetic Profile and Biochemical Analysis of Their Nutritional Value," *Agronomy*, vol. 13, no. 11, p. 2703, Oct. 2023, doi: 10.3390/agronomy13112703.

[3] F. J. Hernández-Pinto *et al.*, "Arabinoxylans: A review on protocols for their recovery, functionalities and roles in food formulations," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 259, p. 129309, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.129309.

[4] S. Dhanavath and U. J. S. Prasada Rao, "Nutritional and Nutraceutical Properties of *Triticum dicoccum* Wheat and Its Health Benefits: An Overview," *J. Food Sci.*, vol. 82, no. 10, pp. 2243–2250, Oct. 2017, doi: 10.1111/1750-3841.13844.

Modeling, simulation and optimization of integrated milk pasteurization and membrane filtration processes

A. Bampzeli[1], E. Charakleias[2], M.C. Georgiadis[1]

[1]Aristotle University of Thessaloniki, School of Engineering, Department of Chemical Engineering, P.O. Box 455, Thessaloniki 54124, Greece

[2]Siemens Industry Software, London W6 7HA, United Kingdom

Corresponding author email: mgeorg@auth.gr

Keywords: *Milk pasteurization modeling; Membrane filtration modeling; Optimization of milk pasteurization; Integrated dairy processes; Dynamic simulation.*

Abstract

This work presents a model-based, computer-aided framework for the modeling, simulation, and optimization of integrated pasteurization and membrane filtration processes of a dairy plant producing milk powder. One of the key objectives is to evaluate how key physicochemical and biological phenomena, such as protein denaturation, fouling, enzyme inactivation, and microbial growth, affect process operating conditions, product-quality constraints, cleaning requirements, and utility consumption. Two process models are developed in the gPROMS™ FormulatedProducts platform to compare the performance of separate pasteurization and membrane filtration sections with an integrated configuration. A Global System Analysis is applied to capture interactions among key process variables and to quantify performance variability under process uncertainty. Model-based optimization is then conducted for both the individual processes and the integrated system. The optimization results suggest a pasteurization temperature of 73 °C (High-Temperature Short-Time method), an increase in the regenerative unit heat transfer area and allocation of 100% of diafiltration water to the third membrane stage, leading to 30%, 100% and 49% reductions in heating, chilled and diafiltration water usage, respectively. Furthermore, optimization of the integrated process yields a 9.9% increase in profit, demonstrating the benefits of a holistic, system-level approach to dairy process design and optimization.

Introduction

Figure 1 presents the overall methodology, the numerical solution procedure, and the results obtained at each stage. The main contributions of this work are summarized as follows:

- A modeling and simulation framework of the integrated milk pasteurization and membrane filtration process.
- Key factors affecting energy use, water consumption, product quality, and cost in the pasteurization and membrane filtration stages of milk powder production are modeled and simulated.
- Advanced sensitivity analyses techniques are used to provide a clear understanding of how key operating conditions and process variables affect overall process performance. This will contribute towards the reduction of uncertainty effects, support informed decision-making in plant operations, and focus control and experimentation efforts in selected operating conditions with the greatest impact.
- Coordinated optimization of the two process stages ensures that quality and hygiene standards are maintained while improving plant efficiency and economics.

• The integrated approach offers a framework for extending optimization to additional stages of the dairy production line and can also aid daily production planning operators and Cleaning-In-Place scheduling. The method supports more sustainable, cost-effective, and robust milk powder manufacturing.

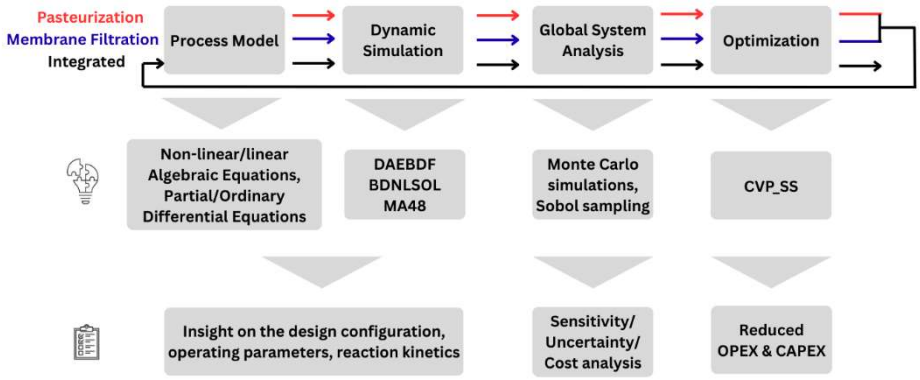


Figure 1. *Overview of the methodology, numerical solution procedure, and results obtained at each stage of the study.*

Conclusions

This work presents a modeling, simulation and optimization framework for milk pasteurization and membrane filtration both as separate processes and as an integrated system. Simulation results reveal that fouling has minimal impact on the heat transfer, with most deposits confined to the regenerative unit. *S. thermophilus* contamination is greater on the regenerative unit surface than in the bulk milk. Phosphatase inactivation occurs mainly in the heater and completes in the holder, which also represents the primary site of protein denaturation, highlighting the trade-off between product quality and hygiene assurance. Under optimized conditions, an accumulated β-LG conversion of 15.7% occurs in the holder. Among all variables, milk mass flow rate has the greatest influence, affecting fouling, filtration efficiency, and utility consumption. Milk protein fraction is not only affected by pasteurization but also influences membrane filtration together with the protein retention factor and target retentate solids content.

Advanced dynamic optimization techniques have been applied to improve overall process performance. The results show that optimizing the integrated system yields a 9.9% increase in profit compared to optimizing the two processes separately. The analysis also reveals that heating medium consumption represents the most cost-intensive utility in the plant. Increasing the heat exchanger's surface area reduces utility consumption. Overall, the findings emphasize the importance of integrated optimization strategies that leverage synergistic interactions between process units. The study provides a systematic framework for optimizing integrated milk powder production systems while maintaining a balanced trade-off between operational efficiency, product quality, and overall cost.

Future work will study the investigation of an efficient control policy aimed at maintaining milk temperature near its target value and determining the optimal scheduling of cleaning-in-place (CIP) operations. Implementing such strategies requires a validated model, using pilot-plant or industrial data. To this end, the systematic model-based estimation of macroscopic model parameters by minimizing deviations between model predictions and experimental or industrial measurements is a promising strategy. In practice, this decision is also constrained by external factors such as raw milk availability and overall plant capacity. Moreover, while the present study focuses on operational decisions, equipment sizes and

parameter uncertainties, a similar analysis could be extended to alternative equipment configurations and types, thereby providing additional insights into design-level decisions.

Acknowledgements: The authors would like to thank Siemens Digital Industries Software for the fruitful collaboration and for granting access to the gPROMS™ platform.

Μελέτη της θερμικής επεξεργασίας πορτοκαλοχυμού, με χρήση του εργαλείου της Υπολογιστικής Ρευστομηχανικής

Β. Κουσιαρής[1], Ε. Επισκόπου[1], Δ. Τσιμογιάννης[1] και Μ. Γιαννακούρου[1]

[1]Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: vasileios_kousiaris@mai.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *Μικροκυματική θέρμανση; πορτοκαλοχυμός, πηκτινομεθυλεστεράση (PME); ισοδύναμος χρόνος θερμικής επεξεργασίας (F-value); Υπολογιστική ρευστομηχανική (CFD)*

Εισαγωγή

Στον πορτοκαλοχυμό, η θερμική επεξεργασία αποσκοπεί κυρίως στην αδρανοποίηση της πηκτινομεθυλεστεράσης (PME), η οποία επηρεάζει τη σταθερότητα της θολερότητας του προϊόντος. Λόγω του όξινου χαρακτήρα του (pH < 4,6), η επίτευξη του απαιτούμενου βαθμού αδρανοποίησης της PME (99,9% μείωση) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης επάρκειας της θερμικής διεργασίας, διασφαλίζοντας ταυτόχρονα τη μικροβιολογική σταθερότητα του προϊόντος (Polydera et al., 2004).

Η θέρμανση των τροφίμων με μικροκύματα συνιστά εναλλακτική μέθοδο έναντι της συμβατικής θερμικής επεξεργασίας, καθώς η θερμότητα παράγεται απευθείας στο εσωτερικό του τροφίμου από την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας. Η ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται μπορεί να μειώσει τον χρόνο θερμικής επεξεργασίας και να περιορίσει την υποβάθμιση θερμοευαίσθητων συστατικών. Ωστόσο, η ανομοιογένεια του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου εντός της κοιλότητας των μικροκυμάτων, καθιστά αναγκαία τη λεπτομερή μελέτη της κατανομής θερμοκρασίας στο προϊόν. Για την ποσοτικοποίηση και τον έλεγχο της θερμικής ομοιογένειας αναπτύχθηκε τρισδιάστατο συζευγμένο μοντέλο στο COMSOL Multiphysics (v. 6.2), το οποίο επιλύει τις εξισώσεις Maxwell και μεταφοράς θερμότητας. Το μοντέλο προβλέπει τη χωρική κατανομή του ηλεκτρομαγνητικου πεδίου, της απορροφούμενης ισχύος και της θερμοκρασίας του προϊόντος. Με βάση την κατανομή της θερμοκρασίας υπολογίζεται ο ισοδύναμος χρόνος θερμικής επεξεργασίας (F-value) υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, επιτρέποντας τη χωρική και χρονική εκτίμηση της αδρανοποίησης της PME και της κινητικής υποβάθμισης ποιοτικών δεικτών, όπως η βιταμίνη C, τα καροτενοειδή και το χρώμα.

Σκοπός της μελέτης είναι ο προσδιορισμός των D- και z-τιμών της PME και επιλεγμένων ποιοτικών δεικτών υπό μικροκυματική επεξεργασία, καθώς και η επικύρωση συζευγμένου μοντέλου προσομοίωσης μέσω σύγκρισης με πειραματικά δεδομένα. Το μοντέλο αξιοποιήθηκε για τον προσδιορισμό βέλτιστων θερμικών συνθηκών, με στόχο την επίτευξη επαρκούς αδρανοποίησης και ελάχιστης ποιοτικής υποβάθμισης.

Υλικά και Μέθοδοι

Φρέσκα πορτοκάλια παραλήφθηκαν, πλύθηκαν και εκχυμώθηκαν, ενώ ο παραγόμενος χυμός διηθήθηκε για την απομάκρυνση της πούλπας. Το διήθημα αποθηκεύτηκε σε γυάλινους περιέκτες στους −20 °C έως τη διενέργεια των αναλύσεων. Πριν από τη θερμική επεξεργασία, πραγματοποιήθηκαν βασικές φυσικοχημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό των κύριων χαρακτηριστικών του χυμού.

Η θερμική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε σε φούρνο μικροκυμάτων. Δείγματα χυμού τοποθετήθηκαν σε γυάλινες φιάλες Duran 250 mL στο κέντρο της κοιλότητας χωρίς το περιστρεφόμενο πιάτο. Η αρχική και οι ενδιάμεσες θερμοκρασίες μετρήθηκαν με θερμόμετρο τύπου K (HI935005, Hanna Instruments). Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, η λειτουργία του φούρνου διακόπηκε σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, το δείγμα απομακρύνθηκε από την κοιλότητα και τοποθετήθηκε προσωρινά σε

κιβώτιο διογκωμένου πολυστυρενίου για τον περιορισμό των θερμικών απωλειών, ώστε να καταγραφεί η θερμοκρασία στο κρίσιμο σημείο. Στη συνέχεια, το δείγμα επανατοποθετήθηκε στον φούρνο και η διαδικασία επαναλήφθηκε έως την ολοκλήρωση του κύκλου θέρμανσης, μετά το πέρας του οποίου πραγματοποιήθηκε άμεση ψύξη σε τρεχούμενο νερό.

Για τα πειράματα της κινητικής μελέτης (50–80 °C), το δείγμα θερμάνθηκε στον φούρνο μικροκυμάτων έως την επιθυμητή θερμοκρασία, στη συνέχεια μεταφέρθηκε είτε σε υδατόλουτρο (ισοθερμοκρασιακές συνθήκες), είτε σε θερμικά μονωμένο περιβάλλον (μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες) και διατηρήθηκε υπό έντονη ανάδευση για προκαθορισμένο χρόνο. Μετά το πέρας του χρόνου παραμονής, πραγματοποιήθηκε άμεση ψύξη και ανάλυση ως προς την ενεργότητα της PME, τη βιταμίνη C και τα καροτενοειδή, ενώ οι μεταβολές χρώματος προσδιορίστηκαν με χρωματόμετρο (CR-400, Minolta) σε κλίμακα CIE L*a*b*. Η ενεργότητα της PME προσδιορίστηκε με τροποποιημένη μέθοδο των (Rouse and Atkins, 1955), ενώ η βιταμίνη C (Oruña - Concha et al., 1998) και τα καροτενοειδή (Ntzimani et al., 2025) προσδιορίστηκαν με HPLC–DAD, με τροποποιήσεις των αντίστοιχων βιβλιογραφικών μεθόδων.

Για την προσομοίωση της μικροκυματικής θέρμανσης αναπτύχθηκε τρισδιάστατο υπολογιστικό μοντέλο στο COMSOL Multiphysics (v. 6.2). Κατασκευάστηκε η γεωμετρία της κοιλότητας του φούρνου μικροκυμάτων (26.7 × 27 × 18.8 cm) καθώς και του κυματοδηγού (5 × 7.8 × 1.8 cm, τροφοδοσία 800 W). Η διάδοση του ηλεκτρομαγνητικού κύματος θεωρήθηκε στον θεμελιώδη τρόπο TE_{10} στη συχνότητα λειτουργίας 2.45 GHz. Οι εξισώσεις Maxwell επιλύθηκαν στο πεδίο συχνότητας (frequency domain) για τον υπολογισμό της χωρικής κατανομής του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και της απορροφούμενης ισχύος. Πραγματοποιήθηκε έλεγχος ανεξαρτησίας πλέγματος, ενώ στο θερμικό μοντέλο μεταφοράς θερμότητας εξετάστηκε και η ανεξαρτησία του χρονικού βήματος. Η υπολογιζόμενη απορροφούμενη ισχύς χρησιμοποιήθηκε ως πηγή θερμότητας στο θερμικό μοντέλο για τον υπολογισμό της εξέλιξης της θερμοκρασίας στο προϊόν. Η σύζευξη των μοντέλων επιλύθηκε με σχετικό σφάλμα ανοχής σύγκλισης 10^{-3}.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η κινητική ανάλυση έδειξε ότι η μικροκυματική θέρμανση οδήγησε σε ταχύτερη μείωση της ενεργότητας της PME σε σχέση με τη συμβατική θερμική επεξεργασία, γεγονός που αποτυπώθηκε σε μικρότερες τιμές D στις ίδιες θερμοκρασίες επεξεργασίας. Αντίστοιχη συμπεριφορά έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία για μικροκυματική παστερίωση πορτοκαλοχυμού (Cinquanta et al., 2010).

Τα πειραματικά θερμοκρασιακά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για την αξιολόγηση του αναπτυγμένου μοντέλου προσομοίωσης. Με τη βοήθεια του συζευγμένου ηλεκτρομαγνητικού–θερμικού μοντέλου υπολογίστηκε η μεταβολή της θερμοκρασίας στο προϊόν, λαμβάνοντας υπόψη την αλληλεπίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου με το δείγμα. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα πειραματικά θερμοκρασιακά προφίλ παρουσίασε καλή συμφωνία, υποδεικνύοντας ότι το μοντέλο μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη θερμική συμπεριφορά του συστήματος κατά τη μικροκυματική επεξεργασία.

Παράλληλα, η θερμική επεξεργασία προκάλεσε περιορισμένες μεταβολές στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του χυμού. Η βιταμίνη C παρουσίασε μικρή μείωση, ενώ τα καροτενοειδή εμφάνισαν μεγαλύτερη ευαισθησία σε υψηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας. Το χρώμα του χυμού δεν παρουσίασε σημαντικές μεταβολές, γεγονός που υποδηλώνει ότι η μικροκυματική επεξεργασία μπορεί να επιτύχει επαρκή αδρανοποίηση της PME, χωρίς σημαντική υποβάθμιση της ποιότητας του προϊόντος.

Αναφορές

Cinquanta, L., Albanese, D., Cuccurullo, G. and Di Matteo, M., 2010. Effect on Orange Juice of Batch Pasteurization in an Improved Pilot-Scale Microwave Oven. J. Food Sci., 75(1), E46–E50.

Ntzimani, A., Tsevdou, M., Katsouli, M., Thanou, I., Tsimogiannis, D., Giannakourou, M. and Taoukis, P., 2025. Recovery of carotenoids via novel extraction technologies for the valorization of tomato by-products. Processes, 13(9), 2964.

Oruña -Concha, M. J., Gonzalez-Castro, M. J., Lopez-Hernandez, J. and Simal-Lozano, J., 1998. Monitoring of the vitamin C content of frozen green beans and Padron peppers by HPLC. J. Sci. Food Agric., 76, 477–484.

Polydera, A. C., Galanou, E., Stoforos, N. G. and Taoukis, P. S., 2004. Inactivation kinetics of pectin methylesterase of Greek Navel orange juice as a function of high hydrostatic pressure and temperature process conditions. J. Food Eng., 62(3), 291–298.

Rouse, A. H. and Atkins, C. D., 1955. Pectinesterase and pectin in commercial orange juice as determined by methods used at the Citrus Experiment Station. Bull. Univ. Florida Agric. Exp. Station, 570, 1–19.

Βιοτεχνολογία και εμβιομηχανική

Ποσοτικοποίηση της Δομικής Ευαισθησίας του AlphaFold σε Μεταλλάξεις της Πρωτεΐνης Rop μέσω Γεωμετρικής Ανάλυσης Διαταραχών

Δ.Π. Μανωλεδάκη[1], Β. Χαρμανδάρης[2]

[1,2]Τμήμα Μαθηματικών και Εφαρμοσμένων Μαθηματικών, ΣΘΕΤΕ, Πανεπιστήμιο Κρήτης

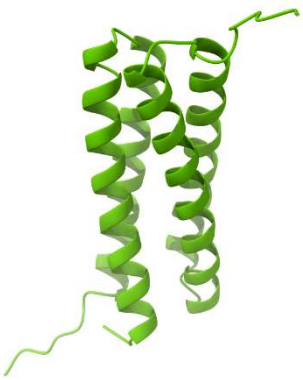
Corresponding author email: tem3214@tem.uoc.gr , d.manoledaki@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *Protein Folding Problem, Deep Learning, AlphaFold, Πρωτεΐνη Rop, Γεωμετρική Ανάλυση.*

Εισαγωγή

Η πρωτεΐνη Rop (Repressor of primer) αποτελεί ένα ομοδιμερές σύστημα το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμική σταθερότητα και έχει δομή δέσμης 4 ελίκων (4-helix bundle). Η πρωτεΐνη αγρίου τύπου (wtRop) αποτελείται από 63 αμινοξέα ανά μονομερές και περιέχει μια χαρακτηριστική περιοχή βρόχου (loop) που συνδέει τους έλικες. Υπάρχει μία παραλλαγή RM6, η οποία προκύπτει από τη διαγραφή 6 αμινοξέων (Asp30-Asp35) στην περιοχή αυτού του βρόχου. Σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα (Arnittali et al., 2021), η διαγραφή αυτή τροποποιεί τη σύνδεση μεταξύ των ελίκων με την πρωτεΐνη να διατηρεί την αρχιτεκτονική της δέσμης 4 ελίκων, όμως με διαφορετικές θερμοδυναμικές ιδιότητες.

Σκοπός της παρούσας μελέτης, που αποτελεί το αντικείμενο της Πτυχιακής Εργασίας μου, είναι να αξιολογηθεί εάν το μοντέλο βαθιάς μάθησης AlphaFold 2 (Jumper et al., 2021) συμπεριφέρεται ως μια συνεχής συνάρτηση, $\mathrm{F}: \mathcal{S} \to \mathbb{R}^{3\times\mathbb{N}}$, ικανή να αποτυπώσει αυτές τις λεπτές γεωμετρικές μεταβολές ή αν επιδεικνύει κατάρρευση (collapse mode) αγνοώντας τη μετάλλαξη. Το πρόβλημα ανάγεται στην ποσοτικοποίηση ενός διανύσματος δομικής διαταραχής (structural perturbation vector) $\vec{v} = \mathcal{A}(S_{RM6}) -$



$\mathcal{A}(S_{wtRop})$, όπου $\mathcal{A}$ ο βέλτιστος τελεστής γεωμετρικής ευθυγράμμισης (από τον αλγόριθμο Kabsch).

Εικόνα 6.Η προβλεπόμενη δομή της πρωτεΐνης wtRop με το AlphaFold2

Εικόνα 7.Η προβλεπόμενη δομή της πρωτεΐνης RM6 με το AlphaFold2

Εικόνα 8.Η σύγκριση των προβλέψεων των δομών του AlphaFold2 για την wtRop (πράσινη) και RM6 (κόκκινη)

Υλικά και Μέθοδοι

Η μεθοδολογία βασίζεται στην παραγωγή δεδομένων και στη γεωμετρική τους ανάλυση. Η δημιουργία των 3D δομών των πρωτεϊνών πραγματοποιείται μέσω του εργαλείου ColabFold (διαθέσιμο σε όλους τους χρήστες στο διαδίκτυο). Προκειμένου να παρατηρηθεί η γεωμετρική εξέλιξη, δεν συγκρίνεται μόνο η wtRop με την RM6, αλλά παράγεται μια ακολουθία ενδιάμεσων μεταλλάξεων με σταδιακές διαγραφές (από 1 έως 6 αμινοξέα).

Πίνακας 1. Τροχιά διαδοχικών διαγραφών για τον έλεγχο ευαισθησίας του μοντέλου.

Αναγνωριστικό Μετάλλαξης	Περιγραφή	Πλήθος Διαγραφών	Μήκος αλληλουχίας
WT_Rop	Άγριου τύπου (Wild Type)	0	63
Mut_Del1	Διαγραφή Asp30	1	62
Mut_Del2	Διαγραφή Asp30-Ala31	2	61
...	...	...	...
RM6	Διαγραφή Asp30-Asp35	6	57

Για την αντιμετώπιση του αυθαίρετου συστήματος συντεταγμένων κάθε πρόβλεψης, εκτελείται ελαχιστοποίηση της ρίζας του μέσου τετραγωνικού σφάλματος απόκλισης (RMSD) . Η ευθυγράμμιση γίνεται μέσω του αλγορίθμου Kabsch: αρχικά, τα κέντρα μάζας των πινάκων συντεταγμένων X (wtRop) και Y (RM6) μετατοπίζονται στην αρχή των αξόνων για να παραχθούν οι πίνακες X_c και Y_c. Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο πίνακας συνδιακύμανσης $H = X_c^T Y_c$ και εφαρμόζεται Ανάλυση Ιδιαζουσών Τιμών (SVD) ώστε $H = U\Sigma V^T$. Ο βέλτιστος πίνακας περιστροφής θα δοθεί από τη σχέση $R = VU^T$.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Λόγω του διαφορετικού μήκους αλυσίδας της RM6 (και των ενδιάμεσων μεταλλάξεων) σε σχέση με την wtRop, για τον υπολογισμό του RMSD εφαρμόζεται προσέγγιση μάσκας (masking approach). Επιλέγονται αποκλειστικά τα αμινοξέα που συνιστούν τους έλικες (core alignment) και ποσοτικοποιείται η μετατόπιση των σημείων αγκύρωσης του βρόχου.

Υπολογίζοντας το τοπικό RMSD ανά αμινοξύ i ως $RMSD_i = \left|\left|\overrightarrow{x_i} - \overrightarrow{y_{aligned,i}}\right|\right|_2$, εξάγεται μια ποσοτική καμπύλη RMSD συναρτήσει του μεγέθους διαγραφής. Η μορφή της καμπύλης αναμένεται να δείξει εάν η

γεωμετρική μετάβαση είναι γραμμική ή αν παρατηρείται ασυνέχεια (phase transition) κατά την πλήρη αφαίρεση του βρόχου. Επιπροσθέτως, η ανάλυση των τιμών εμπιστοσύνης pLDDT θα καταδείξει την ικανότητα του δικτύου να αναγνωρίζει την αβεβαιότητα στη συγκεκριμένη περιοχή.

Συμπεράσματα

Η προσέγγιση αυτή θα επιτρέψει τον αυστηρό μαθηματικό έλεγχο της συμπεριφοράς του AlphaFold σε σημειακές δομικές διαταραχές. Μέσω των αποτελεσμάτων αποτιμάται το κατά πόσο τα εργαλεία βαθιάς μάθησης μπορούν να προβλέψουν με ακρίβεια τη θερμοδυναμική συμπύκνωση (compactness) μεταλλαγμένων πρωτεϊνών όπως η RM6 και αν αποκλίνουν ή προσεγγίζουν αντίστοιχα αποτελέσματα Μοριακής Δυναμικής (MD).

Αναφορές

1. Maria Arnittali, Anastassia N. Rissanou, Aikaterini Kefala, Michael Kokkinidis & Vagelis Harmandaris, 2023. Structure of amino acid sequence-reversed wtRop protein: insights from atomistic molecular dynamics simulations, Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, DOI: 10.1080/07391102.2023.2252903, https://doi.org/10.1080/07391102.2023.2252903
2. Arnittali, M., Rissanou, A. N., Amprazi, M., Kokkinidis, M., & Harmandaris, V., 2021. Structure and Thermal Stability of wtRop and RM6 Proteins through All-Atom Molecular Dynamics Simulations and Experiments. *Int. J. Mol. Sci.*, 22(11), 5931. https://www.mdpi.com/1422-0067/22/11/5931
3. Jumper, J., Evans, R., Pritzel, A. *et al.* Highly accurate protein structure prediction with AlphaFold. *Nature* **596**, 583–589 (2021). https://doi.org/10.1038/s41586-021-03819-2

Βιολογική παραγωγή υδρογόνου από μυρμηκικό οξύ με μικτές μικροβιακές κοινότητες

Ανδρέας Λαός

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λεμεσός, Κύπρος

andreas.laos@cut.ac.cy

Λέξεις κλειδία: Βιολογική παραγωγή υδρογόνου , αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος , μικτές μικροβιακές κοινότητες

Περίληψη

Καθώς το υδρογόνο αναδεικνύεται σε βασικό στοιχείο των μελλοντικών καθαρών ενεργειακών συστημάτων, αυξάνεται η ανάγκη για ασφαλείς και αποδοτικούς φορείς αποθήκευσης και μεταφοράς του. Το μυρμηκικό οξύ αποτελεί έναν πολλά υποσχόμενο φορέα υδρογόνου λόγω της χημικής του σταθερότητας, όμως οι συμβατικές χημικές μέθοδοι αφυδρογόνωσής του απαιτούν ακριβούς καταλύτες ευγενών μετάλλων και ενέχουν τον κίνδυνο παραγωγής μονοξειδίου του άνθρακα, το οποίο μειώνει σημαντικά την απόδοση των κυψελών καυσίμου. Παρότι οι καθαρές μικροβιακές καλλιέργειες εμφανίζουν υψηλή επιλεκτικότητα, συχνά στερούνται της λειτουργικής και βιομηχανικής στιβαρότητας που χαρακτηρίζει τις μικτές μικροβιακές κοινότητες. Σε αυτό το πλαίσιο, η διερεύνηση μικτών μικροβιακών συστημάτων σε κοκκώδη ιλύ για τη βιολογική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος αποτελεί μια καινοτόμο και πρωτότυπη προσέγγιση. Η βιομετατροπή βασίζεται στη δράση υδρογονοπαράγωγων αναερόβιων βακτηρίων που διαθέτουν κρίσιμα ένζυμα, όπως η αφυδρογονάση του μυρμηκικού οξέος και η υδρογονάση. Για την αποτροπή παραγωγής μεθανίου και τη διατήρηση της διεργασίας στο στάδιο H_2/CO_2 χρησιμοποιήθηκε sodium 2-bromoethanesulfonate, το οποίο αναστέλλει επιλεκτικά τους αυτότροφους μεθανογόνους μικροοργανισμούς (αρχαιοβακτήρια). Σε pH 8,5, με 30 g/L granular sludge επιτεύχθηκε μέγιστο yield 29,59% σε είκοσι οκτώ ημέρες, ενώ σε υψηλότερη συγκέντρωση των 60 g/L οδήγησε σε ταχύτερη μετατροπή με yield 30,65% σε είκοσι ένα ημέρες. Το μέγιστο ποσοστό παραγόμενου υδρογόνου έφτασε το 60,52% και 58,07% αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι μικτές μικροβιακές κοινότητες αποτελούν μια αποδοτική, ανθεκτική και τεχνολογικά εφαρμόσιμη βιολογική οδό για την παραγωγή υδρογόνου από μυρμηκικό οξύ.

Ανάπτυξη πολυενζυμικής αλυσιδωτής αντίδρασης σε 3D εκτυπωμένες διατάξεις κελιών από PLA

Μ. Παπαχρήστου, Α. Σκόντα, Μ. Γ. Μπέλλου, Α. Πολύδερα, Χ. Σταμάτης

Εργαστήριο Βιοτεχνολογίας, Τμήμα Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα

Corresponding author email: hstamati@uoi.gr

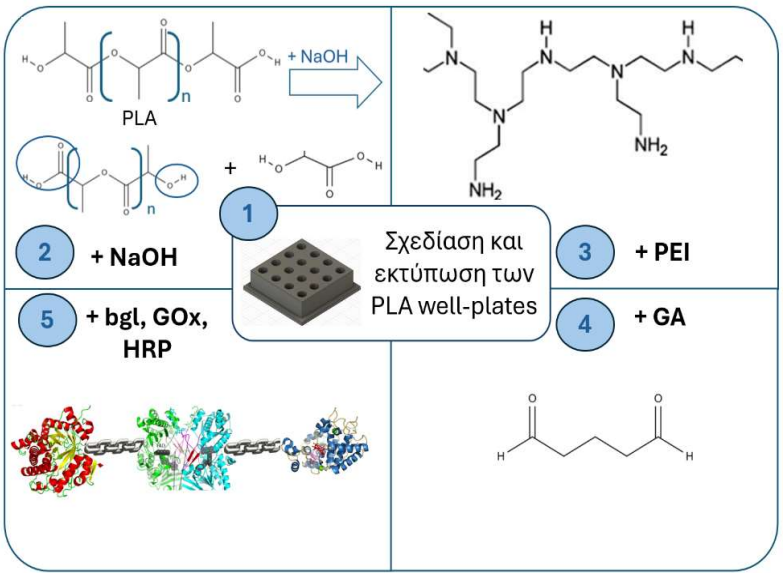
Λέξεις κλειδιά: 3D εκτύπωση, PLA, πολυενζυμικές αντιδράσεις

Εισαγωγή

Η 3D εκτύπωση αποτελεί μια ταχέως αναπτυσσόμενη τεχνολογία, στην οποία χρησιμοποιώντας ειδικά λογισμικά σχεδίασης, καθίσταται εφικτή η κατασκευή 3D αντικειμένων με ελάχιστα απόβλητα και κόστος [1]. Ένα από τα πιο δημοφιλή υλικά 3D εκτύπωσης αποτελεί το πολυγαλακτικό οξύ (PLA), ένα βιολογικής προέλευσης θερμοπλαστικό πολυμερές προερχόμενο από το γαλακτικό οξύ, γνωστό για τη βιοσυμβατότητα και βιοαποικοδομησιμότητα του. Μάλιστα, τα τελευταία χρόνια 3D εκτυπωμένα αντικείμενα αξιοποιούνται αδιαλείπτως για την πραγματοποίηση βιοκαταλυτικών διεργασιών, όπως, μεταξύ άλλων, για τη δημιουργία αλυσιδωτών αντιδράσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από παρεμπόδιση απομάκρυνσης των ενδιάμεσων προϊόντων των αντιδράσεων [2]. Στην παρούσα εργασία, κατασκευάστηκαν 3D εκτυπωμένες διατάξεις κελιών από PLA (PLA well-plates), ώστε κάθε κελί να αποτελέσει τη βάση για τη συν-ακινητοποίηση της β-γλυκοζιδάσης από αμύγδαλα (bgl), της οξειδάσης της γλυκόζης από *Aspergillus niger* (GOx) και της υπεροξειδάσης του χρένου (HRP), ώστε να επιτευχθεί μία αλυσιδωτή αντίδραση. Έπειτα από δημιουργία της τριενζυμικής αλυσιδωτής αντίδρασης, εξετάστηκε η θερμοκρασιακή επίδραση στη βιοκαταλυτική συμπεριφορά των ενζύμων και πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμικός χαρακτηρισμός των ελεύθερων και συν-ακινητοποιημένων ενζύμων.

Υλικά και Μέθοδοι

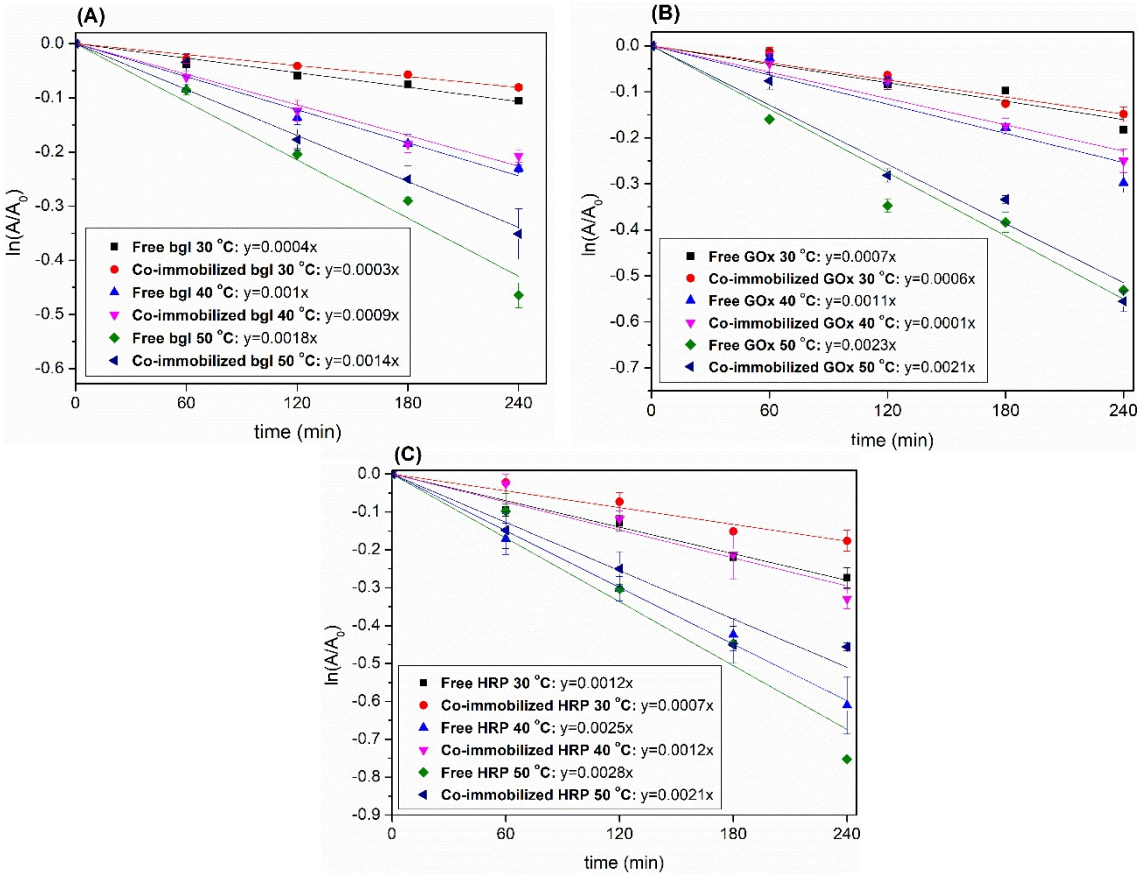
Αρχικά, πραγματοποιείται σχεδίαση και 3D εκτύπωση των PLA well-plates. Έπειτα, το πρωτόκολλο συν-ακινητοποίησης bgl, της GOx και της HRP ξεκινάει με προσθήκη NaOH ώστε να εκτεθούν λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά των PLA well-plates και τροποποίηση τους με πολυαιθυλενιμίνη (PEI), ώστε να εμπλουτιστούν με λειτουργικές αμινομάδες. Ακολουθεί προσθήκη γλουταραλδεΰδης (GA), η οποία δρα ως διαμεσολαβητής για τη συν-ακινητοποίηση, ενώ το τελικό βήμα είναι η προσθήκη των τριών ενζύμων ώστε να επιτευχθεί η ομοιοπολική συν-ακινητοποίησή τους. Έπειτα, το σύστημα χαρακτηρίστηκε τόσο δομικά με φασματοσκοπικές τεχνικές, όσο και



Σχήμα 1: *Απεικόνιση του πρωτοκόλλου συν-ακινητοποίησης της bgl, της GOx και της HRP σε PLA well-plates.*

θερμοδυναμικά ως προς τον προσδιορισμό θερμοδυναμικών παραμέτρων.

Αποτελέσματα και Συζήτηση



Διάγραμμα 1: *Θερμική αδρανοποίηση της (A) bgl (B) GOx και (C) HRP.*

Πίνακας 1: *Απεικόνιση της σταθεράς απενεργοποίησης (kd), των χρόνων ημιζωής ($t_{1/2}$) και την ενέργειας απενεργοποίησης (E_d) των ελεύθερων και συν-ακινητοποιημένων ενζύμων*

	k_d (min $^{-1}$)			$t_{1/2}$ (h)			
Enzyme	**30 ◦C**	**40 ◦C**	**50 ◦C**	**30 ◦C**	**40 ◦C**	**50 ◦C**	**E_d (KJ/mol)**
Free bgl	0.0004	0.0010	0.0018	28.9	11.5	6.4	61.1
Co-immobilized bgl	0.0003	0.0009	0.0014	38.5	12.8	8.2	62.4
Free GOx	0.0007	0.0011	0.0023	16.5	10.5	5.0	49.1
Co-immobilized GOx	0.0006	0.0010	0.0021	19.3	11.5	5.5	51.4
Free HRP	0.0012	0.0025	0.0028	9.6	4.6	4.1	33.7
Co-immobilized HRP	0.0007	0.0012	0.0021	16.5	9.6	5.5	51.3

Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, παρατηρείται μειωμένη σταθερά απενεργοποίησης (k_d), μεγαλύτερος χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) και μεγαλύτερη ή παραπλήσια ενέργεια απενεργοποίησης (E_d) στα συν-ακινητοποιημένα ένζυμα, γεγονός που υποδεικνύει πιο αργή θερμική αδρανοποίηση και βελτιωμένη θερμοσταθερότητα των συν-ακινητοποιημένων ενζύμων συγκριτικά με τα ελεύθερα.

Αναφορές

[1] D. Remonatto *et al.*, '3D printing and enzyme immobilization: An overview of current trends', *Bioprinting*, vol. 33, p. e00289, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.bprint.2023.e00289.

[2] E. Gkantzou, A. Skonta, A.-G. Vasios, and H. Stamatis, '3D Printed Polylactic Acid Well-Plate for Multi-enzyme Immobilization', 2022, pp. 163–175. doi: 10.1007/978-1-0716-2269-8_10.

Επίδραση αναλογίας θρεπτικών συστατικών σε μικτή καλλιέργεια κυανοβακτηρίων/βακτηρίων στη δέσμευση CO_2 και ταυτόχρονη επεξεργασία αποβλήτου ζυθοποιίας.

Μ. Αβράμη[1], Ε. Παπαπάνου[1], Χ. Λαζαράτου[1], Α. Τεκερλεκοπούλου[2] και Δ. Βαγενάς[1,3]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

[2]Τμήμα Αειφορικής Γεωργίας, Γεωπονική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Αγρίνιο, Ελλάδα

[3]Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Πάτρα Ελλάδα

Corresponding author email: avrami.m@ac.upatras.gr

Λέξεις κλειδιά: *Απόβλητο ζυθοποιίας; Leptolyngbya sp.; Δέσμευση CO_2; Αναλογία N/P.*

Εισαγωγή

Η βιομηχανία ζυθοποιίας χαρακτηρίζεται από υψηλή κατανάλωση νερού, καθώς σημαντικές ποσότητες απαιτούνται για την παραγωγή της μπύρας, τον καθαρισμό του εξοπλισμού και τις διαδικασία εμφιάλωσης. Κατά συνέπεια, παράγεται σημαντικός όγκος υγρών αποβλήτων (BWW), ο οποίος ανέρχεται σε περίπου 3–10 L ανά L παραγόμενης μπύρας [1]. Οι συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας, όπως η αερόβια διεργασία ενεργού ιλύος και η αναερόβια χώνευση, είτε είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρες είτε συχνά δεν επιτυγχάνουν επαρκή απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών (π.χ. αζώτου και φωσφόρου) χωρίς την εφαρμογή επιπλέον σταδίων επεξεργασίας.

Η αξιοποίηση μικτών καλλιεργειών μικροφυκών/βακτηρίων έχει προσελκύσει αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω της δυνατότητάς τους να επεξεργάζονται υγρά απόβλητα με αποδοτικό, οικονομικά βιώσιμο και περιβαλλοντικά φιλικό τρόπο [1]. Ωστόσο, η υψηλή θολότητα των αποβλήτων περιορίζει την απόδοση των φωτοσυνθετικών συστημάτων, καθώς μειώνει τη διείσδυση του φωτός και την παραγωγικότητα της βιομάζας. Για τον λόγο αυτό, η ηλεκτροκροκίδωση (EC) εφαρμόζεται συχνά ως στάδιο προεπεξεργασίας, καθώς μέσω της διάλυσης θυσιαζόμενων μεταλλικών ηλεκτροδίων δημιουργούνται κροκιδωτικά είδη που απομακρύνουν θολότητα, χρώμα και μέρος του οργανικού φορτίου, βελτιώνοντας τις συνθήκες για επαρκή φωτοσύνθεση. Παράλληλα, υβριδικά συστήματα που συνδυάζουν επεξεργασία BWW με καλλιέργεια μικροαλγών ή κυανοβακτηρίων υπό παροχή CO_2 έχουν δείξει ότι μπορούν να επιτύχουν ταυτόχρονα απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών και δέσμευση άνθρακα. Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα μελέτη διερευνά έναν υβριδικό συνδυασμό προεπεξεργασίας με EC και μιξοτροφικής καλλιέργειας κυανοβακτηρίων με ταυτόχρονη δέσμευση CO_2, ως μια πολλά υποσχόμενη κυκλική και βιώσιμη στρατηγική για τη διαχείριση των αποβλήτων ζυθοποιίας [2].

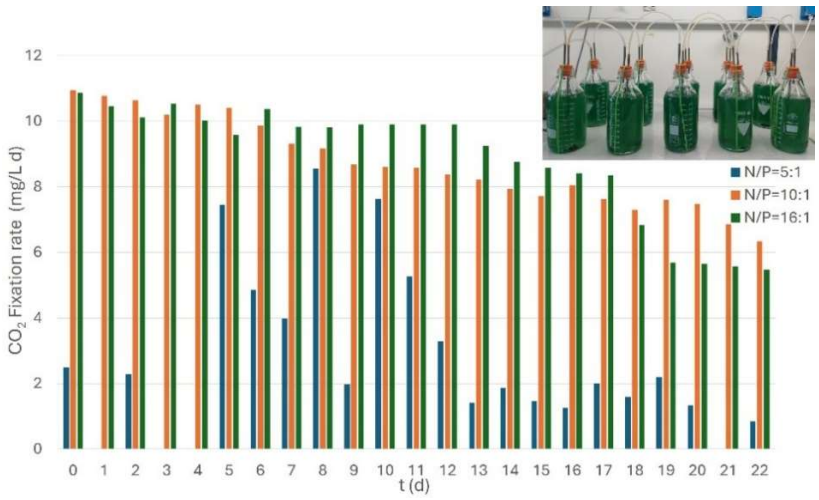
Υλικά και Μέθοδοι

Ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα ζυθοποιίας συλλέχθηκαν από την Αθηναϊκή Ζυθοποιία (Πάτρα, Ελλάδα) και υποβλήθηκαν σε προεπεξεργασία με ηλεκτροκροκίδωση για 15 min (0,5 A) με ηλεκτρόδια αλουμινίου. Στη συνέχεια αραιώθηκαν ώστε το αρχικό COD να διαμορφωθεί περίπου στα 1000 mg L^{-1} και χρησιμοποιήθηκαν ως μέσο καλλιέργειας. Μικροβιακή κοινοπραξία με κυρίαρχο το κυανοβακτήριο *Leptolyngbya* sp. απομονώθηκε από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων του Πανεπιστημίου Πατρών και εγκλιματίστηκε σε μέσο Zarrouk, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως μητρική καλλιέργεια. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δέκα φιάλες (1 L) συνδεδεμένες σε σειρά, σχηματίζοντας φωτοβιοαντιδραστήρα συνολικού όγκου 10 L. Προστέθηκε εμβόλιο 20% v/v από καλλιέργεια εκθετικής φάσης και το σύστημα λειτούργησε για 22 ημέρες με συνεχή παροχή 1% v/v CO_2 (30 L h^{-1}) και φωτισμό 3000 lux. Εξετάστηκαν αναλογίες N/P 5:1, 10:1 και 16:1 (με προσθήκη KNO_3 και KH_2PO_4), ενώ το pH διατηρήθηκε στα 9,5 ± 0,1 με NaOH 10 M. Καθημερινά μετρούνταν το COD και η κατανάλωση CO_2, ενώ

πραγματοποιούνταν δειγματοληψίες για τον προσδιορισμό της παραγωγής βιομάζας, των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και των φωτοσυνθετικών χρωστικών.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ήταν αποτελεσματική σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες N/P, με το COD να υποχωρεί κάτω από το όριο διάθεσης των 125 mg L^{-1} που έχει τεθεί από την Ελληνική νομοθεσία, σε υδραυλικό χρόνο παραμονής 3 έως 6 μέρες [3]. Επιπλέον, αυξανόμενη συσσώρευση υδατανθράκων παρατηρήθηκε στην αναλογία 5:1 γεγονός που συνάδει με την μεταβολική απόκριση των φωτοσυνθετικών μικροοργανισμών υπό συνθήκες περιορισμού αζώτου [4]. Αντίθετα, η μέγιστη παραγωγή βιομάζας (3 g/L) και πρωτεϊνών υπολογίστηκε στην αναλογία 10:1. Όσον αφορά την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, υπό συνεχή τροφοδοσία 1% (v/v) CO_2, τα συστήματα N/P 10:1 και 16:1 εμφάνισαν παρόμοιο μέγιστο ρυθμό κατανάλωσης CO_2 (~10.40 mg L^{-1} d^{-1}), ενώ η αναλογία 16:1 διατήρησε αυξημένη κατανάλωση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Τέλος, η ελεγχόμενη διατήρηση αλκαλικού pH (9.5 ± 0.1) πιθανότατα συνέβαλε στη σταθερότητα και την παραγωγικότητα του συστήματος καθώς σε αλκαλικό pH, τα διττανθρακικά ιόντα (HCO_3^-) αποτελούν την επικρατούσα μορφή ανόργανου άνθρακα και μεταφέρονται ενεργά στα κυανοβακτηριακά κύτταρα μέσω μηχανισμών συγκέντρωσης άνθρακα, όπου μετατρέπονται σε CO_2 [5].



Σχήμα 1. *Ρυθμός δέσμευσης CO_2 από την καλλιέργεια στις 3 αναλογίες θρεπτικών.*

Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη κατέδειξε ότι η μικτή καλλιέργεια κυανοβακτηρίων/βακτηρίων, με κυρίαρχο το στέλεχος *Leptolyngbya* sp., δύναται να επιτύχει αποτελεσματική απομάκρυνση οργανικού φορτίου και παράλληλη δέσμευση CO_2 από υγρά απόβλητα ζυθοποιίας. Μεταξύ των εξεταζόμενων συνθηκών, η αναλογία θρεπτικών N/P = 10:1 αναδείχθηκε ως βέλτιστη, εξασφαλίζοντας ισορροπία μεταξύ απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα, παραγωγής βιομάζας και φωτοσυνθετικής δραστηριότητας.

Ευχαριστίες: *Η παρούσα διδακτορική διατριβή υποστηρίζεται οικονομικά μέσω της υποτροφίας ΜΑΜΟΣ-ΒΡΑΒΕΙΑ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, που χρηματοδοτείται από: ΑΘΗΝΑΙΚΗ ΖΥΘΟΠΟΙΙΑ ΑΕ.*

Αναφορές

1. He, Y., Lian, J., Wang, L., Su, H., Tan, L., Xu, Q., Wang, H., Li, Y., Li, M., Han, D., Hu, Q. 2022. Enhanced brewery wastewater purification and microalgal production through algal-bacterial synergy. *J. Clean. Prod.* 376

2. Han, X., Hu, X., Yin, Q., Li, S., Song, C. 2021. Intensification of brewery wastewater purification integrated with CO_2 fixation via microalgae co-cultivation. *J. Environ. Chem. Eng*. 9.

3. Lazaratou, C.V., Traka, K., Kaltsonoudis, C., Tekerlekopoulou, A.G., Pandis, S.N., Vayenas, D. V.,2024. Dynamics of cyanobacteria/ bacterial consortia for CO_2 fixation and simultaneous wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng*. 12

4. Salgado, E.M., Esteves, A.F., Gonçalves, A.L., Pires, J.C.M., 2023. Microalgal cultures for the remediation of wastewaters with different nitrogen to phosphorus ratios: Process modelling using artificial neural networks*. Environ. Res*. 231

5. Faruque, M.O., Hossain, M.M., Farooq, W., Razzak, S.A., 2023. Phototrophic Bioremediation of Municipal Tertiary Wastewater Coupling with Lipid Biosynthesis Using *Scenedesmus dimorphus*: Effect of Nitrogen to Phosphorous Ratio with/without CO_2 Supplementation. *Sustainability* (Switzerland), 15

Preparative Chromatography for the Purification of Large Biomolecules: A Model based Investigation of Pore Exclusion Effects

V. Ioannidou[1], M. Morbidelli[1], A. Kiparissides[1]

[1]*Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki/Greece*
Corresponding author email: alexkip@auth.gr

Keywords: *Mechanistic Process Modeling; Steric Exclusion; Large Molecule Preparative Chromatography; Mass Transfer; Finite Volume Method*

Introduction

Chromatography is the primary method of choice for the purification of biopharmaceutical products during downstream processing while remaining a major cost driver for production and process development. To address these challenges and facilitate process optimization, mechanistic modelling applications have been introduced to provide expert knowledge and predict process conditions that achieve high purity and recovery yields. However, a critical challenge that arises during the purification of large-scale biomolecules is the insufficient access of those into the pores of traditional commercial chromatography ligands due to steric exclusion. In fact, biopharmaceuticals such as plasmid DNA (pDNA) are characterized by large hydrodynamic radii that exceed the diameter of the pore and physically exclude the molecule from the internal surface area where most binding sites are located. In this case the transport mechanism of the process shifts to purely interstitial external surface mass transfer interactions, which significantly reduces the dynamic biding capacity and the utilization of the stationary phase.

Materials and methods

Two mechanistic models were developed and implemented using the Finite Volume Method (FVM) to simulate transport and adsorption:

- Pore Access Model (6-State): A traditional Chromatography Lumped Rate Model describes transport of solute molecules through the interstitial column volume by convective flow, band broadening caused by axial dispersion, mass transfer resistance through a stagnant film around the beads and adsorption to the inner bead surfaces. This model accounts for homogenous pore concentration while molecules are able to penetrate the pore volume and interact with the internal surface area.
- Pore Exclusion Model (4-State): This model is formulated for large molecules unable to enter the pores. It retains the same fundamental structure of mass transfer kinetics and dispersion effects while neglecting the intraparticle concentration existence. Instead, it accounts for a surface concentration where solid-liquid interaction is taking place. The model calculates surface concentrations algebraically and restricts binding to the external particle-bulk liquid interface.

Both models incorporate competitive Langmuir-type adsorption kinetics to describe the adsorption-desorption behavior. Simulations were implemented in Python 3.12 using a stiff ODE solver (scipy.integrate.solve_ivp with the implicit methods BDF and LSODA respectively) to predict column performance behavior across varying feed conditions and rate coefficient values.

Results and discussion

This comparative analysis of the two models reveals a significant divergence in Key Performance Indicators (KPIs) as the hydrodynamic radius of the molecule approaches the pore diameter of the stationary phase. The Pore Access Model exhibits a greater delay in characterizations breakthrough curves which result in a higher dynamic binding capacity (DBC). This is directly attributed to the successful utilization of the internal pore surface area of the stationary phase matrix by accounting the molecule penetration into the pores, increasing the pore concentration while capturing the greater surface area available for binding. In contrast, the Pore Exclusion Model breakthrough curve shows a characteristic faster elution with bigger slope. This represents the rapid occupation of the limited available sites of the column extra-particle volume due to the inability of the target molecule to reach the internal ligands.

The influence of pore accessibility phenomenon on resolution and achieved purity of the process is substantial. The absence of pore residence time in exclusion model effectively diminishes the utilization of the stationary phase leading to lower resolution times of closely eluting target molecules compared to models that account for the intra-particle pore volume. Furthermore, it is noted that mass transfer effects show bigger sensitivity to linear velocity divergence since pore access is effectively null. In that case, the film mass transfer becomes the primary control mechanism between transport and binding behavior, making the process highly dependent on the boundary layer mass transfer coefficient.
The developed models allow the estimation of a critical hydrodynamic radius value where the shift between the two models mass transfer mechanisms occurs. The transition to Pore Exclusion Model is necessary to represent correct stationary phase behavior in large molecules while avoiding the overestimation of biding capacity and resolution time.

Conclusions

This research demonstrates that pore accessibility effect seems to be a critical variable in mechanistic modeling of large biomolecules. The developed model-based framework provides a rigorous predictive tool to assess whether pore resin architecture is suitable to achieve the necessary product purity and process recovery metrics. Consequently, a hybrid modelling-experimental evaluation of candidate stationary phase resins can converge to process optimal solutions at a fraction of the time and effort compared to traditional exclusively experimental approaches.

Acknowledgements: This research is supported by the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon Europe research and innovation program, project CoDiBio: Continuous Digitalized Processes for Producing Biopharmaceuticals (Grant Agreement ID: 101095721).

References

1. Roger-Marc Nicoud. Chromatographic Processes : Modeling, Simulation, and Design. Cambridge, Cambridge University Press, 2015.

Pythia: A Surface-Based Machine Learning Framework for Predicting CBM–Polymer Interactions

Konstantinos Grigorakis[1], Zacharias Semertzidis[1], Evangelos Topakas[1*]

[1] Industrial Biotechnology & Biocatalysis Group, Biotechnology Laboratory, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens

[*]*Corresponding author email:* vtopakas@central.ntua.grmailto:

keywords: *Carbohydrate-Binding Modules (CBMs); Convolutional Neural Networks (CNNs); Protein engineering; Microplastics*

Abstract

Microplastic pollution represents an escalating environmental and health crisis, driving the need for efficient and sustainable capture strategies.[1,2] Carbohydrate-Binding Modules (CBMs) naturally recognize and adhere to polysaccharide surfaces, a property that can be repurposed to target the polymeric structure of microplastics.[3] To accelerate the discovery of CBMs capable of binding diverse polymers, we developed Pythia, the first machine learning framework designed to predict CBM–polymer interactions. Trained on a curated dataset of over 700 CBMs tested against six polymers,[4] Pythia predicts binding of CBMs to Avicel, Chitin, Starch, PET, LDPE and PS as a binary classification task. By encoding CBMs as protein surface maps using SURFMAP,[5] and analyzing them with convolutional neural networks (CNNs), the model achieved area-under-the-curve values up to 0.71, successfully distinguishing binders from non-binders across distinct polymers on unseen data. This surface-centric approach demonstrated that focusing on protein interfaces, rather than sequence complexity, enhances generalization in data-limited biological systems and has potential in CBM−mining from online databases. Developed collaboratively by the iGEM Athens 2025 team and the IndBioCat group, Pythia establishes a foundation for future CBM-based biotechnological applications, including the selective capture and removal of microplastics as well as broader targets such as enzymatic plastic degradation.

Acknowledgements: This work was conducted as part of the iGEM Athens 2025 project in collaboration with the IndBioCat research group and supported by the Special Account for Research Funding (E.L.K.E.) of the National Technical University of Athens (NTUA).

References

1. Zuri, G., Karanasiou, A. & Lacorte, S. Microplastics: Human exposure assessment through air, water, and food. Environment International 179, 108150 (2023). https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108150
2. Jayavel, S. et al. Impacts of micro and nanoplastics on human health. Bulletin of the National Research Centre 48, 1–12 (2024). https://doi.org/10.1186/s42269-024-01268-1
3. Weber, J. et al. Interaction of carbohydrate-binding modules with poly(ethylene terephthalate). Applied Microbiology and Biotechnology 103, 4799–4811 (2019). https://doi.org/10.1007/s00253-019-09760-9
4. Rennison, A. P. et al. A high-throughput investigation of the binding specificity of carbohydrate-binding modules for synthetic and natural polymers. ChemSusChem 18 (2025). https://doi.org/10.1002/cssc.202500468
5. Schweke, H., Mucchielli, M.-H., Chevrollier, N., Gosset, S. & Lopes, A. SURFMAP: A software for mapping protein surface features in two dimensions. Journal of Chemical Information and Modeling 62, 2022–2033 (2022). https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c01269

Unraveling enzymatic pathways of polycaprolactone degradation in *Cyclocybe* sp.

A. Koutouvali[1], E. Giouroukou[1], S. Pliakatira[1,2], V. Daskalopoulos[1], E. Topakas[3], G. Zervakis[1], A. Karnaouri[1]*

[1] Laboratory of General and Agricultural Microbiology, Department of Crop Science, Agricultural University of Athens, Athens, Greece

[2] Department of Biology, National and Kapodistrian University of Athens 15784, Zografou Campus, 15784 Athens, Greece

[3] Industrial Biotechnology & Biocatalysis Group, Biotechnology Laboratory, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

**Corresponding author email: akarnaouri@aua.gr*

keywords: *Biodegradation; Basidiomycetes; Plastic; Biocatalysis; Polycaprolactone.*

Introduction

The accumulation of synthetic plastic waste has become a major environmental challenge, driven by the extensive use and persistence of these materials in natural ecosystems (Thompson et al., 2009). The global concern over synthetic plastic waste has intensified, with millions of tons entering the environment annually highlighting the urgent need for sustainable management strategies (Li et al., 2016). Among synthetic polymers, polycaprolactone (PCL), a biodegradable aliphatic polyester widely used in biomedical and packaging applications, has attracted attention due to its potential for microbial degradation. Biodegradation, particularly by microorganisms such as bacteria and fungi, represents an environmentally friendly approach for plastic waste reduction. Fungi in particular, possess a broad enzymatic machinery capable of degrading natural polymers like lignin, cutin, and waxes, as well as structurally similar xenobiotics. Despite this potential, most studies on plastic biodegradation have focused on ascomycetes, while the role of basidiomycetes remains underexplored (Ekanayaka et al., 2022; Navarro et al., 2021). White-rot basidiomycetes, known for their ability to decompose lignocellulosic biomass, produce powerful oxidative enzymes such as laccases and peroxidases, enabling them to degrade a wide range of complex compounds (Martínez et al., 2005). These characteristics highlight their promising role in the biodegradation of synthetic polymers such as PCL and their potential contribution to sustainable plastic waste management. This study aims to evaluate a species belonging to the white-rot genus of *Cyclocybe* for their ability to depolymerize polycaprolactone, one step further, to identify the possible enzymatic mechanism.

Materials and methods

Isolates of *Cyclocybe* sp. obtained from the culture collection of the Laboratory of General and Agricultural Microbiology (LGAM) were molecularly characterized using ITS rDNA sequencing. Their ability to degrade polycaprolactone was evaluated using both solid agar media and liquid submerged cultures, where polycaprolactone was used as the sole carbon source. Among the examined strains, LGAM 960 demonstrated the greatest degradation efficiency and was selected for further analysis. The activities of extracellular enzymes, specifically oxidoreductases and hydrolases such as laccase, peroxidase, and esterase, were then determined in the culture supernatants.

Results and discussion

Phylogenetic analysis indicated that the fungal isolates examined in this study are classified into two distinct lineages, corresponding to *Cyclocybe cylindracea* sensu Vizzini (Vizzini et al., 2014) and *Cyclocybe. aegerita* sensu Frings (Frings et al., 2020). Noticeable variability was observed among the strains regarding

their degradation performance, highlighting a clear strain-dependent effect. Among them, strain LGAM 960 exhibited the highest activity, achieving complete decolorization of polycaprolactone suspension within five days of incubation. Enzymatic profiling revealed a temporal pattern in extracellular enzyme production. Oxidative enzymes, including laccases and peroxidases, were secreted during the early stages of cultivation, after three days, whereas esterase activity was detected, later around ten days. This sequential enzyme expression pattern suggests a two-step degradation mechanism, in which initial oxidative modification of the polymer is followed by hydrolytic activity, ultimately enhancing the breakdown of the substrate.

Conclusions

This study uncovered significant variability among *Cyclocybe* isolates in their ability to degrade polyurethane, demonstrating that differences within the same species can markedly affect enzymatic performance and degradation efficiency. Of all strains tested, *Cyclocybe aegerita* LGAM 960 exhibited the greatest capacity to break down polycaprolactone, pointing to a particularly robust degradation mechanism. Data obtained from enzyme activity measurements suggest that the process involves a synergistic oxidative and hydrolytic mode of action. These findings reinforce the potential of white-rot basidiomycetes as effective candidates for polycaprolactone bioremediation and stress the need for extensive screening of fungal diversity to identify those with high biodegradation ability.

Acknowledgements: The research project is implemented in the framework of H.F.R.I call “3rd Call for H.F.R.I.’s Research Projects to Support Faculty Members & Researchers” (H.F.R.I. Project Number: 25829). This work was carried out as part of the Inter-Institutional Postgraduate Program (IPMP) entitled “Biotechnology”, established by the Department of Biology, National and Kapodistrian University of Athens. The authors gratefully acknowledge the IPMP for supporting the conference participation.

References

Ekanayaka, A. H., Tibpromma, S., Dai, D., Xu, R., Suwannarach, N., Stephenson, S. L., Dao, C., & Karunarathna, S. C., 2022. A Review of the Fungi That Degrade Plastic. Journal of Fungi, 8(8), 772.

Frings, R. A., Maciá-Vicente, J. G., Bußе, S., Čmoková, A., Kellner, H., Hofrichter, M., & Hennicke, F. (2020). Multilocus phylogeny- and fruiting feature-assisted delimitation of European *Cyclocybe aegerita* from a new Asian species complex and related species. Mycological Progress, 19(10), 1001–1016.

Li, W. C., Tse, H. F., & Fok, L. (2016). Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. The Science of the Total Environment, 566–567, 333–349.

Martínez, A. T., Speranza, M., Ruiz-Dueñas, F. J., Ferreira, P., Camarero, S., Guillén, F., Martínez, M. J., Gutiérrez, A., & del Río, J. C. (2005). Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin. International microbiology: the official journal of the Spanish Society for Microbiology, 8(3), 195–204.

Navarro, D., Chaduli, D., Taussac, S., Lesage-Meessen, L., Grisel, S., Haon, M., Callac, P., Courtecuisse, R.,

Decock, C., et al. 2021. Large-scale phenotyping of 1,000 fungal strains for the degradation of non-natural,

industrial compounds. Communications Biology, 4(1), 871.

Thompson, R. C., Moore, C. J., vom Saal, F. S., & Swan, S. H., 2009. Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 364(1526), 2153–2166.

Vizzini, A., Angelini, C., & Ercole, E. (2014). Le sezioni Velatae e Aporus di Agrocybe sottogenere Aporus: Rivalutazione del genere Cyclocybe Velen. ed una nuova specie. Rivista micologica romana. Bollettino dell'Associazione Micologica Ecologica Romana, 92, 21–38.

From Bioactive Compounds to Active Packaging: *Chlorella vulgaris* & *Rhodosporidium toruloides* Screening as Renewable Feedstocks for Bio-Based Packaging

Aphrodite Kyriazi[1], Andonia Nicodemou[1], Evdokia Syranidou[1] and Michalis Koutinas[1]

[1]Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, Limassol, Cyprus

Corresponding author email: michail.koutinas@cut.ac.cy

keywords: *Chlorella vulgaris; Rhodosporidium toruloides*; bioactive compounds; biorefinery.

Introduction

Over the past century, conventional fossil-based packaging materials have dominated multiple industries, including cosmetics and food, driving regulatory pressure in the European Union (EU) towards packaging minimization, recyclability and circularity (Regulation EU 2025/40). In parallel, microbial fatty acids and pigments are increasingly explored as renewable sources of functional ingredients for cosmetics and food-related value chains. A biorefinery based on microalgae and yeast cultivation holds the potential to produce both high value bioactive compounds and biomass streams, that can be valorised as renewable feedstocks or functional additives for bio-based packaging materials aligned with EU policy direction. The present study reports preliminary monoculture screening results that define the growth and product formation regimes required to design and control subsequent co-cultivation and downstream process development for active packaging manufacture.

Materials and methods

Batch monoculture experiments were conducted using the microalgae *Chlorella vulgaris* CCAP 211/82 and the oleaginous yeast *Rhodosporidium toruloides* (strains DSM 4444 and NRRL Y-27012), aiming to assess the impact of temperature and glucose availability on growth and lipid related performance. Cultivations were performed at 30°C and room temperature (RT; 19-23°C) across multiple initial glucose concentrations. *R. toruloides* cultivation was performed employing glucose at 30, 50, 70 and 90 g L^{-1} over 8 d, applying sampling every 24h for OD and dry cell weight (DCW), while glucose consumption was quantified by HPLC and the nitrogen content was monitored through free amino nitrogen (FAN) determination. In addition, total lipid content and total carotenoids were quantified, and selected lipid fractions were characterised by gas chromatography (GC). *C. vulgaris* cultures were run for 11 d under autotrophic/mixotrophic regimes using glucose at 0, 10, 20, 30, 40 and 50 g L^{-1}, sampled every 2 d employing the same analyses as reported above for the yeast, except from the carotenoid content.

Results and discussion

The oleaginous red yeast *R. toruloides* constitutes a well-established producer of lipids and carotenoids under carbon excess and nitrogen limitation, enabling recovery of both microbial lipids and pigment fractions [1]. These complementary traits motivate subsequent co-culture development, where combined metabolisms may improve overall substrate utilisation and biorefinery performance. In the present study, both strains' monoculture trials indicated enhanced growth under different temperatures and glucose concentrations where the maximum biomass formed ranged between 18.25-45.66 g L^{-1}. The biomass yield was comparable at both temperatures, but notable differences were observed among the strains assessed, where strain NRRL Y-27012 achieved higher biomass concentrations (45.66 g L^{-1}). HPLC profiles indicated distinct substrate utilisation phases, with rapid depletion of 30 and 50 g L^{-1} of glucose by 90 h, whereas 70

and 90 g L^{-1} required extended cultivation up to 192 h to achieve complete consumption. Fatty acid production increased mainly at later cultivation stages, reaching yields up to 76% (w/w) upon completion of 190 h, which was consistent with fatty acids produced as secondary metabolites following the exponential growth phase. Determination of the carotenoid content is currently under analysis and it will be included in the presentation, providing key bioprocess parameters for subsequent co-culture design.

C. vulgaris constitutes a robust microalga capable of autotrophic and mixotrophic cultivation, providing flexibility towards use of different carbon regimes, supporting lipid accumulation under suitable nutrient and carbon availability (3,4). The highest biomass content achieved in the monoculture screening was observed at 20 g L^{-1} of glucose, reaching 7.52 g L^{-1}, which corresponded to biomass productivity of 0.602 g L^{-1} d^{-1}. The specific result supported moderate glucose supplementation to maximize biomass production, given that higher concentrations could affect culture performance negatively acting as bioprocess inhibitor [2].

Conclusions

The preliminary cultures performed enabled determining the operational conditions of the monocultures aiming to guide the future co-culture experiments required in the biorefinery to maximize the production of the feedstock needed for active packaging manufacture. The approach presented could contribute to EU packaging sustainability objectives by generating renewable feedstocks and functional biomass residues that are compatible with biodegradable or circular packaging material systems.

***Acknowledgements**:* This work is supported by the AQUAPACK project that has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation program MSCA Staff Exchanges under the Grant Agreement No. 101182929.

References

[1] Robles-Iglesias, R., Naveira-Pazos, C., Fernández-Blanco, C., Veiga, M. C., & Kennes, C. (2023). Factors affecting the optimisation and scale-up of lipid accumulation in oleaginous yeasts for sustainable biofuels production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 171*, 113043.

[2] Grubišić, M., Peremin, I., Djedović, E., Šantek, B., & Ivančić Šantek, M. (2024). Cultivation of a Novel Strain of *Chlorella vulgaris* S2 under Phototrophic, Mixotrophic, and Heterotrophic Conditions, and Effects on Biomass Growth and Composition. *Fermentation*, *10*(6), 270.

Thermal stability and thermodynamic analysis of a commercial xylanase in natural deep eutectic solvents (NADES)

Z. Lemoni[1], E. Seinti[1], S. Kalantzi[1], T. Lymperopoulou[2], A. Tzani[3], G. Stavropoulos[4], D. G. Hatzinikolaou[5], A. Detsi[3] and D. Mamma[1*]

[1]Biotechnology Laboratory, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

[2]Products and Operations Quality Control Laboratory, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

[3]Laboratory of Organic Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

[4]Korres S.A.—Natural Products, 57th km Athens-Lamia Road, 32011 Oinofyta Viotia, Greece

[5]Enzyme and Microbial Biotechnology Unit, Department of Biology, National and Kapodistrian University of Athens, Athens, Greece

corresponding author email: dmamma@chemeng.ntua.gr

keywords: *Natural Deep Eutectic Solvents (NADES); xylanase; thermal stability; thermodynamic stability; non-Arrhenius behavior.*

Introduction

Enzymes are widely used as biocatalysts in industrial processes such as biomass conversion, food production, and biofuel manufacturing. However, enzyme applications are often limited by their sensitivity to temperature and harsh process conditions, which can lead to rapid thermal denaturation and loss of catalytic activity. Improving enzyme stability is therefore a critical objective in industrial biotechnology. Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) have recently emerged as environmentally friendly solvent systems with promising applications in biocatalysis. NADES consist of naturally derived compounds such as amino acids, sugars, organic acids, and quaternary ammonium salts that form hydrogen-bonded liquid mixtures. These solvents exhibit low toxicity, high biodegradability, and strong intermolecular interactions that may stabilize enzyme structures. This study investigates the thermal stability of a commercial xylanase in different NADES systems. The aim is to determine whether NADES can enhance enzyme stability compared with conventional aqueous media and to analyze the thermodynamic parameters governing enzyme denaturation.

Materials and methods

A commercial xylanase (Viscoferm®) was used as the model enzyme in this study. Three natural deep eutectic solvent systems were prepared using combinations of hydrogen bond donors and acceptors: betaine:glycerol (Bet:Gly, 1:3), choline chloride:glycerol (ChCl:Gly, 1:3), and L-proline:glycerol (Pro:Gly, 1:2). Each NADES mixture was diluted with 20% (w/w) water to reduce viscosity and allow enzyme activity measurements. Thermal stability experiments were conducted by incubating the enzyme in the different solvent systems at temperatures ranging from 30 °C to 80 °C. Also, for the aim of comparison, the assay was performed in 50 mM citric acid-potassium phosphate buffer in three different pH values. The selection of pH values was determined based on the pH of each NADES plus water, Pro:Gly (pH = 7.0), Bet:Gly (pH=8.0) and ChCl:Gly (pH=5.3). Residual enzymatic activity was measured over time to determine kinetic parameters describing thermal deactivation. Thermal inactivation kinetics were analyzed by calculating the deactivation rate constant (k_d) and half-life ($t_{1/2}$). Thermodynamic parameters associated with enzyme denaturation,

including activation energy ($E_{a(d)}$), enthalpy change (ΔH^*_D), entropy change (ΔS^*_D), and Gibbs free energy change (ΔG^*_D), were determined applying Modified Arrhenius with Quadratic Term, to evaluate the stability of the enzyme in each solvent system. Fluorescence spectroscopy was used to examine structural changes in the enzyme and to assess possible alterations in the tertiary structure induced by the solvent environment.

Results and discussion

Xylanase was more thermally stable in all NADES than in the corresponding buffer solutions at 30–80 °C, showing lower deactivation constants and longer half-lives. Among the tested systems, Bet:Gly gave the strongest protection, with the enzyme half-life increasing dramatically at high temperatures, reaching about 100-fold longer at 80 °C than in buffer. ChCl:Gly and Pro:Gly also improved stability, but less than Bet:Gly in terms of half-life. Additionally, the enzyme in Bet:Gly system exhibited the highest ΔG^*_D and the lowest ΔS^*_D values, indicating a strong thermodynamic barrier to unfolding and reduced conformational disorder at elevated temperatures (Figure 1). Pro:Gly and ChCl:Gly also enhanced stability relative to their corresponding buffers, though to a lesser extent, demonstrating the importance of NADES composition and physicochemical properties in modulating enzyme behavior. Fluorescence spectroscopy further supported these findings, showing minimal red shift and intensity loss in Bet:Gly, suggesting better maintenance of tertiary structure.

Figure 1. Thermodynamic parameters of xylanase activity in natural deep eutectic solvents (NADES) and buffer systems across different temperatures (30–80 °C).

Conclusions

Overall, the results demonstrate that NADES, particularly Bet:Gly, can significantly enhance enzyme robustness under thermal stress, highlighting their potential as tunable, green media for biocatalytic processes operating under non-standard or harsh conditions. Future work should explore structure-property relationships across broader NADES families and enzyme classes to guide rational design of solvent systems tailored for industrial bioprocessing.

Acknowledgements: This work was co-financed by the European Regional Development Fund of the European Union and Greek national funds through the Operational Program "Competitiveness, Entrepreneurship, and Innovation" under the call RESEARCH-CREATE-INNOVATE (grant number: T2EDK-

02333, MIS 5131416). The work of Zafeiria Lemoni was funded by the Special Account for Research Funding (E.L.K.E.) of the National Technical University of Athens (NTUA).

References

Guo, J., Zhao, N., Zhao, Y., Jin, H., Sun, G., Yu, J., Zhang, H., Yu, M., Yang, D. and Liang, Z., 2023. Effect of deep eutectic solvents on the activity and stability of cellulases and pectinases. *ACS Omega*, 8, 45678–45686.

Khodaverdian, S., Dabirmanesh, B., Heydari, A., Dashtban-Moghadam, E., Khajeh, K. and Ghazi, F., 2018. Activity, stability and structure of laccase in betaine based natural deep eutectic solvents. *Int. J. Biol. Macromol.*, 107, 2574–2579.

Lemoni, Z., Seinti, E., Kalantzi, S., Lymperopoulou, T., Tzani, A., Stavropoulos, G., Hatzinikolaou, D.G., Detsi, A. and Mamma, D., 2026. Thermal stability and thermodynamic analysis of a commercial xylanase in natural deep eutectic solvents (NADES). *Int. J. Biol. Macromol*., 350, 150891.

Novel hybrid vanadium-hydroxy acid materials as potential metallodrugs with biological applications

A. Papadopoulos[1], S. Matsia[1], A. Hatzidimitriou[2] and A. Salifoglou[1]

[1] Laboratory of Inorganic Chemistry and Advanced Materials, School of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece

[2] Laboratory of Inorganic Chemistry, School of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece

Corresponding author email: anastasmp@cheng.auth.gr

Keywords: *vanadium; hydroxy acids; complex species; biology; reactivity and therapeutics.*

Introduction

As a first-row transition metal, vanadium plays a pivotal catalytic role in diverse enzymatic and non-enzymatic physiological systems, including human mitogenic and antitumorigenic pathways. This broad bioactivity stems from complex biomolecular interactions with biological targets at the (sub)cellular level.[1] Notably, V(IV) and V(V) complexes featuring endogenous organic ligands, like α-hydroxy acids, exhibit potent hypoglycemic effects by enhancing insulin responsiveness in Diabetes Mellitus.[2,3] However, the clinical translation of these vanadium-based species, as potential metallodrugs, remains limited by undefined mechanistic pathways. To address this knowledge void, our research focuses on the design, synthesis, and characterization of dinuclear V(III)- and V(IV)-(hydroxycarboxylato) complexes with natural substrates in aqueous media at specific pH values. The structural speciation of such binary systems reflects the complex environment in a cellular environment, thus exemplifying a multitude of defined interactions with biotargets that merit further consideration in combating pathological aberrations, such as Diabetes mellitus II and cancer.

Materials and methods

The hybrid binary compounds of vanadium with α-hydroxy carboxylic acids were synthesized through condensation approaches under optimized concentration and pH conditions. Vanadium salts, as starting materials, reacted with natural α-hydroxy acid substrates (e.g. citric acid, malic acid, etc.) in aqueous solvent media at defined pH values. A diverse suite of analytical methodologies was implemented to elucidate the identity and physicochemical characteristics of the binary complexes, isolated in the single-crystalline state. The three-dimensional architectures were definitively resolved via single-crystal X-ray diffraction. To further refine the structural nature of the derived materials, bond valence sum (BVS) and Hirshfeld surface analyses were carried out to quantify both inter- and intra-molecular interactions in the crystalline state. Complementary characterization was further pursued in the solid-state and in solution through elemental analysis, FT-IR, UV-Visible, and ESI-MS spectrometry, while magnetic profiles of the materials were systematically investigated using magnetic susceptibility and electron paramagnetic resonance measurements.

Results and discussion

Optimized synthetic methodologies facilitated the isolation of novel, mixed-valence ternary metal-organic complexes of vanadium with α-hydroxycarboxylic acids, as substrates from the mitochondrial respiratory chain, in high crystalline purity. X-ray crystallographic analysis revealed dinuclear assemblies featuring vanadium centers coordinated to fully deprotonated α-hydroxy acids. Stability assessments via UV-Visible spectroscopy indicated that the mixed-valence framework undergoes oxidation after approximately 12 h. Furthermore, reactivity studies with H_2O demonstrated a transition from the mixed V(III,IV) state to a

V(IV,IV) configuration. The work supports the contention that a) low oxidation states of vanadium in dinuclear assemblies could exist in (sub)cellular media, and b) mixed oxidation states of vanadium bound to naturally occurring hydroxycarboxylic acids exist in aqueous cellular media, thereby allowing for further interactions with defined molecular targets involved in the (patho)physiology of clinical disorders, linked to potential therapeutic development of atoxic and specific metallodrugs.

Conclusions

Driven by the need for advanced functional materials capable of exerting biological activity as potential atoxic and specific metallodrugs, a series of dinuclear metal-organic complexes of vanadium was successfully synthesized. Thorough solid-state and solution characterization mapped out their distinct structural topologies and robust supramolecular interactions. The pH-dependent transformations unraveled a complex network of solution speciation participants, exemplifying the chemical reactivity of related vanadium-hydroxy acid complex species of the same or different oxidation states. Chemical reactivity studies confirmed the intricate network of interconverting species as a function of pH in biological fluids. The overall results validate the adopted synthetic strategy and support the involvement of such species in the development of metallopharmaceutical platforms for therapeutic applications in Diabetes mellitus II and cancer.

Acknowledgements:

References

1 Kumar, S., Kumari, S., Karan, R., Kumar, A., Rawal, R., Gupta, P., 2024. Anticancer perspectives of vanadium complexes. *Inorg. Chem. Comm.*, 161, 112014.

2 Amaral, L., Moniz, T., Silva, A., Rangel, M. 2023. Vanadium Compounds with Antidiabetic Potential. *Int. J. Mol. Sci.*, 24, 15675.

3 Tsaramyrsi, M., Kaliva, M., Salifoglou, A., Raptopoulou, C., Terzis, A., Tangoulis, V., Giapintzakis, J., 2001. Vanadium(IV)-Citrate Complex Interconversions in Aqueous Solutions. A pH-Dependent Synthetic, Structural, Spectroscopic, and Magnetic Study. *Inorg. Chem.*, 40, 5772-5779.

Evaluation of Antibacterial Metabolites from Submerged Basidiomycete Cultures for Food Biopreservation

Angeliki Koutouvali[1], Georgios Bekiaris[1], Efstathios Panagou[2], Georgios I. Zervakis[1], Anthi Karnaouri[1]*

[1] Laboratory of General and Agricultural Microbiology, Department of Crop Science, Agricultural University of Athens,Greece

[2] Laboratory of Food Microbiology and Biotechnology, Department of Food Science & Human Nutrition, Agricultural University of Athens, Athens, Greece

*Corresponding author email: *akarnaouri@aua.gr*

Key-words: *Basidiomycetes; Biopreservation; Antimicrobial properties; Foodborne pathogen*

Introduction

Microbial spoilage remains a major cause of food quality deterioration and economic losses worldwide. Synthetic preservatives are widely used to control microbial growth, however concerns regarding their safety and increasing consumer demand for clean-label foods have intensified the search for natural alternatives (Kumari et al., 2019; Martinović et al., 2016). Biopreservation, based on natural antimicrobial compounds, represents a promising approach for extending food shelf life while maintaining safety and quality (Kamala Kumari et al., 2019). Basidiomycetes are known to synthesize a wide range of secondary metabolites including compounds with antioxidant and antimicrobial properties (Onyebum et al., 2018; Stojković et al., 2014). Several strains have demonstrated inhibitory effects against foodborne pathogens, suggesting their potential application in natural food preservation systems (Lysakova et al., 2024; Stojković et al., 2014). The present study aimed to evaluate the antibacterial activity of extracellular metabolites produced by submerged cultures of basidiomycetes against selected food spoilage and foodborne bacteria.

Materials and Methods

Fifteen Basidiomycete strains, primarily isolated from Greek habitats and preserved in the culture collection of the Laboratory of General and Agricultural Microbiology (LGAM), were cultivated under submerged conditions in Yeast Peptone Glucose Medium (YPG Medium) at 25 °C and 90 rpm for 20–25 days. Culture supernatants were recovered by filtration and sterilized using 0.2 µm membrane filters to obtain cell-free extracellular extracts. Antibacterial activity was evaluated against eight bacterial strains relevant to food spoilage and food safety, including Gram-positive (*Bacillus subtilis, Brochothrix thermosphacta, Staphylococcus epidermidis*) and Gram-negative (*Escherichia coli, Enterobacter aerogenes, Pseudomonas frangi, Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas fluorescens*) species. Initial screening was performed using the agar well diffusion assay. Minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) were determined by broth microdilution assays.

Results and Discussion

Supernatants from several basidiomycete strains exhibited antibacterial activity. Gram-negative bacteria generally showed higher resistance compared to Gram-positive strains, consistent with their outer membrane barrier (Nikaido, 2003). Broad-spectrum inhibition was observed for supernatants from *Laetiporus sulphureus, Fomitopsis pinicola, Trametes hirsuta* and *Lentinula edodes*. Among these, *L. sulphureus* demonstrated the strongest bioactivity. For *L. edodes*, MIC values ranged between 10–20 ppm, while MBC values were typically >100 ppm, indicating predominantly bacteriostatic effects. *Brochothrix thermosphacta* showed increased susceptibility (MBC ≈ 50 ppm). The findings confirm that basidiomycetes cultivated under submerged conditions can produce extracellular metabolites with significant antibacterial activity. Previous studies have demonstrated that basidiomycetes synthesize diverse antimicrobial

compounds, including terpenoids, phenolics, polysaccharide-associated metabolites and fatty acid derivatives (Lysakova et al., 2024; Onyebum et al., 2018; Stojković et al., 2014).

The relatively low MIC values observed in this study indicate strong growth-inhibitory potential. Although bactericidal activity was limited, bacteriostatic effects may be sufficient for food preservation applications, where microbial growth suppression can significantly extend shelf life (Kamala Kumari, P. et al.,2019).

Conclusions

The results of this study support the potential of basidiomycetes as sustainable sources of natural antimicrobial agents for biopreservation systems. Ongoing research focuses on expanding fungal diversity screening and optimizing cultivation parameters to enhance antimicrobial yield.

Acknowledgements: The research project is implemented in the framework of H.F.R.I call “3rd Call for H.F.R.I.’s Research Projects to Support Faculty Members & Researchers” (H.F.R.I. Project Number: 25829).

References

Kumari, P. K., Akhila, S., Rao, Y. S., & Devi, B. R. (2019). Alternative to Artificial Preservatives. *Systematic Reviews in Pharmacy*, *10*(1), 99–102. https://doi.org/10.5530/srp.2019.1.17

Lysakova, V., Krasnopolskaya, L., Yarina, M., & Ziangirova, M. (2024). Antibacterial and Antifungal Activity of Metabolites from Basidiomycetes: A Review. *Antibiotics*, *13*(11), 1026. https://doi.org/10.3390/antibiotics13111026

Martinović, T., Andjelković, U., Gajdošik, M. Š., Rešetar, D., & Josić, D. (2016). Foodborne pathogens and their toxins. *Journal of Proteomics*, *147*, 226–235. https://doi.org/10.1016/j.jprot.2016.04.029

Nikaido, H. (2003). Molecular basis of bacterial outer membrane permeability revisited. *Microbiology and Molecular Biology Reviews: MMBR*, *67*(4), 593–656. https://doi.org/10.1128/MMBR.67.4.593-656.2003

Onyebum, I. E., Nwonuma, C. O., Efe, K. M., & Iyanuoluwa, I. J. (2018). *Effect of Extracts from Lentinula edodes and Pleurotus sajor caju Mushrooms and Anas platyrhyncha Egg Shell Membrane on Preservation of Fresh Meat*.

Stojković, D., Petrović, J., Reis, F. S., Barros, L., Glamočlija, J., Ćirić, A., Ferreira, I. C. F. R., & Soković, M. (2014). Study on chemical, bioactive and food preserving properties of Laetiporus sulphureus (Bull.: Fr.) Murr. *Food & Function*, *5*(7), 1441–1451. https://doi.org/10.1039/C4FO00113C

Development of a chemically defined culture medium for high-yield pDNA production in *E. coli*

Antonia Papadopoulou[1], Tsiligkaki Christina[1], Massimo Morbidelli[1] and Alexandros Kiparissides[1]

[1]Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: alexkip@auth.gr

keywords: *plasmid DNA; microbial fermentation; defined medium; high cell density*

Introduction

Despite considerable scientific and industrial efforts to increase manufacturing capacity for microbial plasmid DNA (pDNA), further process intensification is required to meet the growing demand for high-quality pDNA product.[1,2] Conventional *E. coli* fermentation processes suffer both from poor pDNA yields, ranging from milligram to gram scale and batch-to-batch variability issues.[3] The latter can be partially attributed to the use of rich culture media which contains microbial and/or animal derived ingredients, components with inherent variability.

Chemically defined (CD) synthetic culture media can significantly improve reproducibility[4], reduce manufacturing costs[5] and ensure compliance within a dynamically evolving regulatory landscape due to the volume of new therapies receiving regulatory approval**.** While regulatory bodies (FDA, EMA) do not currently impose an explicit ban on the use of complex media, they advise against it. Much like the evolution of regulation around recombinant protein production, we expect chemically defined media to become a requirement in the manufacture of pDNA. However, the development of such a CD medium is non-trivial due to the complexity of the biological process that can vary due to plasmid size[1], plasmid design[2], culture mode[2] and host organism[1].

Herein, we present a formalized experimental design approach to explore this complex process design space. The aim is twofold: (i) to determine the effect of different defined media components, including carbon source (C) and the carbon to nitrogen ratio (C/N), and (ii) to identify the impact of plasmid size, culture mode and host cell selection on pDNA titre and productivity. Herein we propose the use of hybrid process models coupled with Latin Hypercube Sampling (LHS) to iteratively design experiments that efficiently search the multifactorial space comprising 6 key-factors: carbon to nitrogen ratio (C/N), carbon source concentration (C), iron content (Fe), phosphate content (P), magnesium content (Mg) and trace elements levels (TES).

Materials and methods

Starting from a basal M9 minimal media formulation, a series of preliminary screening experiments were performed across four different cell-lines and two plasmid vectors of different sizes. The effect of the transformation method (electroporation or chemical transformation) and plasmid size to pDNA productivity were assessed in shake flasks by measuring cell growth (OD_{600}) and plasmid titre hourly in triplicate batch cultures. Alkaline lysis of culture samples was performed using the QIAGEN Plasmid Mini Purification kit (Qiagen, Valencia, CA) and pDNA titre was determined through a microvolume UV-Vis Spectrophotometer (Model NP80, Implen, Germany). The most productive *E. coli* cell line among multiple candidate strains (DH5α, MAX Efficiency, ElectroMAX Stbl4) transformed with the mEGFP-N1 (4750 bp) or pCHMWS_eGFP_T2A_Fluc-IRES-Puro vector (13838 bp) was selected as the primary workhorse for the subsequent medium optimization studies.

Exploratory screening of defined media components provided the basis for successive model-based optimization rounds. Hybrid models, trained on data from these experiments through the DataHowLAB software (DataHow AG, Zürich, Switzerland), were used to explore the design space comprising of 6 key media formulation factors using a Latin hypercube sampling (LHS) approach. The results of this search yielded the next round of experiments which in turn were used to further refine the models, creating a robust iterative optimization cycle. The performance of the optimized medium formulations for each model-based

optimization round was evaluated in triplicate shake flask cultures, while a scale-up round was conducted in a 3.7 L benchtop bioreactor.

Results and discussion

To date, the developed defined medium composition has yielded over 3-fold increased pDNA titre in shake flasks (18.4 mg/L) and over 3-fold increase in volumetric pDNA productivity (1.65 mg/L/h) relative to the basal M9 minimal media formulation. Rapid convergence towards the optimal medium composition (CM20) was obtained within 16 experimental runs in shake flasks. The effect of the 6 key media formulation factors (C/N, C, Fe, P, Mg, TES) was evaluated for the best-performing cell line (*E. coli* ElectroMAX™ Stbl4™ cells with mEGFP-N1 plasmid). Glycerol (19 g/L), $FeCl_3.6H_2O$ (1.93 mg/L) and K_2HPO_4 (8 g/L) had the most significant contribution to enhancement of pDNA titre, as robustness analysis confirmed.

Ongoing research on the transition from conventional batch cultivation to continuous mode aims to further increase pDNA productivity towards gram-scale and overall process efficiency. By identifying and implementing optimal upstream conditions that maximize efficacy and plasmid productivity, this workflow can benefit the surging demand for large quantities of high-quality pDNA and therefore, various biomanufacturing applications that rely on it as a therapeutic material.

Conclusions

In this study, we developed a systematic approach for optimizing a chemically-defined medium (CM) composition, targeting high-yield pDNA production. Preliminary screening identified high-performing cell line and key-formulation components. Latin Hypercube sampling (LHS) was coupled with an iterative model-based optimization methodology to provide a flexible and time-efficient approach towards the optimal medium formulation within few experimental runs. The proposed workflow contributes to accelerated process development and supports efficient pDNA manufacturing. Beyond pDNA production, this framework can be utilized as a rapid tool for optimization complex bioprocesses, involving multi-factorial design spaces.

Acknowledgements: This study is supported by the European Research Council (ERC) project: "Continuous Digitalized Processes for Producing Biopharmaceuticals" (Grant agreement ID: 101095721, DOI: 10.3030/101095721).

References

[1]: Yau, S.Y., Keshavarz-Moore, E. and Ward, J., 2008. Host strain influences on supercoiled plasmid DNA production in *Escherichia coli*: Implications for efficient design of large-scale processes. *Biotechnology and Bioengineering*, 101(3), pp.529–544.

[2]: Islas-Lugo, F., Vega-Estrada, J., Alvis, C.A., Ortega-López, J. and del Carmen Montes-Horcasitas, M., 2016. Developing strategies to increase plasmid DNA production in *Escherichia coli* DH5α using batch culture. *Journal of Biotechnology*, 233, pp.66–73.

[3]: Kopp, J., Slouka, C., Spadiut, O. and Herwig, C., 2019. The rocky road from fed-batch to continuous processing with *E. coli*. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7.

[4]: Gąciarz, A., Khatri, N.K., Velez-Suberbie, M.L., Saaranen, M.J., Uchida, Y., Keshavarz-Moore, E. and Ruddock, L.W. (2017). Efficient soluble expression of disulfide bonded proteins in the cytoplasm of *Escherichia coli* in fed-batch fermentations on chemically defined minimal media. Microbial Cell Factories, 16(1).

[5]: Rozkov, A., Larsson, B., Björnestedt, R., Strömberg, P., Lindqvist, F. and Schweikart, F. (2006). Cost-effective production of labeled recombinant proteins in *E. coli* using minimal medium. Microbial Cell Factories, 5(Suppl 1), p.P44.

Fed-batch fermentation of *Rhodoccocus spp*. for PHAs production from plastic waste hydrolysates

K. Mitili[1], A. Gentenbein[1], S. Vojnovic[2], J. Nikodinovic-Runic[2] and E. Topakas[1]

[1]Industrial Biotechnology & Biocatalysis Group, Biotechnology Laboratory, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

[2]Eco-Biotechnology & Drug Development Group, Institute for Molecular Genetics and Genetic Engineering, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

*(*vtopakas@chemeng.ntua.gr)*

KEYWORDS: *Rhodococcus;* PHAs; plastic waste valorization; fed-bacth bioreactor; microbial fermentation.

INTRODUCTION

Plastics are widely employed due to their advantageous properties, including versatility, high durability and cost-effective production. Owning to their high stability, plastics are slowly degraded, resulting in the accumulation of plastic waste, leading to environmental problems and impacting human health [1]. The need to valorize plastic waste piques scientific interest in bio-processes towards green upcycling solutions. Common plastics, including polyesters, break down into their monomers such as lactic acid (LA), adipic acid, terephthalic acid and succinic acid (SA) upon pretreatment [2]. Utilization of these compounds as feed stocks in microbial fermentations to produce value-added products constitutes a novel biotechnological approach with high industrial potential. Bacteria of the *Rhodococcus* genus are recognized for their ability to produce a variety of secondary metabolites such as poly(hydroxyalkanoate)s (PHAs). In this work, these plastic monomers are evaluated as carbon sources in *Rhodococcus* fermentations for PHAs production [3].

MATERIALS AND METHODS

Different condition such as organic and inorganic nitrogen sources and concentrations, different carbon sources and concentrations and fermentation duration were tested to find the optimal growth and bioaccumulation conditions. As a proof-of-concept, *Rhodococcus* spp. was also shown to grow on polylactic acid hydrolysate.

RESULTS AND DISCUSSION

Inorganic nitrogen sources in 1g/L concentrations supported maximal biomass yields, while 10g/L LA led to the highest productivity. Strain CHBE 144 selected as the optimal with biomass level in PLA hydrolysate reaches 3.9g/L and PHAs production 2.62g/L.

CONCLUSIONS

Ongoing research is focused on fermentation optimization and scale-up of the bioprocessing fed-batch bioreactors, towards the efficient valorisation of plastic waste and the production of PHAs in gram scale, supporting circular economy principles. pH-stat bioreactors enable precise regulation of pH through automated addition of acid, thereby maintaining optimal environmental conditions for microbial growth and metabolic activity.

ACKNOWLEDGMENTS: This work was funded by the European Union under Horizon Europe Grant Agreement 101159570 (TwInn4MicroUp).

REFERENCES

[1] Silva, F. C., Shibao, F et al. (2020) Revista de Gestao (2019) 26 (1): 39–60.

[2] Foka, K., Ferousi, C., & Topakas, E. (2025). *Biotechnology Advances*, *82*, 108589.

[3] Martina Cappelletti1 & Alessandro Presentato & Elena Piacenza & Andrea Firrincieli1 & Raymond J. Turner4 & Davide Zannoni (2020) Applied Microbiology and Biotechnology 104:8567–8594

Investigating the genetic architecture of Alzheimer's Disease through protein network analysis

E-P. G. Tsare[1], N.K. Moschonas[1,2] and M.I. Klapa[1]

[1]Metabolic Engineering and Systems Biology Laboratory, Institute of Chemical Engineering Sciences, Foundation for Research and Technology-Hellas (FORTH/ICE-HT), Patras, Greece

[2] School of Medicine, University of Patras, Patras, Greece

Corresponding author email: mklapa@iceht.forth.gr

keywords: *Alzheimer's Disease; protein-protein interaction (PPI) network; network medicine; pathway enrichment analysis, GWAS.*

Introduction

Alzheimer's disease (AD) is the most common neurodegenerative disorder, yet its molecular mechanisms remain poorly understood and effective therapies are still limited. Genetic factors contribute significantly to AD risk and have been primarily identified through genome-wide association studies (GWAS), which identify associated single nucleotide polymorphisms (SNPs) in the human genome. The GWAS findings can be further extended through the analysis of the related genes in the context of the protein-protein interaction (PPI) network, which provides a comprehensive representation of the cellular processes. Network analysis is important as the disease pathophysiology is multifactorial, based on the disruption of various interacting molecular processes and pathways. In this context, the objectives of this study were (a) the collection of all available AD-associated GWAS data and (b) the reconstruction and analysis of the AD PPI network for the prioritization of AD-related pathways and the investigation of comorbidities.

Materials and methods

For the AD PPI network reconstruction and analysis, we applied the previously established integrated workflow of our group (Tsare et. al., 2024). GWAS data were retrieved from GWAS Catalog (www.ebi.ac.uk/gwas/) and SNP genotypic information from Ensembl (www.ensembl.org/). The interactions of the AD-associated proteins were mined from the human PPI meta-database PICKLE (www.pickle.gr) (Dimitrakopoulos et. al., 2021).

Results and discussion

Pathway enrichment analysis of the AD PPI network highlighted AD-related pathways, pathways associated with other neurodegenerative diseases, immune and inflammatory responses and signaling. Interestingly, apart from other neurological and mood disorders, Increased comorbidity was observed with diabetes and cancer, agreeing with relevant findings reported in the literature.

Conclusions

The integrated GWAS and PPI network analysis enhances our understanding of the AD molecular underpinnings and serves as a valuable framework for guiding novel and efficient therapeutic interventions.

Acknowledgements: This work was supported by (i) the BrainPrecision (TAEDR 0535850) project that is funded by the European Union-Next Generation EU, Greece 2.0 National Recovery and Resilience plan, National Flagship Initiative "Health and Pharmaceuticals" and (ii) the European Digital Innovation Hub for Smart Health: Precision Medicine and Innovative E-health Services: smartHealth (101083).

References

Tsare, E.-P.G., Klapa, M.I., Moschonas, N.K., 2024. Protein–protein interaction network-based integration of GWAS and functional data for blood pressure regulation analysis. *Hum Genomics*, 18, 15.

Dimitrakopoulos, G.N., Klapa, M.I., Moschonas, N.K., 2021. PICKLE 3.0: enriching the human meta-database with the mouse protein interactome extended via mouse–human orthology. *Bioinformatics*, 37, 145-146.

Comparative metabolic profiling of the industrial acetogen *Moorela thermoacetica* between heterotrophic and mixotrophic growth

V.A. Savvopoulou[1,2] and M.I. Klapa[1*]

[1] Metabolic Engineering & Systems Biology Laboratory, Institute of Chemical Engineering Sciences, Foundation for Research and Technology-Hellas (FORTH/ICE-HT, Patras, Greece

[2]Department of Chemistry, University of Patras, Patras, Greece

Corresponding author email: mklapa@iceht.forth.gr

keywords: *industrial extremophiles; non-photosynthetic CO_2 bioconversion; Moorela thermocetica; GC-MS metabolomics; metabolic engineering.*

Introduction

Industrial interest in non-photosynthetic CO_2 bioconversion by extremophilic microbes has substantially increased in the last decade, as a plausible alternative to the corresponding biomass-based processes. However, traditionally biomanufacturing has not fully embraced the systems biology omic analysis toolbox for the characterization of these microorganisms in the process of appropriately optimizing their growth process and identifying metabolic engineering targets. *M. thermoacetica* is an obligatory anaerobe thermophile and has been used as the model acetogen for the non-photosynthetic CO_2 bioconversion [1], but metabolic profiling data of its growth process, especially under biomanufacturing-relevant conditions, is currently limited. As a result, key aspects of its metabolic regulation, stress tolerance mechanisms, and adaptive capacity remain insufficiently documented in the literature. In this study, we used Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS) metabolomics to compare the metabolic physiology of *M. thermoacetica* under heterotrophic (in cellobiose, no CO_2) and mixotrophic (in cellobiose with CO_2) conditions.

Materials and methods

The growth of *M. thermoacetica* was carried out in an anaerobic growth chamber in 6 mL batch cultures. The atmosphere in the heterotrophic and mixotrophic growth conditions was, respectively, 95% N2: 5% H2 and 90% N2:5% CO2:5%H2. The cellobiose-based medium was prepared based on the ATCC protocol for *M. thermoacetica* strain ATCC 39073, using the ATCC-provided reagents. The time of collection in each case coincided with that of the respectively observed maximum growth. We established a GC-MS metabolomic analysis protocol adapting the laboratory protocols developed for other cell systems [2]. Quantification of metabolic profiles was carried out using an Agilent 8890 gas chromatograph coupled to an Agilent 7000D triple quadrupole mass spectrometer (QQQ-MS) with a 7693A ALS autosampler on a ZB-50 capillary column (Phenomenex).

Results and discussion

Thirty-seven metabolites were included in the metabolic profile analysis after appropriate normalization and filtering. Comparison between the profiles agreed with a sugar-based metabolism in the case of heterotrophic conditions and activity of the CO_2 assimilation Wood–Ljungdahl pathway in the case of mixotrophic conditions. These findings demonstrate that mixotrophic growth induces a measurable and systematic metabolic reprogramming compared to heterotrophic growth. Additional iterations of the metabolic profiling analyses between the two growth conditions are ongoing.

Conclusions

The presented experimental design allowed us to distinguish the metabolic contribution of CO_2 assimilation through the acetyl-CoA pathway from the carbohydrate-based energy metabolism. This molecular-level insight provides a critical reference framework for interpreting future stress-response experiments on *M. thermoacetica* involving toxic perturbations too.

Acknowledgements: This study was financially supported by the project CO2BION (#016103), implemented under the Action “Basic Research Financing (Horizontal Support for all Sciences)”, National Recovery and Resilience Plan (Greece 2.0), funded by European Union - NextGenerationEU (Implementation Body: HFRI). Experimental and computational protocols used were developed in the context of the projects “Bioconversion of lignite power plant emissions to fuels and fine chemicals - BIOMEK” (Τ1ΕΔΚ-00279), implemented under the call RESEARCH – CREATE – INNOVATE, and “ELIXIR-GR: Hellenic Research Infrastructure for the Management and Analysis of Data from the Biological Sciences” (MIS 5002780), implemented under the Action “Reinforcement of the Research and Innovation Infrastructure”, both funded by the Operational Program “Competitiveness, Entrepreneurship and Innovation” (NSRF 2014-2020) and co-financed by Greece and European Union (European Regional Development Fund).

References

Papadimitropoulos, M.P., Vasilopoulou, C.G., Maga-Nteve, C., Klapa, M.I., 2018. Untargeted GC-MS Metabolomics. *Methods Mol Biol*., 1738, 133-147.

Park, J.O., Liu, N., Holinski, K.M., Emerson, D.F., Qiao, K., Woolston, B.M., Xu, J., Lazar, Z., Islam, M.A., Vidoudez, C,. Girguis, P.R., Stephanopoulos, G., 2019. Synergistic substrate cofeeding stimulates reductive metabolism. *Nat Metab*., 1, 643-651.

Molecular engineering nanotechnology in the treatment of neurodegenerative disorders

B. Salifoglou[1]
[1] School of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece

Corresponding author email: salif@auth.gr

keywords: *nanoparticles; drugs; biotechnology; neurodegeneration; gene therapy.*

Introduction

Pathological disorders, extending from sensitive neuronetworks to respiratory and metabolic systems, have been emerging aggressively over the past decades, plaguing the entire population on the planet. The medical administration of disease therapeutics has consequently risen dramatically with no commensurate efficiency in patient recovery. The primary reason for the currently held clinical administration of such diseases is the fact that the majority of drugs available in the arsenal of therapeutics is characterized by non-specificity. To enhance the pharmaceutical intervention and drug efficacy, (micro)nanotechnology has become an indispensable tool, capable of protecting drug integrity and delivering specifically the molecular load to the target tissues. In that respect, nanoparticles have become an extremely attractive choice in the fields of biology and translational medicine. Their main attribute is the encapsulation and targeted delivery of various drugs and macromolecules, which collectively render it suitable in our case. Furthermore, by controlling particle size, surface properties, and the release of the pharmacological agent, high specificity toward a target and therapeutically optimal conditions can be achieved. The main requirements for such types of nanocarriers are biocompatibility, drug compatibility, and biodegradability. Poised to pursue neuroprotective and therapeutic gene therapy technologies to tackle peripheral neuropathy, consideration of the nature of a therapeutic DNA plasmid and an appropriately modified PLGA (poly (lactic-co-glycolic acid)) nanoparticle was conceived as a platform meeting all of the aforementioned requirements. PLGA is one of the most commonly and effectively used biodegradable polymers for the development of nanocarriers. The atoxicity of PLGA polymer nanoparticles is attributed to the hydrolysis of lactic and glycolic acid, both products of the Krebs cycle. Furthermore, to enhance the stability and control the size of the nanoparticles, PVA (polyvinyl alcohol) was added as an emulsifying agent. The advent of such approaches has given impetus in molecular engineering research, targeting specific tissues and therefore cells involved in pathological aberrations in human physiology (COPD, tuberculosis, neurodegeneration). To that end, encapsulation of drugs of low molecular mass (e.g. antibiotics) or biopolymeric nature encountered in the human genome (e.g. DNA, RNA) has enabled a more efficient delivery of remediating power in the clinical administration of diseases linked to cellular neuropathologies, which are governed by molecular signaling. The rational design and implementation of the relevant biomolecular engineering lends credence to the strategies for an efficient therapeutic regimen of approaches expected to provide solutions to pandemic neurodiseases on the planet.

Materials and methods

PLGA and PVA were purchased from Sigma-Aldrich. Organic solvents were purchased from Merck. The genomic construct, containing the appropriate therapeutically-relevant DNA, was generated according to prescribed molecular biological methods, using recombinant DNA technology. FT-IR, Confocal Microscopy, and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to initially characterize the produced nanomaterials. The solid nanoparticles were further characterized in solution, using DLS, confocal microscopy, Ambivalue Laser, and ζ-Potential measurements.

Results and discussion

Nanoparticles capable of ferrying discrete genetically selected molecular drugs have been synthesized based on PLGA, PVA, and appropriate peptide antennae. The synthetic nanoparticles have been designed to specifically bind to cell surface receptors in neuronal cells. The produced particles have been dried and subsequently characterized in the solid state, using FT-IR, Confocal Microscopy, and Scanning Electron Microscopy (SEM). Solid particles were resuspended in water and further characterized in solution using DLS, confocal microscopy, Ambivalue Laser, and ζ-Potential. Plasmid DNA containing the gene transcribing and translating into the target protein was introduced in the nanoparticles. To that end, both hollow as well as fully loaded nanoparticles, containing the appropriate DNA construct (pDNA), were created and isolated. Subsequently, a tripeptide acting as a guiding rod (and antenna for recognition and cell communication) was introduced through surface modification of the generated nanoparticles. The synthesis of the nanoparticles was optimized to derive species with maximum pDNA capacity, while the ensuing investigation of the release profile in aqueous media (Simulated Body Fluid) revealed a well-defined behavior. The follow up employment of the specific preparation into a larger scale led to the generation of adequate material quantities used in *in vivo* studies on mice. The preliminary results of the experiments, employing both the hollow as well as fully loaded nanoparticles, reveal delivery of the genomic locus-containing plasmid(s) to the neurons, thereby validating the process of generation and transport to the biological target. The specific approach provides tangible evidence for the employment of genetically engineered information in nanoparticulate technologies, targeting specific biological loci to pursue remediating processes linked to clinical therapeutics.

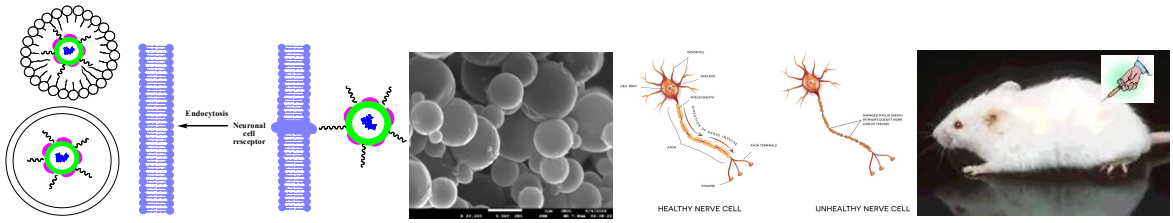


Figure 1. *process of nanoparticles for neurotherapeutics.*

Conclusions

Development of nanotechnology, pertaining to the clinical administration of debilitating human neurodegenerative diseases has provided the opportunity to advance pharmaceuticals with high specificity in their action on aberrant cells linked to peripheral neuropathologies of the earth's population. Employment of biocompatible and biodegradable materials in the molecular construction of appropriate carriers was based on engineering approaches directing the carriers with encapsulated drugs to target, where genetically emerging molecules constitute the pharmaceutical load, spearheading distinctly differentiated cascades of subcellar activity toward cell metabolism reconversion from disease phenotypes and/or tissue remodeling linked to therapeutics. The molecular engineering approaches set the basis for future clinical administration of cell-based pathologies, thereby providing protection, aversion, and therapeutic potential in the future of clinical biomedical engineering.

Acknowledgements: This study is supported by the Charcot-Marie-Tooth Association (Code: 33173283).

References

Bahreyni A., et al., 2019. A novel MUC1 aptamer-modified PLGA-epirubicin-PbetaAE-antimir-21 nanocomplex platform for targeted co-delivery of anticancer agents in vitro and in vivo. *Colloids Surf. B.*, 175, 231-238**.**

Kemala, T., Budianto, E., Soegiyono, B., 2012. Preparation and characterization of microspheres based on blend of poly(lactic acid) and poly(e-caprolactone) with poly(vinyl alcohol) as emulsifier *Arab. J. Chem.*, 5, 103-108.

Mirakabad, F.S.T. et al., 2014. PLGA-based nanoparticles as cancer drug delivery systems. *Asian. Pac. J. Cancer Prev.*, 15(2), 517-535.

Shahbaz S.K., et al., 2020. Sublingual Dendritic Cells Targeting by Aptamer: Possible Approach for Improvement of Sublingual Immunotherapy Efficacy. *Int. Immunopharmacol.*, 85, 106603.

Wang, H., et al., Transmembrane protease serine 5: a novel Schwann cell plasma marker for CMT1A. *Annals of Clinical and Translational Neurology*, 7(1), 69-82.

Yamaguchi N., et al., 2002. Spinesin/TMPRSS5, a Novel Transmembrane Serine Protease, Cloned from Human Spinal Cord. *JBC*, 277(9), 6806-6812.

Myco-degradation of polyurethanes by the basidiomycete *Cyclocybe aegerita*

E.-L. Giouroukou[1], A. Koutouvali[1], R. Siaperas[2], M. Samiotaki[3],

V. Daskalopoulos[1], N.-S. D. Sotiropoulou[4], P. Tarantilis[4], E. Topakas[2],

G. I. Zervakis[1], A. Karnaouri[1]*

[1] Laboratory of General and Agricultural Microbiology, Department of Crop Science, Agricultural University of Athens, Athens, Greece

[2] Industrial Biotechnology & Biocatalysis Group, Biotechnology Laboratory, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

[3] Institute for Bio-Innovation, Biomedical Sciences Research Center "Alexander Fleming", Vari, Greece

[4] Laboratory of Chemistry, Department of Food Science and Human Nutrition, School of Food and Nutrition Sciences, Agricultural University of Athens, Athens, Greece

* Corresponding author: Anthi Karnaouri, akarnaouri@aua.gr

keywords: *polyurethane; biodegradation; biocatalysis; basidiomycetes; proteomics*

Introduction

Plastics are widely used due to their durability and chemical resistance, but these same properties cause long-term environmental persistence and contribute to “white pollution” (Thompson et al., 2009). Polyurethane (PUR), commonly found in foams, coatings, and adhesives, is particularly recalcitrant due to its complex structure, which includes ester and urethane bonds (Rowe & Howard, 2002). Biodegradation has emerged as a promising and environmentally friendly strategy for the removal of persistent plastic materials, that the primary microorganisms involved being bacteria and fungi. Regarding the fungal degradation (myco-degradation) of PUR, most studies have been focused on ascomycetes, while the potential of basidiomycetes remains underexplored (Ekanayaka et al., 2022; Navarro et al., 2021). White-rot-causing basidiomycetes capable of degrading lignin and other components of lignocellulosic biomass, possess powerful oxidative enzymes such as laccases and peroxidases that degrade a wide range of xenobiotics, including dyes, halogenated compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons, pesticides and synthetic polymers (Manavalan et al., 2015). This study investigates the ability of multiple *Cyclocybe* sp. strains to degrade Impranil® DLN -SD, a model substrate for PUR. The degradation capacity of the most prominent strain was further evaluated based on the modifications it induces on the substrate, while the mechanisms involved in the process were investigated through enzymatic assays and proteomic analysis of the culture supernatants.

Materials and methods

Cyclocybe sp. isolates preserved in the culture collection of the Laboratory of General and Agricultural Microbiology (LGAM) were molecularly identified by ITS rDNA sequencing. Screening for polyurethane degradation was performed both on agar plates and in submerged cultures using polyester Impranil® (DLN-SD) as the sole carbon source. Strain LGAM 960, which exhibited the highest degradation activity, was selected for further study. Extracellular enzymatic activities of oxidoreductases and hydrolases (laccase, peroxidase and esterase) were assayed in culture supernatants. In parallel, Attenuated Total Reflectance–Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) was employed to monitor chemical bond modifications in the residual substrate following centrifugation and freeze-drying. Degradation of PUR powder by cell-free supernatants collected at different culture time points was estimated by gravimetric determination of substrate weight loss. Secretome profiling was carried out after proteolytic digestion using Liquid

Chromatography–Tandem Mass Spectrometry (LC–MS/MS), and protein abundance analysis was performed to identify enzymes potentially involved in polymer degradation.

Results and discussion

Phylogenetic analysis revealed that the fungal isolates of the present study belong to two distinct phylogenetic species, namely *Cyclocybe cylindracea* sensu Vizzini (Vizzini et al., 2014) and *C. aegerita* sensu Frings (Frings et al., 2020). Strain-dependent variability in PUR degradation was observed, with LGAM 960 strain displaying the strongest activity, completely clearing Impranil® suspension within 6 days. Early secretion of oxidative enzymes (laccases, peroxidases) was detected after 3 days of cultivation, whereas esterase activity appeared later (after 7 days), suggesting sequential oxidative–hydrolytic degradation. ATR-FTIR analysis of the residual substrate indicated cleavage of ester and urethane bonds. In parallel, gravimetric analysis of polyurethane (PUR) powder incubated with cell-free supernatants revealed weight loss of up to 11.5% after 96 h. Secretome analysis identified 18 extracellular enzymes that were significantly upregulated when the fungus was cultivated with Impranil® as the sole carbon source compared to glucose. These included esterases belonging to the Carbohydrate Esterase family 16 (CE16) of the CAZy database (www.cazy.org), multicopper oxidases of the Auxiliary Activity family 1 (AA1), as well as aromatic peroxygenases, peptidases and accessory proteins (expansin-like proteins and chitin deacetylases), indicating a synergistic mechanism of polymer depolymerization.

Conclusions

The present study revealed pronounced strain-dependent variability in polyurethane degradation among *Cyclocybe* isolates, indicating that intraspecific diversity can strongly influence enzymatic capabilities and polymer-degrading potential. Among the tested strains, *C. aegerita* LGAM 960 exhibited the highest activity toward the polyester-based polyurethane Impranil® DLN-SD, suggesting an efficient degradation system. Evidence from enzymatic assays, ATR–FTIR analysis and secretome profiling indicates that degradation proceeds through a combined oxidative–hydrolytic mechanism. These findings highlight the potential of white-rot basidiomycetes as promising agents for PUR bioremediation and underline the importance of screening multiple fungal isolates to identify strains with enhanced biodegradation capabilities.

Acknowledgements: The research project is implemented in the framework of H.F.R.I call “3rd Call for H.F.R.I.’s Research Projects to Support Faculty Members & Researchers” (H.F.R.I. Project Number: 25829).

References

Ekanayaka, A. H., Tibpromma, S., Dai, D., Xu, R., Suwannarach, N., Stephenson, S. L., Dao, C., & Karunarathna, S. C., 2022. A Review of the Fungi That Degrade Plastic. Journal of Fungi, 8(8), 772.

Frings, R. A., Maciá-Vicente, J. G., Bußе, S., Čmoková, A., Kellner, H., Hofrichter, M., & Hennicke, F. (2020). Multilocus phylogeny- and fruiting feature-assisted delimitation of European *Cyclocybe aegerita* from a new Asian species complex and related species. Mycological Progress, 19(10), 1001–1016.

Manavalan, T., Manavalan, A., & Heese, K., 2015. Characterization of lignocellulolytic enzymes from white-rot fungi. Current Microbiology, 70(4), Article 4.

Navarro, D., Chaduli, D., Taussac, S., Lesage-Meessen, L., Grisel, S., Haon, M., Callac, P., Courtecuisse, R., Decock, C., *et al.* 2021. Large-scale phenotyping of 1,000 fungal strains for the degradation of non-natural, industrial compounds. Communications Biology, 4(1), 871.

Rowe, L., & Howard, G. T., 2002. Growth of *Bacillus subtilis* on polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase-lipase enzyme. International Biodeterioration & Biodegradation, 50(1), 33–40.

Thompson, R. C., Moore, C. J., vom Saal, F. S., & Swan, S. H., 2009. Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 364(1526), 2153–2166.

Vizzini, A., Angelini, C., & Ercole, E. (2014). Le sezioni Velatae e Aporus di *Agrocybe* sottogenere Aporus: Rivalutazione del genere *Cyclocybe* Velen. ed una nuova specie. Rivista micologica romana. Bollettino dell'Associazione Micologica Ecologica Romana, *92*, 21–38.

Detailed Characterization of High-Performance Anion Exchange Resins for High-Throughput Purification of Therapeutic Proteins

E. Tzimopoulou[1], M. Morbidelli[1], A. Kiparissides[1]

[1]*Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki/Greece*

Corresponding author email: tzimopou@auth.gr

Keywords: *Preparative Chromatography; Resin Characterization; Steric Exclusion; Mass Transfer; Protein Chromatography.*

Introduction

Preparative chromatography is a cornerstone of downstream bioprocessing, yet selecting the optimal stationary phase often relies on empirical testing rather than mechanistic insight. This study focuses on the systematic characterization of three leading strong anion exchange (AEX) resins using 1 mL prepacked columns: YMC SmartSep Q30 (30 µm particles, 100 nm pores)[1], YMC Macrosep Q30 (30 µm particles, 900 nm pores)[2], and Millipore Fractogel® EMD TMAE Hicap (M) (40-90 µm particles, 80 nm pores)[3]. These resins represent distinct matrix architectures and transport mechanisms. The YMC columns utilize hydrophilic polymer and methacrylate backbones, while the Fractogel matrix employs a cross-linked polymethacrylate backbone with unique tentacle-type technology[4]. Notably, the ultra-wide 900 nm pores of the Macrosep[5] and the 100 nm pores of the SmartSep represent high-accessibility designs, while the 80 nm tentacle pores of the Fractogel aim to maximize ligand density[6]. By utilizing Bovine Serum Albumin (BSA) as a model protein on the Contichrom CUBE 30 (YMC Chromacon) preparative chromatography system, this research aims to provide a predictive framework for resin performance based on porosity, thermodynamic binding, and mass transfer kinetics.

Materials and methods

Experiments were conducted using the Contichrom CUBE 30 (YMC Chromacon) preparative chromatography system. Resin characterization was divided into three analytical tiers. Initially, column hardware was evaluated for total porosity (ε_t) using 2% v/v Acetone pulses. To ensure process scalability, Permeability (B_0) was determined for each column using the Agilent 1290 Infinite III HPLC system by monitoring pressure-flow characteristics. Subsequently, Kozeny-Karman analysis was conducted for the calculation of interstitial (ε_b) and intra-particle (ε_p) porosities. Apparent porosity (ε_{app}) was measured via 1M NaCl isocratic pulses with BSA to quantify steric exclusion. Subsequently, thermodynamic interactions were mapped using Steric Mass Action (SMA) parameters derived from isocratic salt gradients (270 - 1000 mM NaCl). Finally, kinetic limitations were quantified through Van Deemter studies at varying flow rates (0.2 - 2 mL/min) and breakthrough curve analysis from Frontal Analysis (1, 2 and 5 mg/mL) to determine mass transfer coefficients (k_m). Frontal Analysis was performed at varying concentrations to establish the non-linear adsorption isotherms required for mechanistic modeling. Mass transfer efficiency was further evaluated using Reduced Plate Height (h) and Biot Numbers (Bi) to facilitate dimensionless scale-up.

Results and discussion

This comparative analysis reveals distinct trade-offs between the three resin architectures. The porosity study aims to quantify the steric exclusion effect. Resins with larger mean pore sizes or "tentacle" structures offer higher accessibility for the BSA molecules despite similar total liquid volumes. Thermodynamic results provide a binding map, showing how the ligand density and matrix chemistry influence the characteristic charge and salt sensitivity of the protein. Furthermore, the Van Deemter analysis compare the 30 µm beads against the 40-90 µm particles, specifically decoupling the impacts of particle size on the A-term (packing

quality) and C-term (mass transfer resistance). These kinetic parameters, combined with the k_m derived from breakthrough curve slopes, identify which resin maintains higher dynamic binding capacities at increased flow rates. The steepness of the breakthrough curve at varying linear velocities is used to distinguish between film and pore diffusion limitations across the three stationary phases.

Conclusions

This study demonstrates that resin performance cannot be assessed solely on nominal binding capacity. Instead, hydrodynamic uniformity, axial dispersion, and transport limitations critically determine productivity under preparative conditions. By integrating experimentally derived chromatographic parameters across multiple scales, this work provides a rigorous, mechanism-based framework for rational evaluation of high-performance anion exchange media.

Acknowledgements: This research is supported by the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon Europe research and innovation program, project CoDiBio: Continuous Digitalized Processes for Producing Biopharmaceuticals (Grant Agreement ID: 101095721). The authors gratefully acknowledge YMC Europe GmbH for providing the YMC SmartSep Q30 and YMC Macrosep Q30 columns free of charge for this study.

References

1. YMC Co., Ltd. BioPro ion exchange resins. Available from: https://www.ymc.co.jp/en/ymc_gel/ymc_biopro02.html
2. YMC America, Inc. MacroSep IEX Q. Available from: https://www.ymcamerica.com/macrosep-iex-q/
3. Sigma-Aldrich (Merck). Fractogel® EMD TMAE Hicap (M), Product 110316. Available from: https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/product/mm/110316
4. Corbett R, Carta G, Iskra T, Gallo C, Godavarti R, Salm JR. Structure and protein adsorption mechanisms of clean and fouled tentacle-type anion exchangers used in a monoclonal antibody polishing step. J Chromatogr A. 2013;1278:116–125. doi:10.1016/j.chroma.2013.01.006
5. YMC America, Inc. MacroSep IEX Q Resins. Technical datasheet. Available from: https://www.ymcamerica.com/wp-content/uploads/2025/10/MacroSep_IEX_Q_Resins.pdf
6. MilliporeSigma (Merck KGaA). Fractogel® Chromatography Resin datasheet. Available from: https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/436/439/fractogel-data-sheet-ds7765en-mk.pdf

Design, synthesis, and characterization of hybrid lanthanide-flavonoid materials as theranostic agents

A. Papadopoulos[1], S. Matsia[1], A. Hatzidimitriou[2] and A. Salifoglou[1]

[1] Laboratory of Inorganic Chemistry and Advanced Materials, School of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece

[2] Laboratory of Inorganic Chemistry, School of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece

Corresponding author email: anastasmp@cheng.auth.gr

Keywords: *lanthanides; flavonoids; bovine serum albumin; interactions; antibacterial efficacy.*

Introduction

Integration of metals and especially lanthanides into biomedical frameworks has witnessed rapid growth in recent years due to their unique nature and properties. In fact, properties of lanthanide assemblies involving high coordination numbers with naturally-related organic substrates, their ability to interact with biological macromolecules, and their characteristic reactivity behavior, have placed these f-shell elements at the forefront of metallodrug research.[1] On the other hand, a class of secondary metabolites, flavonoids, has garnered immense interest due to their broad spectrum of health benefits, including antioxidant, anti-inflammatory, antimicrobial, and antitumor properties.[2,3] To harness and enhance the magneto-optical and biological properties of emerging complex species of lanthanide ions and flavonoids, our research group has focused on the design and synthesis of hybrid binary and ternary lanthanide-flavonoid materials of distinct structural and chemical reactivity profiles.

Materials and methods

Ternary hybrid lanthanide compounds, bearing physiologically-relevant flavonoid substrates, were synthesized through condensation approaches under optimized solvothermal conditions. In that respect, lanthanide nitrate salts reacted with the antioxidant flavonoid chrysin and 1,10-phenanthroline ligand, in methanol-water solvent media. Reactions were carried out in a concentration- and temperature-dependent manner, promoting the isolation of pure, discrete, single-crystalline materials, suitable for structural analysis. A comprehensive number of analytical techniques was employed to establish the identity and physicochemical profile of these complexes. Actually, single-crystal X-ray diffraction was utilized for the determination of the 3D structures of all title crystalline compounds (**Figure 1**). Theoretical calculations, such as bond valence sum and Hirshfeld analysis, were conducted to quantify inter- and intra-molecular interactions and map the arising crystal packing environment. In addition, elemental analysis, FT-IR, UV-Visible, and ESI-MS spectrometry were employed to fully delineate the physicochemical profiles of the materials. Furthermore, their magneto-optical properties were investigated via solid-state photoluminescence, magnetic susceptibility, and Mössbauer studies. Last but not least, their biomedical merit was probed into through carrier protein interaction studies, antimicrobial and anticancer screening tests.

Results and discussion

The solvothermal synthetic protocols successfully afforded a series of novel pure crystalline ternary metal-organic complexes (La, Nd, Eu, Pr, and Gd). Crystallographic results unveiled mononuclear complex assemblies, in which the lanthanide centers are attached to the deprotonated Chrysin and the N',N' donor ligand 1,10-phenanthroline. Hirshfeld results revealed characteristic π-π stacking arrangements mediated by the phenanthroline moieties. The photoluminescence spectra showed significant quenching upon

comparison to the parent flavonoid. Furthermore, magnetic susceptibility studies showed paramagnetic behavior for most of the complexes. In addition, biological studies indicated efficient interactions with the universal biological carrier bovine serum albumin. Regarding their antimicrobial nature, the compounds exhibited substantially enhanced antimicrobial activity against both Gram-positive and Gram-negative bacteria compared to free Chrysin or the isolated lanthanide salts.

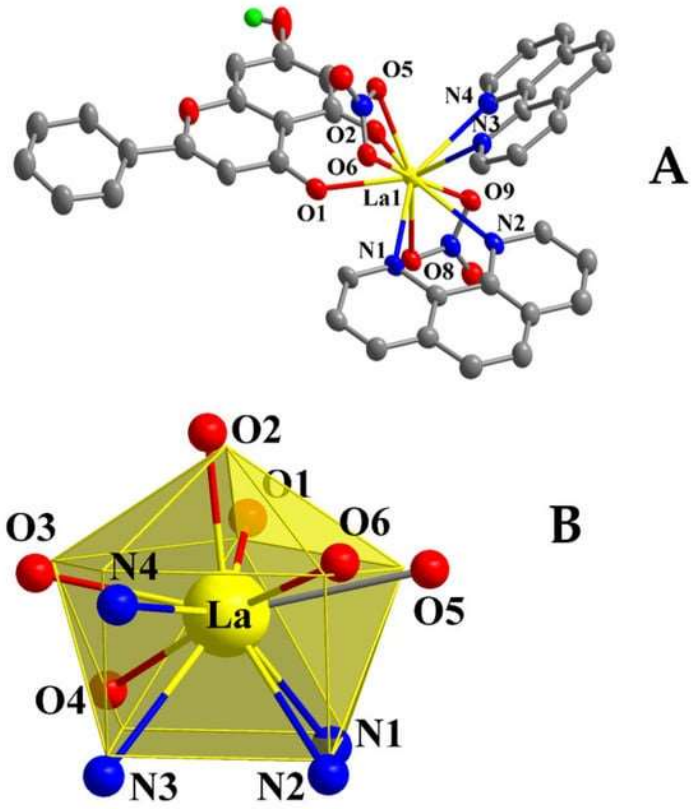


Figure 1. *Molecular structure of the La-Chrysin complex.*

Conclusions

Driven by the need for advanced functional materials at the biological level, multiple ternary metal organic complexes of lanthanide ions with Chrysin and 1,10-phenanthroline were successfully synthesized. A thorough solid-state and solution characterization mapped out their distinct structural topologies and robust supramolecular interactions. Beyond projecting promising magneto-optical characteristics, the well-defined ternary complexes exhibited strong thermodynamically favorable interactions with carrier proteins, such as Bovine Serum Albumin, and superior antibacterial efficacy compared to their constituent building blocks. The collective results validate the synthetic strategy adopted and enhance their profiles toward the development of metallodrug platforms for potential theranostic applications.

References

1 Wang, B., Yang, Z., Crewdson, P., Wang, D., 2007. Synthesis, crystal structure, and DNA binding studies of the Ln(III) complex with 6-hydroxychromone-3-carbaldehyde benzoyl hydrazine. *J. Inorg. Biochem.*, 101, 1492–1504.

2 Meserole, L., 2002. Health foods in antiaging therapy: Reducers of physiological decline and degenerative diseases. *Adv. Phytomedicine.*, 1, 173-180.

3 Slika, H., Mansour, H., Wehbe, N., Nasser, S., Iratni, R., Nasrallah, G., Shaito, A., Ghaddar, T., Kobeissy, F., Eid, A., 2022. Therapeutic potential of flavonoids in cancer: ROS-mediated mechanisms. *Biomed. Pharm.*, 146, 112442.

Selective Oxidation of Biomass-Derived Furan Aldehydes by a Novel Fungal Glyoxal Oxidase

M.-K. Karonidi[1], K. Chorozian[1,2], A. Marianou[3], A. Lappas[3], E. Topakas[2] and A. Karnaouri[1]

[1]Laboratory of General and Agricultural Microbiology, Department of Crop Science, Agricultural University of Athens, Athens, Greece

[2]Industrial Biotechnology & Biocatalysis Group, Biotechnology Laboratory, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

[3]Chemical Process and Energy Resources Institute (CPERI), Centre for Research and Technology Hellas (CERTH), Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: akarnaouri@aua.gr

keywords: *biocatalysis; oxidoreductases; HMF; FDCA; lignocellulose valorization*

Introduction

Furans such as 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and Furfural (FA) are significant platform compounds derived from catalytic dehydration of biomass-derived polysaccharides. They serve as precursors for the synthesis of bio-based monomers, such as 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), which possess significant potential for the sustainable production of bio-based polymers (Vaidyanathan et al., 2023). Despite the considerable advances in chemocatalytic processes, enzymatic oxidation of furan derivatives offers important advantages, including high selectivity, mild reaction conditions and the use of green oxidants such as molecular oxygen. The conversion of HMF into FDCA proceeds via two distinct pathways and depends on which side group of HMF is being oxidized leading to the intermediates 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid (HMFCA) or furan-2,5-dicarbaldehyde (DFF), which both can be oxidized to 2,5-formylfurancarboxylic acid (FFCA) before the final conversion to FDCA (Marshall et al., 2022). Similarly, FA can be selectively oxidized to furoic acid, providing a sustainable route for its valorization into value-added chemicals (Jaswal et al., 2022). This study focuses on a fungal Auxiliary Activity family 5 (AA5) oxidase, specifically a glyoxal oxidase from *Ganoderma lucidum* (*Gl*GlyOx), that was identified through genome mining and was heterologously expressed in the methylotrophic yeast *Pichia pastoris*. The study aimed to exploit the enzyme's oxidative properties to achieve efficient and regioselective conversion of HMF and FA into value-added oxidized monomers under mild conditions. Furthermore, it is the first report that demonstrates a glyoxal oxidase-mediated oxidation of furan compounds originating from real lignocellulosic biomass sugar streams, highlighting the potential of this biocatalytic approach for sustainable furan valorization.

Materials and methods

Recombinant *Gl*GlyOx enzyme was produced in *P. pastoris*. Purity and molecular weight were confirmed by Sodium Dodecyl Sulfate–Polyacrylamide Gel Electrophoresis (SDS-PAGE). Protein concentration was determined by measuring absorbance at 280 nm using theoretical extinction coefficients calculated via ProtParam (Gasteiger et al., 2005). Enzyme activity was assayed through a coupled reaction with horseradish peroxidase (HRP) by monitoring H_2O_2-dependent ABTS oxidation at 420 nm and 40°C, in triplicate (Daou et al., 2019). Substrate specificity towards furans (HMF, DFF, HMFCA, or FFCA) was tested in sodium tartrate buffer, pH 6.0. Reactions were performed in duplicate, with additional HRP and/or catalase included in one replicate to evaluate synergistic effects. Samples were collected at 24, 48 and where applicable 72h, and reactions were stopped by acidification to pH 2.0 with 6 M HCl. Product analysis was performed via high performance liquid chromatography (HPLC) using an Aminex HPX-87H column (60 °C) with a mobile phase of H_2SO_4 and UV detection at 264 nm over 40 min (Yang et al., 2023). The activity of *Gl*GlyOx on furans originating from OxiOrganosolv pretreated lignocellulosic substrates, more specifically HMF derived from wheat straw cellulose-rich hydrolysate and FA from beechwood hemicellulosic aqueous

liquor, was evaluated. For the production of HMF, wheat straw pulp was subjected to enzymatic hydrolysis with Cellic®CTec2 (Novozymes A/S), followed by isomerization of the produced glucose to fructose by Sweetzyme® (Novozymes A/S) and dehydration of fructose to HMF employing 99 wt.% formic acid as catalyst, as previously described (Dedes et al., 2024). For the production of FA, the hemicellulose-rich beechwood liquor was subjected to hydrolysis with Cellic®HTec (Novozymes A/S) for the saccharification of oligosaccharides, followed by dehydration of the produced xylose to FA employing H-mordenite as catalyst.

Results and discussion

The GlGlyOx gene is 1880 bp long and encodes a 557-amino-acid protein with a predicted 19-residue *N*-terminal signal peptide. The enzyme has six potential *N*-glycosylation and two *O*-glycosylation sites, a theoretical molecular weight of 57.87 kDa, and appears at ~90 kDa on SDS-PAGE, likely due to glycosylation in *Pichia pastoris*. The enzyme exhibited high activity on its respective substrates. *Gl*GlyOx (1 µM) catalyzed the oxidation of HMF to HMFCA with 51.5 % conversion after 48 h. At higher enzyme loading (2 µM), *Gl*GlyOx catalyzed the oxidation of DFF to FFCA with 18.3 % and minor conversion of FDCA (1.7 %) after 6 h. Moreover, *Gl*GlyOx oxidized FA into furoic acid, with a yield of 23.0 % after 48 h. The enzyme was able to oxidize HMF derived from pure sugars leading to 14.0 % HMFCA conversion after 72 h and converted FA to 17.0 % furoic acid after 48 h incubation. *Gl*GlyOx (1 µM) also exhibited catalytic activity toward HMF derived from wheat straw biomass cellulosic hydrolysates, resulting in the formation of HMFCA with a conversion yield of 32.4 % after 72 h and was able to oxidize FA derived from beechwood hemicellulosic hydrolysates to furoic acid with 5.0 % yield after 48 h.

Conclusions

This study presents the heterologous expression and characterization of a novel AA5_1 glyoxal oxidase from *Ganoderma lucidum* (*Gl*GlyOx) and demonstrates its ability to oxidize HMF and related intermediates with a clear preference for aldehydes. The enzyme converted HMF to HMFCA and further oxidized DFF toward FDCA, although the final step showed limited efficiency. Activity was strictly dependent on HRP, emphasizing the effectiveness of peroxidase-coupled systems. Notably, *Gl*GlyOx was successfully applied to both pure and biomass-derived furan streams, representing the first report of a monoenzyme oxidizing such substrates directly from lignocellulosic hydrolysates and highlighting its potential for sustainable furan valorization.

Acknowledgements: The research project is implemented in the framework of H.F.R.I call: “3rd Call for H.F.R.I.’s Research Projects to Support Faculty Members & Researchers”, H.F.R.I. Project Number: 25829.

References

Daou, M., Yassine, B., Wikee, S., Record, E., Duprat, F., Bertrand, E. and Faulds, C.B., 2019. Pycnoporus cinnabarinus glyoxal oxidases display differential catalytic efficiencies on 5-hydroxymethylfurfural and its oxidized derivatives. Fungal Biol. Biotechnol., 6(1), 4.

Dedes, G., Karnaouri, A.A., Marianou, A.A., Zhang, Y., Lappas, A.A. and Topakas, E., 2024. Evaluation of OxiOrganosolv pretreated hardwood and softwood lignocelluloses as substrates for the chemoenzymatic production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF). Biotechnology for the Environment, 1(1), 1.

Gasteiger, E., Hoogland, C., Gattiker, A., Duvaud, S., Wilkins, M.-R. and Appel, R.-D., 2005. Protein Identification and Analysis Tools on the ExPASy Server. In: Walker, J.-M. (ed.), The Proteomics Protocols Handbook, Humana Press, Totowa, NJ, pp. 571–607.

Jaswal, A., Singh, P.-P. and Mondal, T., 2022. Furfural – a versatile, biomass-derived platform chemical for the production of renewable chemicals. Green Chem., 24(2), 510–551.

Kumar Vaidyanathan, V., Saikia, K., Senthil Kumar, P., Karanam Rathankumar, A., Rangasamy, G. and Dattatraya Saratale, G., 2023. Advances in enzymatic conversion of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural to value-added chemicals and solvents. Bioresour. Technol., 378, 128975.

Marshall, A., Jiang, B., Gauvin, R.-M. and Thomas, C.-M., 2022. 2,5-Furandicarboxylic acid: an intriguing precursor for monomer and polymer synthesis. Molecules, 27(13), 4071.

Yang, F., Liu, J., Li, B., Zhang, J., Zhao, Y., Liu, X., Xu, H., Xian, M. and Liu, W., 2023. Effective biosynthesis of 2,5-furandicarboxylic acid from 5-hydroxymethylfurfural via a bi-enzymatic cascade system using bacterial laccase and fungal alcohol oxidase. Biotechnol. Biofuels, 16, 164.

Whole-process modeling and analysis of rAAV manufacturing

G. Mura[1], S. Khan[2], S. Fadda[3], A. Kiparissides[1]

[1]Department of Chemical Engineering,

Aristotle University of Thessaloniki, Greece

[2]Trellis Research Group, Department of Cellular and Molecular Medicine, Immunology and Transplantation, KU Leuven, Leuven, Belgium

[3]Digital Industries Process Automation Software, Siemens, London, UK

Corresponding author email: alexkip@auth.gr

keywords: *gene therapy; AAV; bioprocess modeling*

Introduction

Gene therapies, classified as advanced therapy medicinal products (ATMPs), have the potential to revolutionize healthcare by treating genetic diseases through the delivery of therapeutic genes using viral vectors [1]. Recombinant adeno-associated viruses (rAAV) are the leading platform for gene delivery [2]. However, current rAAV manufacturing capacity cannot keep pace with the rapidly growing demand driven by newly approved therapies, highlighting an urgent need for novel and/or more efficient methods for viral vector production [1]. Variability in upstream process configurations and the multiplicity of AAV serotypes [1] result in diverse downstream purification strategies [3]. This creates a complex process landscape involving multiple alternative technologies both upstream and downstream, thereby complicating decision-making, particularly during early process development. In this context, model-based approaches enable the application of established process systems engineering (PSE) methodologies, which can improve process yields at a fraction of the cost compared to purely experimental approaches. These tools provide a robust framework for understanding and predicting bioprocess dynamics, optimizing process conditions, and enhancing quality control [4].

Materials and methods

A whole-process model for rAAV manufacturing was developed, integrating upstream production via transient triple transfection of HEK293 cells with downstream clarification, concentration, and chromatographic purification. The upstream model is based on dynamic mass balance equations describing cell growth, substrate consumption, and capsid formation, including mechanistic representations of transfection and empty/full capsid production. Parameters were estimated using literature data [5, 6] and data from GET-IN partners [7]. Downstream operations, including depth filtration, single-pass tangential flow filtration (SPTFF), and chromatography, were described using mechanistic models. Fouling mechanisms were incorporated to predict transmembrane pressure during filtration, while capsid heterogeneity was explicitly represented in the ion exchange chromatography model [8]. All unit operations were integrated into a whole-process model implemented in gPROMS Formulated Products environment [9], enabling simulation and sensitivity analysis of key process parameters.

Results and discussion

The developed mechanistic models for individual unit operations show good agreement with experimental data reported in the literature and provided by GET-IN partners [7]. The upstream model captures cell growth, substrate consumption, and capsid production dynamics under transient transfection conditions, consistent with reported production profiles [5, 6]. In downstream processing, filtration models accurately predict transmembrane pressure evolution under different operating conditions, in line with experimental

observations [10, 11]. The ion exchange chromatography model reproduces the experimentally observed partial separation and overlapping elution profiles of empty, partially filled, and full capsids. The explicit representation of capsid heterogeneity enables improved prediction of purity and recovery compared to conventional approaches. The integration of the individual unit operation models into a unified framework enables the assessment of process-wide interactions. In particular, the results highlight how variability in upstream conditions propagates to downstream performance, affecting overall yield and product quality. Sensitivity analysis identifies critical process parameters (CPPs) influencing process performance, highlighting key bottlenecks and opportunities for optimization. Overall, the framework provides a quantitative basis for evaluating alternative operating conditions and supports rational process optimization in rAAV manufacturing.

Conclusions

Mechanistic models for individual unit operations in rAAV manufacturing were developed and validated against experimental data from literature and GET-IN partners. These models accurately capture upstream transfection dynamics, downstream filtration behavior, and chromatography separation, including capsid heterogeneity effects. Integration of the unit operation models into a modular framework enables the assessment of process-wide interactions, propagation of upstream variability, and identification of critical process parameters. The proposed framework provides a quantitative, predictive tool to support rational process design, optimization, and decision-making in early-stage rAAV manufacturing, facilitating the evaluation of alternative process configurations and intensification strategies.

Acknowledgements: This project has received funding from the European Union's Framework Programme for Research and Innovation, Horizon Europe under Grant Agreement No. 101119880

References

[1] Destro et al., 2024, https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2024.108433
[2] Wang et al., 2019, https://doi.org/10.1038/s41573-019-0012-9
[3] Qu et al., 2015, https://doi.org/10.2174/1389201016666150505122228
[4] Mu'azzam et al., 2024, https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2024.108378
[5] Vallée et al., 2014, https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2013.11.002
[6] Park et al., 2024, https://doi.org/10.1002/biot.202300667
[7] GET-IN, https://www.get-in.org/
[8] Wu et al., 2025, https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5c03104
[9] Siemens, https://www.siemens.com/global/en/products/automation/industry-software/gproms-digital-process-design-and-operations/gproms-modelling-environments/gproms-formulatedproducts.html
[10] Meierrieks et al., 2023, https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2023.03.010
Chaubal et al., 2025, https://doi.org/10.1016/j.memsci.2025.124362

Enhancing the prediction of bioethanol production through the development of a hybrid gene regulatory network-bioprocess model

M. Christodoulou[1], P. S Stephanou[2] and M. Koutinas[2]

[1]Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, Limassol, 3036, Cyprus

Corresponding author email: michail.koutinas@cut.ac.cy

keywords: *Bioethanol; Hybrid mathematical model; Genetic circuits; Fermentation; Saccharomyces cerevisiae.*

Introduction

Although bioprocess kinetics are typically predicted using empirical and unstructured Monod-type models, a significant gap remains in linking bioprocess performance to the underlying molecular events that govern bioethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* [1]. In this study, a hybrid genetic regulatory network (GRN)-bioprocess model is proposed to associate glucose consumption, biomass formation and bioethanol production rates with regulatory mechanisms controlling fermentation kinetics.

Materials and methods

A dynamic GRN model was developed to predict transcriptional activity of key genes (*HXK2*, *PDC5* and *ADH1*) involved in glucose sensing, glycolysis and ethanol formation (Fig. 1). The GRN framework was integrated with a bioprocess model in which kinetic variables were expressed as functions of the relative mRNA levels of the selected genes. Parameter estimation and model validation were performed using batch fermentation experiments conducted at varying initial glucose concentrations, combined with quantitative gene expression analysis.

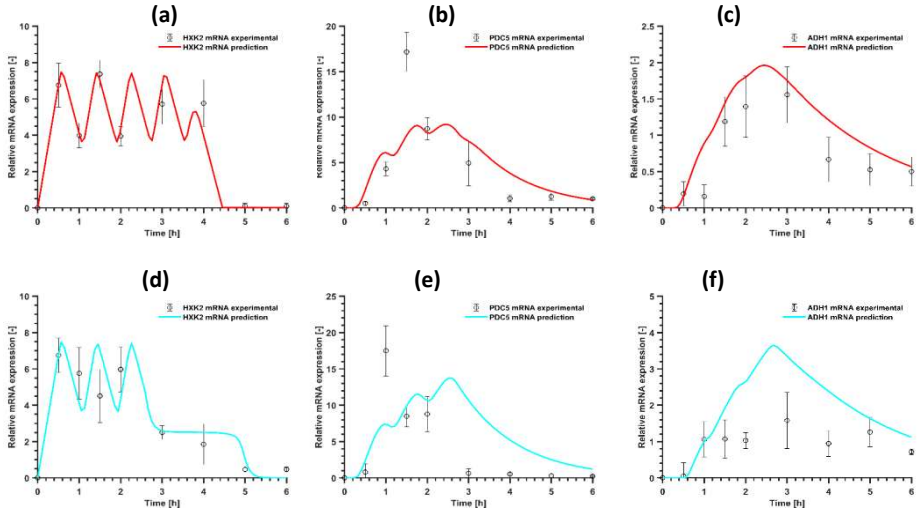


Figure 1. Hybrid GRN-bioprocess model simulation of transcription from key genes in the bioprocess. Simulations and experimental data of (a) *HXK2*, (b) *PDC5* and (c) *ADH1* transcription using 20 g L^{-1} of glucose as well as (d) *HXK2*, (e) *PDC5* and (f) *ADH1* transcription using 40 g L^{-1} glucose.

Results and discussion

Model evaluation using the Normalized Root Mean Square Error (NRMSE) demonstrated that the conventional Monod-type model could not accurately predict bioethanol production compared with the hybrid approach. The Monod model produced NRMSE values largely exceeding unity (0.64-10.09), whereas the hybrid GRN-bioprocess model yielded significantly lower values (0.57-0.75), indicating markedly improved predictive capability.

The proposed hybrid framework introduced transcription-dependent, non-constant biomass and product yields as dynamic functions regulated by complex molecular interactions within the metabolic pathways. The hybrid model achieved acceptable NRMSE values for the product yield (0.23-0.34), while the Monod-type model, which assumes constant yields, demonstrated lower fidelity (1.37-2.12).

Overall, the developed framework advances the understanding of bioethanol fermentation dynamics by explicitly incorporating cellular regulatory mechanisms that control the synthesis of rate-limiting enzymes-features typically neglected by empirical and unstructured models. This integrative approach provides a more systematic and mechanistic interpretation of the regulatory elements governing bioethanol production.

References

Oliveira, S. C., Gonçalves, R. H., Veloso, I. I. K., 2025. Mathematical modeling of a continuous multistage ethanol production bioprocess on an industrial scale. Biomass, 5(4), 65.

Hybrid Modeling of HEK293 Cell Growth Kinetics for Scalable Biomanufacturing of Cell Therapy Products

A. Leonida[1,2], E. Claes[1], T. Heck[1], A. Kiparissides[2], J. Schrooten[1]

[1]Antleron, Bio-incubator Leuven, Leuven, Belgium

[2]Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: laikate@cheng.auth.gr

keywords: *fixed-bed bioreactor; hybrid model; process modeling.*

Introduction

Mammalian cells are vital for producing complex biological medicines, such as recombinant monoclonal antibodies or viral vector-based therapies. However, their manufacturing cost remains high, largely due to low yields and large dose requirements (Walsh & Walsh, 2022). Process model-based methods offer valuable strategies to reduce production costs and time while optimizing key process variables. The adoption of hybrid models, which offer greater robustness and improved predictive accuracy, has further advanced the application of digital twins in bioprocess modeling (Tsopanoglou & Jiménez del Val, 2021) . Hybrid models integrate data-driven and mechanistic models with the aim of combining their strengths and mitigating their respective weaknesses. During early drug discovery research, scalability to manufacturing scale is not taken into consideration as low volume cell culture flasks are sufficient for the production of materials for *in vitro* studies on cell-models and *in vivo* studies on small animal models. However, scalable upstream processing strategies are needed to cover clinical and commercial demands (Ou et al., 2024). Here, we present the development of a hybrid HEK293 cell expansion model using data from lab-scale experiments and demonstrate its ability to predict process performance at larger scales.

Materials and methods

Experiments

HEK293T adherent cells were initially cultured in T-flasks as part of the seed train. After several passages, the cells were transferred to T25 flasks at a seeding density of 8.5 × 10^3 cells/cm^2. The culture conditions included medium refreshment every 24h, with 3 different medium exchange strategies. Glucose and lactate concentrations were measured daily for all cultures. Sacrificial flasks were harvested twice throughout the culture to provide cell density measurements. These data were used for model training. The developed model was used to predict HEK293T cell expansion in a proprietary perfused fixed-bed bioreactor. Experiments in 0.5 cm^3 and 5 cm^3 fixed-bed bioreactors were performed with different medium refreshment strategies. Lactate concentration was measured at multiple time points throughout the culture period and cell lysis was performed at the end of the experiment to determine the final cell density.

Model development

A hybrid model was developed using the Novasign Hybrid Model Toolbox. which integrates a feedforward neural network with a mechanistic model based on dynamic mass balances (Claes et al., 2025). The hybrid model was used to predict the macroscopic behaviour of key state variables, such as viable cell density and lactate concentration. The developed model captures the relationship between substrate concentration and cell growth rate, incorporating key biological parameters. As shown in Figure 1, the artificial neural network receives process variables as inputs(e.g., cell density and metabolite concentrations) and estimates key kinetic rates, such as cell growth and metabolite consumption/production rates. These predicted rates are

then used within the mechanistic mass balance equations to dynamically update the state variables over time.

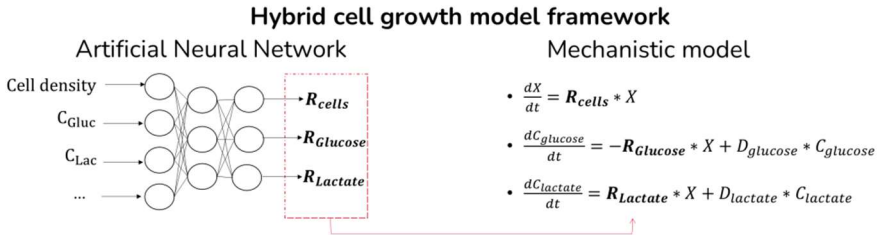


Figure 28. *Hybrid cell growth model framework*

Results and discussion

The model was trained on data from cell culture flasks to capture key cellular kinetics and biological behavior. Subsequently, it was successfully calibrated and tested across different scales, demonstrating robust predictive capability for predicting cell growth dynamics. Root Mean Squared Error (RMSE) values were calculated by comparing model predictions for lactate concentration with experimental measurements in two independent validation experiments for each scale. The model predictions, which are shown in Figure 2, result in RMSE values of 0.13g/L for 0.5 cm³ and 0.27g/L for 5 cm³ on fixed-bed experiments.

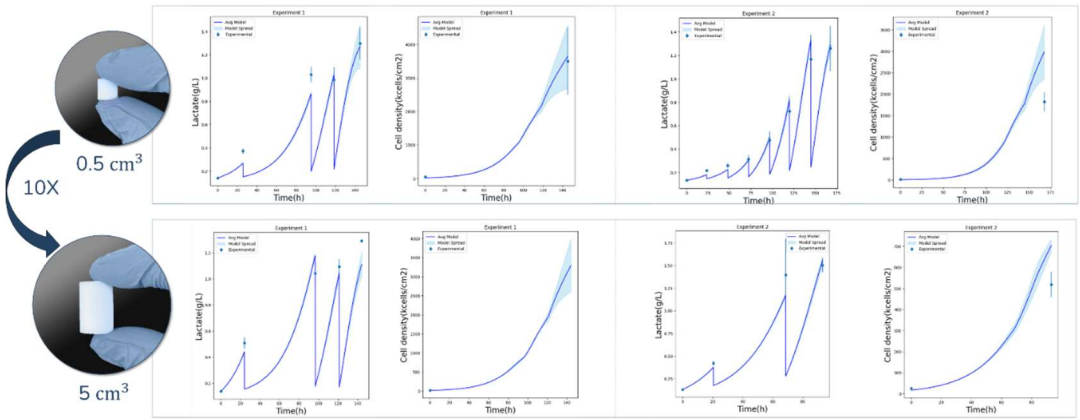


Figure 29.*Model predictions versus experimental data for lactate concentration and cell density in two independent validation experiments for each scale.*

Conclusions

The developed hybrid HEK293 cell growth kinetic model was successfully validated across multiple scales, demonstrating robust predictive performance in fixed-bed bioreactors. These findings indicate that a hybrid modeling framework has the potential to serve as a reliable tool for the development of scale-up strategies in biopharmaceutical manufacturing.

Acknowledgements: This project has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 101119880.

References

Claes, E., Heck, T., Dalmau-Diaz, R., Duerkop, M., Donvil, F., Schaschkow, A., Van Ballaer, B., Verwaeren, J., & Schrooten, J. (2025). Digital Model-Driven Cell & Gene Therapy Process Development. *Biotechnology and Bioengineering*, *122*(12), 3271–3284. https://doi.org/10.1002/bit.70051

Ou, J., Tang, Y., Xu, J., Tucci, J., Borys, M. C., & Khetan, A. (2024). Recent advances in upstream process development for production of recombinant adeno-associated virus. *Biotechnology and Bioengineering*, *121*(1), 53–70. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bit.28545

Tsopanoglou, A., & Jiménez del Val, I. (2021). Moving towards an era of hybrid modelling: advantages and challenges of coupling mechanistic and data-driven models for upstream pharmaceutical bioprocesses. *Current Opinion in Chemical Engineering*, *32*, 100691. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100691

Walsh, G., & Walsh, E. (2022). Biopharmaceutical benchmarks 2022. *Nature Biotechnology*, *40*(12), 1722–1760. https://doi.org/10.1038/s41587-022-01582-x

Integrated PBPK modelling for PFOA exposure and risk assessment

Achilleas Karakoltzidis[1,2], Spyros P. Karakitsios[1,2,3,5], Catherine Gabriel[1,2] and Dimosthenis A. Sarigiannis[1,2,3,4,5]

[1]Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

[2]HERACLES Research Center on the Exposome and Health, Thessaloniki, Greece

[3]EnvE.X, Thessaloniki, Greece

[4]School for Advanced Study (IUSS), Pavia, Italy

[5]National Hellenic Research Foundation, Athens, Greece

Corresponding author email: sarigiannis@auth.gr

keywords: *PFOA; PFAS; PBPK modelling; human biomonitoring; reverse dosimetry.*

Introduction

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) remain a major public-health concern because of their persistence, bioaccumulation and widespread detection in human biomonitoring (HBM) datasets, even after regulatory restrictions. Perfluorooctanoic acid (PFOA) is among the most studied PFAS due to its links with liver, kidney, immune, endocrine and developmental effects. In this work, a physiologically based pharmacokinetic (PBPK) model was developed to estimate internal dosimetry, reconstruct external exposure and support risk assessment of PFOA using HBM data.

Materials and methods

The model builds on the INTEGRA PBPK framework and incorporates detailed liver and kidney subcompartments, enterohepatic recirculation, glomerular filtration and tubular reabsorption, together with additional tissues relevant for risk characterization. Only the oral exposure route was considered. Calibration relied on longitudinal serum and urine data from contaminated communities, whereas evaluation used independent datasets from Europe and the United States, including serum, urine and autopsy tissue measurements. HBM information was compiled from the European HBM Dashboard, NHANES and published studies, and reverse dosimetry was applied to estimate bodyweight-normalized intake distributions. A global sensitivity analysis was also performed to identify the most influential physiological and chemical-specific parameters.

Results and discussion

The model reproduced observed serum time trends and showed satisfactory agreement with independent serum, urine and tissue datasets. Sensitivity analysis highlighted gastrointestinal blood flow, liver- and kidney-related parameters, permeability coefficients and transporter terms as major drivers of output variability. Exposure reconstruction indicated a clear temporal decline in PFOA intake estimates across European and US studies, consistent with the phase-out of PFOA and the effect of regulatory measures. However, many reconstructed intakes remained above the very stringent EFSA tolerable weekly intake, while comparison with US EPA and Food Standards Australia New Zealand guidance values suggested lower concern at the same exposure levels. Serum proved to be the most robust biomarker for reverse dosimetry, whereas urine was much less reliable because PFOA is excreted at very low concentrations. The framework also enabled estimation of PFOA concentrations in major organs and derivation of biomarker-to-intake relationships to support interpretation of HBM results.

Conclusions

The developed PBPK model provides a mechanistic tool for linking HBM measurements with external exposure and organ dosimetry for PFOA. The results confirm the downward trend in human exposure but also show that risk characterization strongly depends on the regulatory benchmark applied. Integrating PBPK modelling, HBM data and reverse dosimetry can strengthen chemical risk assessment, help identify

dominant exposure sources, and support science-based implementation of the Chemical Strategy for Sustainability.

Acknowledgements: This work received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No. 101157269 (ENVESOME).

Development of a Human Metabolic Reaction Network Meta-database for the Standardized Comparison of Stoichiometric Metabolic Models

M.D.A. Pantziri[1,2] and M.I. Klapa[1]

[1]Metabolic Engineering and Systems Biology Laboratory, Institute of Chemical Engineering Sciences, Foundation for Research and Technology-Hellas (FORTH/ICE-HT), Patras, Greece

[2] Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece

Corresponding author email: mklapa@iceht.forth.gr

keywords: *metabolic reaction network, genome-scale metabolic network reconstruction, stoichiometric metabolic models, model standardization, metabolic databases*

Introduction

Human genome-scale metabolic network models are important in biomedical research and drug discovery, as they provide the context for the study of metabolic activity dynamics and contribute the metabolic part in the integrated omic analyses. However, presently, there exist multiple stoichiometric representations of the human metabolism, evolving along with the annotation of the human genome. Furthermore, we lack standardization in the reconstruction methods, representation formats and model repositories, hindering the direct comparison between the existing models and the results of corresponding fluxomics and multi-omics analyses (Pantziri and Klapa. To this end,

Materials and methods

For the metabolic reaction meta-database development, we used data from the ExplorEnz, (https://www.enzyme-database.org/), the UniProt (https://www.uniprot.org/), the Rhea (https://www.rhea-db.org/) and the CheBI (https://www.ebi.ac.uk/chebi/). The meta-database is implemented in the MySQL relational database management system.

Results and discussion

We have reconstructed a human metabolic reaction meta-database, focusing on the enzymes, which connect their associated reactions with their genetic information ontology network, forming a link between the metabolomic data and the proteomic, transcriptomic and genomic information. In this way, we were able to investigate the genomic location of specific metabolic pathways, identify the size of enzyme categories and study the reactions that correspond to multiple enzymes and vice versa, having a comprehensive set of statistics of the human metabolic network. Stoichiometric models are to be mirrored on this meta-database scheme for a standardized comparison identifying consistencies and differences.

Conclusions

The developed meta-database provides a framework for the direct comparison of human stoichiometric metabolic models that could be appropriately adapted to other organisms too.

Acknowledgements: This work was supported by the Horizon2020 projects JointPromise (Grant #874837) and AIDPATH (Grant #101016909).

References

Pantziri, M.D.A. and Klapa, M.I., 2022. Standardization of Human Metabolic Stoichiometric Models: Challenges and Directions. *Front. Syst. Biol*., 2, 899980.

Development of a continuous process for pDNA manufacturing: Fermentation & Primary Capture

D. Karayannis, A. Papadopoulou, M. Morbidelli, A. Kiparissides

School of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: alexkip@auth.gr

keywords: *plasmid; dO_2;* k_La*; Escherichia coli; Tangential Flow Filtration*

The manufacture of plasmid DNA (pDNA) is directed towards gene therapy products and mRNA/DNA vaccines, which have major applications in the biopharmaceutical industry (Islas-Lugo et al., 2016). In the present study, the bacterial strain *Escherichia coli* DH5α was employed as a host for the synthesis of supercoiled pDNA in a 3.7L bioreactor under different aeration regimes. The culture broth was subsequently concentrated via tangential flow filtration (TFF) in preparation for alkaline cell lysis further downstream.

A series of batch and fed-batch experiments covering a range of culture media and volumetric mass transfer coefficient (k_La) rates were conducted. Results demonstrated a strong correlation between pDNA productivity and the cells' specific growth rate (μ_{max}) while continuous dissolved oxygen concentration (dO_2) monitoring proved to be a potential predictor of final process yield. Higher kLa values (e.g., 180 1/h), led to increased specific growth rates which reached values of up to 0.55 1/h. In terms of pDNA titer and cell specific pDNA productivity the highest values recorded so far in batch experiments were 44.3 mg/L and 3.5 mg/L/h, respectively, under well aerated conditions (kLa = 180 1/h), with dO_2 never dropping below (45%) throughout the duration of the culture. It is worth noting, however, that the highest yield of pDNA per gram dry cell weight (6.5 mg/g) was observed at lower kLa values (e.g., 35 1/h). This indicates that lower specific growth rates, occurred under reduced dO_2 values, are linked with higher plasmid replication per cell. However, in this case, the final pDNA titre was lower compared to the regimes with higher k_La values and higher cell growth rates.

As pDNA is produced intracellularly, alkaline cell lysis is required for product release. However, the bioreactor effluent is too dilute and requires concentration up to approximately 30% w/v. Consequently, a tangential flow filtration (TFF) unit operation was set-up immediately after the bioreactor to concentrate the effluent stream containing the cells. TFF is a scalable process that can be performed with greater ease in a continuous mode compared to other cell harvesting methods, including centrifugation (Xenopoulos et al., 2014). A range of process parameters were evaluated including: (a) filtration materials (composite regenerated cellulose and ceramic), (b) filtration configurations (flat-plate cassettes and hollow fiber) and (c) filtration cutoff sizes (e.g., 750 kDa and 0.4 μm) in order to determine the number of passages required to achieve the target concentration factor under different flow rates.

The present findings concerning the yield and productivity of pDNA under varying growth rates have provided novel insights into the role of dO2 in pDNA intracellular synthesis. This investigation will make a significant contribution to the design and intensification of a continuous culture. Following the establishment of cell culture and cell concentration, the two processes will be connected and implemented in a continuous operation. The objective of this process is to maximise plasmid productivity and optimise cell concentration efficiency for the product release step.

Acknowledgements: This study is supported by the European Research Council (ERC) project: "Continuous Digitalized Processes for Producing Biopharmaceuticals" (Grant agreement ID: 101095721, DOI: 10.3030/101095721).

References

Islas-Lugo F., Vega-Estrada J., Alvis C.A., Ortega-López J., Montes-Horcasitas M.C., Developing strategies to increase plasmid DNA production in *Escherichia coli* DH5α using batch culture. *Journal of Biotechnology*, **2016,** 233, 66-73

Xenopoulos A., Pattnaik P. Production and purification of plasmid DNA vaccines: is there scope for further innovation? *Expert Review of Vaccines*, **2014**, 13, 1537-51

Engineering the pH-Dependent Activity of xylanase *Tt*Xyn30A

K. Grigorakis[1], A. Siganou[1], C. Pentari[1] and E. Topakas[1*]

[1]Industrial Biotechnology & Biocatalysis Group, Biotechnology Laboratory, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

Corresponding author email: vtopakas@chemeng.ntua.gr

keywords: *GH30 xylanase; TtXyn30A; pHopt engineering; protein engineering; glucuronoxylan.*

Abstract

*Tt*Xyn30A is a GH30 xylanase from *Thermothelomyces thermophila* with dual endo- and exo-activity toward xylan, a major component of lignocellulosic biomass[1]. Although this catalytic profile makes the enzyme attractive for biomass deconstruction, its acidic pH optimum (≈4.5) limits its synergistic use with other lignocellulolytic glycosidases that perform more efficiently at pH≈7. In this work, we targeted residue E233 in the active site as a key position for tuning the pH-activity profile of *Tt*Xyn30A[2]. To explore its role, we examined the amino acids conserved at the equivalent position among homologs of *Tt*Xyn30A and introduced them by site-directed mutagenesis. This homolog-guided strategy was used to investigate the contribution of residue 233 to catalysis and to assess whether naturally occurring variation at this position could be exploited to shift the enzyme's pH optimum toward milder conditions. The resulting variants were expressed heterologously in *P. pastoris* and biochemically characterized on beechwood glucuronoxylan with emphasis on enzymatic activity across different pH values. Our study identifies position 233 as an important engineering hotspot in *Tt*Xyn30A and GH30 xylanases in general and highlights the potential of protein engineering to improve the compatibility of *Tt*Xyn30A with enzyme systems operating at less acidic pH.

Acknowledgements: This research has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under grant agreement No. 101221903 (Bio2PEs project). The work of Konstantinos Grigorakis was also supported by the Special Account for Research Funding (E.L.K.E.) of the National Technical University of Athens (N.T.U.A.).

References

1. Katsimpouras C, Dedes G, Thomaidis NS, Topakas E (2019) *Biotechnol Biofuels* 12:120
2. Pentari C, Kosinas C, Nikolaivits E, Dimarogona M, Topakas E (2024) *Biotechnol Bioeng* 121:2067–2078

Βιοδιεργασίες υδρόλυσης αμύλου χρησιμοποιώντας κύτταρα και ένζυμα από στελέχη *Aspergillus* ακινητοποιημένα σε επεξεργασμένο βιοάνθρακα

Ρ. Κωνσταντίνου[1], Μ. Πάτσαλου[1], Ε. Χατζιηκυπριανού[2], Α. Τασιόπουλλος[2], Γ. Κωνσταντινίδης[2], Κ. Μουλαράς[4], Κ. Κελεδίσης[4], Μ. Μενελάου[3], Μ. Κουτίνας[1]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου Λεμεσός, Κύπρος

[2] Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου, , Λευκωσία, Κύπρος

[3] Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών και Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λεμεσός, Κύπρος

[4] Τμήμα Αεροδιαστημικής Μηχανικής, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Ντελφτ, Ντελφτ, Ολλανδία

Corresponding author email: michail.koutinas@cut.ac.cy

Λέξεις κλειδιά: *Υδρόλυση αμύλου; Aspergillus strains, Βιοάνθρακας-νατροαλουνίτης; Ακινητοποίηση.*

Εισαγωγή

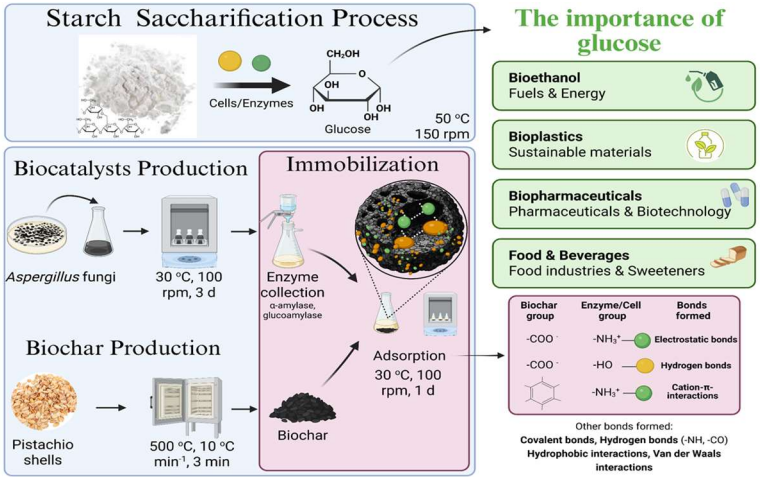
Η αυξημένη παραγωγή αμυλούχων καλλιεργειών είναι αποτέλεσμα της ραγδαίας αύξησης του πληθυσμού τα τελευταία χρόνια. Η παραγωγή άμυλου πατάτας ήταν 3.4 εκατομμύρια το 2020 και πρόκειται να αυξηθεί τα επόμενα χρόνια. Το άμυλο αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη για παραγωγή βιοκαυσίμων, όπως η βιοαιθανόλη, καθώς μετά από φυσικοχημική ή βιολογική επεξεργασία μπορεί να υδρολυθεί και να υποβαθμιστεί σε μικρότερα και ευκολότερα αφομοιώσιμά μόρια από αιθανογενείς μικροοργανισμούς. Μεταξύ των βιολογικών επεξεργασιών που χρησιμοποιούνται, η ενζυμική υδρόλυση του αμύλου αποτελεί την κύρια επιλογή, καθώς είναι φιλική προς το περιβάλλον και μπορεί να χρησιμοποιηθεί υπό ήπιες συνθήκες. Απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση της ενζυμικής υδρόλυσης αποτελεί η ύπαρξη αμυλολυτικών ενζύμων και συγκεκριμένα α-αμυλάσες και γλυκοαμυλάσες. Μεταξύ διαφόρων μελετών, έχει αποδειχθεί ότι οι μύκητες *Aspergillus niger* και *Aspergillus awamori* είναι τα καταλληλότερα στελέχη για την παραγωγή των συγκεκριμένων αμυλολυτικών ενζύμων.

Υλικά και Μέθοδοι

Ως πρώτη ύλη με βάση το άμυλο, η πατάτα (cv. Spunta) ελήφθη από έναν τοπικό παραγωγό πατάτας (Λευκωσία, Κύπρος). Ο χαρακτηρισμός της πατάτας πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τυπικές αναλυτικές μεθόδους, συμπεριλαμβανομένης της ανάλυσης αζώτου Kjeldahl. Τα *A. niger* MUCL 28817 και *A. awamori* MUCL 28815 χρησιμοποιήθηκαν τόσο για την παραγωγή αμυλολυτικών ενζύμων όσο και ως κύτταρα που εμπλέκονται άμεσα στη διαδικασία υδρόλυσης ενζύμων, ενώ ο βιοάνθρακας που παράχθηκε μέσω πυρόλυσης κελυφών φιστικιών, χρησιμοποιήθηκε ως φορέας ακινητοποίησης. Ο οξειδωμένος βιοάνθρακας παρασκευάστηκε μετά από πυρόλυση μέσω οξείδωσης του υλικού χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες επεξεργασίες οξειδωτικού παράγοντα: 0.2 M και 1 M νιτρικό οξύ (HNO_3), 0.2 M και 1 M φωσφορικό οξύ (H_3PO_4), καθώς και 1% (v/v) και 30% (v/v) υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Παράλληλα, παρασκευάστηκε βιοάνθρακας επεξεργασμένος με νατροαλουνίτη μέσω προσρόφησης χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικούς διαλύτες (H_2O, NH_3, SLS) σε δύο διαφορετικές αναλογίες βιοάνθρακα:νατροαλουνίτη (3:1, 10:1). Εμπορικός καολινίτης αγοράστηκε από την Sigma Aldrich και χρησιμοποιήθηκε ως αρχικό υλικό για την παρασκευή του νατροαλουνίτη. Ακολουθήθηκε διαδικασία δύο υδροθερμικών σταδίων στους 240 °C για 5 και 8 ώρες, αντίστοιχα. Τα δομικά, φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του βιοάνθρακα, του νατροαλουνίτη και του σύνθετου υλικού αξιολογήθηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπίας ακτινών Χ ενεργειακής διασποράς (EDS) και φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Οι επιφάνειες των υλικών προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο

Brunauer-Emmett-Teller (BET), ενώ η κρυσταλλικότητα και η θερμική αντοχή αξιολογήθηκαν μέσω περίθλασης ακτινών X (XRD) και θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA). Η αποτελεσματικότητα της σακχαροποίησης του αμύλου προσδιορίστηκε στην ενζυμική υδρόλυση μέσω ανάλυσης της συγκέντρωσης αναγωγικών σακχάρων μέσω της μεθόδου 3,5-δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS) και ανάλυσης με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) ανάλογα με τις απαιτήσεις κάθε πειράματος.

Αποτελέσματα και συζήτηση



Σχήμα 1. Πειραματική διαδικασία υδρόλυσης αμύλου

Κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός της μικροδομής του φορέα ακινητοποίησης χρησιμοποιώντας αναλύσεις BET, SEM και EDS. Η επιφάνεια BET και το πορώδες των υλικών σε νανοκλίμακα έδειξαν ότι τα υλικά που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με χαμηλότερες συγκεντρώσεις οξέων εμφάνισαν υψηλότερες τιμές BET μέχρι 104 m^2 g^{-1}, σε σύγκριση με το παρθένο βιοκάρβουνο (30 m^2 g^{-1}), σε αντίθεση με τα υλικά που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με οξέα υψηλότερων συγκεντρώσεων τα οποία εμφάνισαν μειωμένη επιφάνεια BET μέχρι και 2 m^2 g^{-1}. Ο βιοάνθρακας που οξειδώθηκε χρησιμοποιώντας 1 M HNO_3 παρουσίασε το μικρότερο μέγεθος πόρων (2.6 nm), ενώ την μεγαλύτερη διάμετρο είχε ο βιοάνθρακας που οξειδώθηκε χρησιμοποιώντας 1% (v/v) H_2O_2. Η στοιχειακή ανάλυση EDS των υλικών έδειξε ότι ο βιοάνθρακας που οξειδώθηκε χρησιμοποιώντας 30% (v/v) H_2O_2 αύξησε κατά 10% την περιεκτικότητα σε οξυγόνο (30.53%) σε αντίθεση με τον μη επεξεργασμένο βιοάνθρακα (20.86%). Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό του σύνθετου υλικού, η TG ανάλυση απέδειξε την θερμική αντοχή του μέχρι και 1000 °C σύμφωνα με τα δύο στάδια διάσπασης φτάνοντας το 50% μείωση βάρους, ενώ οι εικόνες SEM και η ανάλυση XRD επιβεβαίωσαν την προσθήκη του νατροαλουνίτη στην επιφάνεια του βιοάνθρακα, παρουσιάζοντας την εξαγωνική μορφή του κρυσταλλικού υλικού στην άμορφη επιφάνεια του βιοάνθρακα.

Η χρήση του επεξεργασμένου βιοάνθρακα ως φορέας ακινητοποίησης μελετήθηκε σε πειράματα υδρόλυσης εμπορικού αμύλου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο *A. niger* ακινητοποιημένος σε βιοάνρθρακα οξειδωμένο με 1% (v/v) H_2O_2πέτυχε την υψηλότερη απόδοση 0.78 $g_{glucose}$ g_{starch}^{-1}, επιδεικνύοντας 70.3% της θεωρητικής απόδοσης, σε αντίθεση με τον μη επεξεργασμένο βιοάνρθακα (4 g L^{-1}). Επιπρόσθετα, τα ένζυμα που παράχθηκαν από τον *A. niger*, έδειξαν την υψηλότερη απόδοση γλυκόζης στους 50 °C (0.90 $g_{glucose}$ g_{starch}^{-1}) ενώ τα ένζυμα που παράχθηκαν από τον *A. awamori* στους 47 °C (0.90 $g_{glucose}$ g_{starch}^{-1}) με

μεγαλύτερη παραγωγικότητα κατά 6 φορές (0.45 g L^{-1} h^{-1}). Η χρήση ακινητοποιημένων εμπορικών ενζύμων δεν έδειξε σημαντική μείωση στην απόδοση γλυκόζης σε σχέση με τα ελεύθερα ένζυμα. Τέλος, υψηλή απόδοση παρουσίασαν τα ένζυμα ακινητοποιημένα σε σύνθετο υλικό βιοάνθρακα-νατροαλουνίτη αναλογίας 3:1, χρησιμοποιώντας το H_2O ως διαλύτη, φτάνοντας το 0.99 $g_{glucose}$ g_{starch}^{-1}.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη, επιτεύχθηκαν η αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο στην επιφάνεια του υλικού και η ενίσχυση της υδρόλυσης του αμύλου. Η οξείδωση του βιοκάρβουνου χρησιμοποιώντας 1% (v/v) H_2O_2, αύξησε την παραγωγή γλυκόζης κατά 3 φορές σε σχέση με το μη επεξεργασμένο υλικό, ενώ υψηλή απόδοση παρουσιάστηκε χρησιμοποιώντας το σύνθετο υλικό βιοάνθρακα-νατροαλουνίτη αναλογίας 3:1, χρησιμοποιώντας το H_2O ως διαλύτη, φτάνοντας το 0.99 $g_{glucose}$ g_{starch}^{-1}. Όλα τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από εικόνες SEM, φάσμα FTIR και XRD που ελήφθησαν.

Predicting pDNA productivity from highly diverse upstream bioprocesses via ensemble hybrid models

N. Stratis[1], M. Morbidelli[1], A. Kiparissides[*1]

[1]Department of Chemical Engineering,

Aristotle University of Thessaloniki,

Thessaloniki, Greece

(*alexkip@auth.gr)

keywords: *Hybrid Models, pDNA, Transfer Learning, Ensemble Modelling*

Introduction

In recent years, the demand for pDNA has experienced a significant surge both due to its application in mRNA vaccine manufacturing but also as a key component in cell and gene therapies, a plethora of which have received FDA approval. As a result, there is a considerable increase in the need for high-quality pDNA to meet the increasing demand. However, pDNA is still primarily produced in suboptimal empirical batch and/or fed-batch processes which typically lead to low yields. Moreover, the wide variety of manufactured plasmids and their effect on host cells pose significant challenges during process development. Historical batch records and published scientific data present an underutilized repository of knowledge which could be used to guide the development of new processes with different plasmids via a model-based approach. However, mechanistic models alone are often unable to capture the behaviour contained in such diverse datasets which may include, different media, different host strains and/or production of different plasmids. In contrast, purely data-driven models disregard fundamental constraints such as material balances, resulting in limited interpretability [1].

Materials and methods

Herein we present the development of an ensemble hybrid model that integrates mechanistic ODE-based mass balances with data-driven deep learning [2]. The model architecture features fully-connected artificial neural networks (ANNs) for each kinetic rate, which are embedded into a system of ordinary differential equations alongside categorical variables transformed into binary vectors using a One Hot Encoding approach. This way, descriptive, qualitative and/or otherwise non-continuous information about the culture, such as strain and plasmid identifiers, media, culture pH and carbon sources can be incorporated into the network to differentiate between experiments. The ensemble hybrid models were trained to simulate plasmid production under varying conditions, including different *E. coli* strains, plasmid types, and media formulations, using 18 unique batch and fed-batch fermentation datasets retrieved from literature. Training and validation followed an 80/20 ratio and the ANN hyperparameters were tuned via Bayesian Optimization. Furthermore, the model's ability to emulate the development of a novel bioprocess using a new unseen E*. coli* strain was evaluated using a progressive transfer learning framework [3]. This involved pre-training a base model on a source strain (DH5a) and then systematically fine-tuning it by sequentially incorporating data from a new, unseen bacterial strain (VH33). The implementation of 2 different strategies, namely last layer-unfreezing strategy or fine tuning the network with la ower learning rate, allowed for controlled retention of prior knowledge from the source domain while enabling efficient adaptation to new biological contexts.

Results and discussion

The transfer learning approach proved that introducing even a single experiment from a different strain to a pre-trained model and fine-tuning only the last layer of the ANNs, can significantly reduce prediction error on unseen data from the new strain. The benefits of transfer learning became more pronounced when transitioning from batch to fed-batch operation (Figure 1). In addition to achieving lower prediction errors, the fine-tuned models consistently exhibited lower absolute predictive uncertainty, despite the pretrained model being built from a larger ensemble (Figure 1). This suggests that the knowledge embedded in the network weights, particularly the underlying process kinetics, can be effectively transferred across operating conditions.

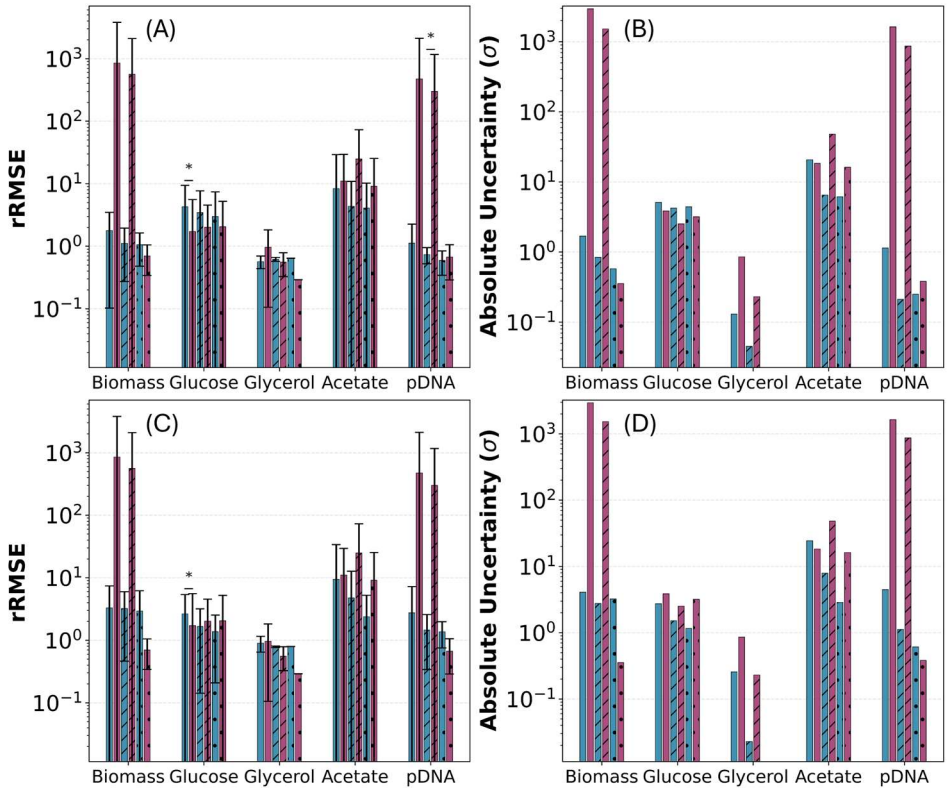


Figure 1. Prediction quality for unseen fed-batch cultures. (A, C) Mean relative RMSE (rRMSE) and (B, D) Absolute Uncertainty of prediction using a: (i) Transfer learning approach with an ensemble hybrid model pretrained on batch culture data (blue bars) and (ii) A de novo ensemble hybrid model trained only on fed-batch data (purple bars). Bar patterns represent the number of experiments used for model (re-) training which can be one (clear bars), two (dashed bars) or three (dotted bars) experimental datasets. Statistical comparisons conducted via Mann-Whitney U tests with asterisks denoting significant differences (* $p < 0.05$ and ** $p < 0.01$. Transfer learning applied via (A, B) retraining the last layer in the ANN and (C, D) retraining all layers of the ANN at a reduced learning rate.

Conclusions

By retaining this fundamental kinetic information, the fine-tuned models were able to adapt efficiently to new regimes with limited additional data. As a result, this approach substantially reduces the experimental effort required to develop robust predictive models for new manufacturing conditions, underscoring the practical value of transfer learning for bioprocess development and scale-up.

Acknowledgements: Results presented in this work have been produced using the Aristotle University of Thessaloniki (AUTh) High Performance Computing Infrastructure and Resources. This work was funded by the European Research Council under grant agreement No. 101095721 (CoDiBio: Continuous Digitalized Processes for Producing Biopharmaceuticals).

References

[1] B. Mahanty, “Hybrid modeling in bioprocess dynamics: Structural variabilities, implementation strategies, and practical challenges,” Aug. 01, 2023, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/bit.28503.

[2] B. Bayer, M. Duerkop, R. Pörtner, and J. Möller, “Comparison of mechanistic and hybrid modeling approaches for characterization of a CHO cultivation process: Requirements, pitfalls and solution paths,” *Biotechnology J*, vol. 18, no. 1, Jan. 2023, doi: 10.1002/biot.202200381.

[3] B. Bayer, M. Duerkop, G. Striedner, and B. Sissolak, “Model Transferability and Reduced Experimental Burden in Cell Culture Process Development Facilitated by Hybrid Modeling and Intensified Design of Experiments,” *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 9, Dec. 2021, doi: 10.3389/fbioe.2021.740215.

Structural characterization of a non-specific endoxylanase from *Acetivibrio clariflavus*

P. Karampa[1], C. Pentari[2], E. Topakas[2] and M. Dimarogona[1*]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece

[2]School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

**Corresponding author email: mdimarog@chemeng.upatras.gr*

keywords: *xylan; non-specific endoxylanase; biochemical characterization; X-ray crystallography; xylooligosaccharides.*

Introduction

Xylan is the major constituent of hemicellulose, and the second most abundant polysaccharide of the plant cell wall after cellulose. It is found in softwoods, hardwoods, and herbaceous plants, including cereals (Kim et al., 2019). Efficient utilization of the hemicellulosic component of lignocellulose, particularly xylan, is essential for producing high value-added products, in the frame of the lignocellulosic Biorefinery concept (Hu et al., 2020). Some members of the glycoside hydrolase family 30 (GH30) of CAZy database (http://www.cazy.org/) can degrade recalcitrant forms of hemicellulose, such as glucuronoxylan, by cleaving the *β*-1,4-glycosidic bonds between xylopyranose residues in its backbone. Thus, GH30 enzymes are of interest for various biotechnological applications, including biomass conversion and production of valuable chemicals (Nikolaivits et al., 2021; Pentari et al., 2024). This study focuses on a bacterial GH30 from *Acetivibrio clariflavus* (*Ac*Xyn30B; GenBank: CP003065.1, UniProt: G8M2Z1), the first biochemically characterized member of subfamily GH30_12. It is a non-specific xylanase acting on glucuronoxylan, arabinoxylan, and aryl glycosides of linear oligosaccharides (Šuchová et al., 2024). *Ac*Xyn30B is a modular enzyme, composed of a catalytic GH30_12 domain, a carbohydrate binding module 6 (CBM6), and a dockerin domain, sequentially placed from the N- to the C-terminal of the protein chain. We present the crystal structure of the enzyme in apo and product-bound state, aiming to shed light on the molecular determinants of its catalytic function.

Materials and methods

In order to determine the crystal structure of *Ac*Xyn30B, three different gene constructs were designed. The first contained only the catalytic domain (*Ac*Xyn30B_CD), which was intended for structural studies due to the limited mobility of the molecule, the second contained the catalytic and the CBM6 domains (*Ac*Xyn30B_CD+CBM), while the third represented the full-length enzyme with the catalytic, the CBM and the dockerin domains (*Ac*Xyn30B). The recombinant proteins were expressed in *Escherichia coli*, purified and submitted to biochemical and structural characterization. The catalytic activity of the pure variants was investigated on acetylated xylan, beechwood xylan, insoluble wheat arabinoxylan and xylooligosaccharides with degree of polymerization 2-6 (X2-X6). Enzymatic activity on pretreated lignocellulosic substrates was also examined. Screening of crystallization conditions for *Ac*Xyn30B_CD was performed with commercially available 96-well kits. The *Ac*Xyn30B_CD structure was solved using an Alphafold model for molecular replacement (Jumper et al., 2021).

Results and discussion

*Ac*Xyn30B_CD demonstrated higher sugar release from polymeric xylans and pretreated lignocellulose, compared to *Ac*Xyn30B_CD+CBM and full-length *Ac*Xyn30B, even though all three enzymes exhibited the same product profile. Focusing on the catalytic domain, the main hydrolysis products of *Ac*Xyn30B_CD applied on X5 are X3 and X2, while X4 is slowly hydrolyzed to X3 and X1, suggesting preferable X5 binding on -3 to +2 subsites. Crystals of *Ac*Xyn30B_CD were used for X-ray data collection, leading to the

determination of the first crystal structure of a GH30_12 enzyme at 1.14 Å resolution (PDB ID: 9QY5). Soaking experiments with linear xylooligosaccharides enabled the determination of *Ac*Xyn30B_CD structure in complex with the hydrolysis product, xylotriose (X3), at a resolution of 1.55 Å (PDB ID: 9SLE; Figure 1). X3 was found bound at the -4, -3 and -2 subsites, while electron density probably originating from compounds of the crystallization solution was also observed at subsites -1 and +2.

Conclusions

Analysis of the refined structures will provide insight into the catalytic mechanism of *Ac*Xyn30B and the structural determinants underlying its promiscuity, which is an asset for biocatalysts of industrial interest.

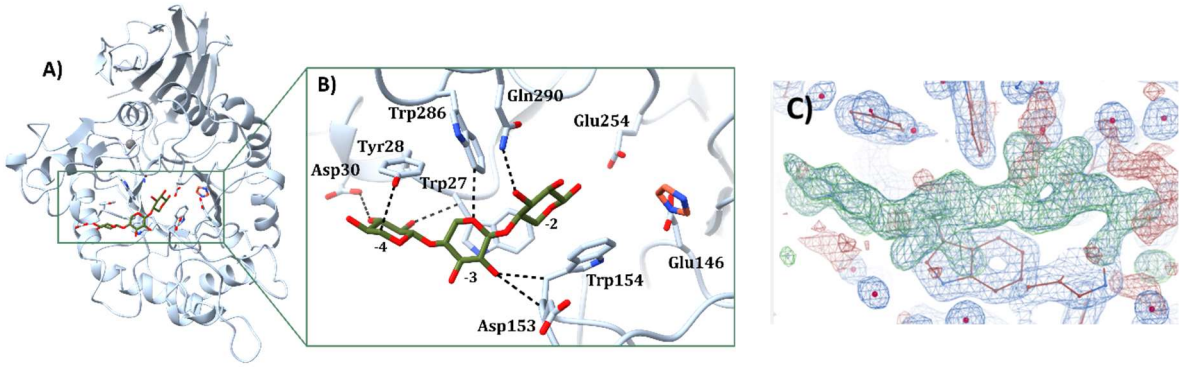


Figure 1. Cartoon representation of the crystal structure of *Ac*Xyn30B in complex with xylotriose. A) Overall structure of the protein. *Ac*Xyn30B is colored green, the xylotriose is shown in brown sticks, while a calcium ion is highlighted in gray sphere. B) Close-up view of the substrate binding region. Amino acids and xylotriose are shown in sticks colored by atom types: oxygen in red and nitrogen in blue. C) Electron density map focused on the xylotriose binding site before incorporating it in the final model, $2F_o$-F_c map in blue color (1σ) and F_o-F_c differential map in green color (3σ).

Acknowledgements: We acknowledge the MAX IV Laboratory for beamtime on the BioMAX beamline under the proposal 20240403. Research conducted at MAX IV, a Swedish national user facility, is supported by Vetenskapsrådet (Swedish Research Council, VR) under contract 2018-07152, Vinnova (Swedish Governmental Agency for Innovation Systems) under contract 2018-04969 and Formas under contract 2019-02496.

References

Hu, L., Fang, X., Du, M., Luo, F., Guo, S., 2020. Hemicellulose-Based Polymers Processing and Application. Am. J. Plant Sci. 11, 2066–2079. https://doi.org/10.4236/ajps.2020.1112146

Jumper, J., Evans, R., Pritzel, A., Green, T., Figurnov, M., Ronneberger, O., Tunyasuvunakool, K., Bates, R., Žídek, A., Potapenko, A., Bridgland, A., Meyer, C., Kohl, S.A.A., Ballard, A.J., Cowie, A., Romera-Paredes, B., Nikolov, S., Jain, R., Adler, J., Back, T., Petersen, S., Reiman, D., Clancy, E., Zielinski, M., Steinegger, M., Pacholska, M., Berghammer, T., Bodenstein, S., Silver, D., Vinyals, O., Senior, A.W., Kavukcuoglu, K., Kohli, P., Hassabis, D., 2021. Highly accurate protein structure prediction with AlphaFold. Nature 596, 583–589. https://doi.org/10.1038/s41586-021-03819-2

Kim, J.-Y., Lee, H.W., Lee, S.M., Jae, J., Park, Y.-K., 2019. Overview of the recent advances in lignocellulose liquefaction for producing biofuels, bio-based materials and chemicals. Bioresour. Technol. 279, 373–384. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.055

Nikolaivits, E., Pentari, C., Kosinas, C., Feiler, C.G., Spiliopoulou, M., Weiss, M.S., Dimarogona, M., Topakas, E., 2021. Unique features of the bifunctional GH30 from *Thermothelomyces thermophila* revealed by structural and mutational studies. Carbohydr. Polym. 273, 118553. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118553
Pentari, C., Kosinas, C., Nikolaivits, E., Dimarogona, M., Topakas, E., 2024. Structural and molecular insights into a bifunctional glycoside hydrolase 30 xylanase specific to glucuronoxylan. Biotechnol. Bioeng. 121, 2067–2078. https://doi.org/10.1002/bit.28731
Šuchová, K., Fathallah, W., Puchart, V., 2024. Characterization of a novel GH30 non-specific endoxylanase AcXyn30B from Acetivibrio clariflavus. Appl. Microbiol. Biotechnol. 108, 312. https://doi.org/10.1007/s00253-024-13155-w

Βιωσιμότητα

Bioreactor digital twins: process and biocatalyst intelligence using foundational ML and Generative AI

Antonis Kokossis

School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece
& Leverhulme Trust Visiting Professor at Imperial College, London

ABSTRACT

The presentation outlines trends and challenges in the development of digital twins, highlighting opportunities and the scope to define and refine the digital twin concept in the context of specific applications. The presentation further focuses on bioreactors and specific incentives to promote the digital twin concept in industrial biotechnology, an application domain very fragmented but also extremely rich in data and knowledge. Bioreactor digital twins are discussed in general terms and then, in relation to Bioindustry 4.0, a collective research effort to formulate generic and systematic approaches that are suitable to explore twinning for use in a wide range of biotechnology services. The presentation shares recent results that explain the bioreactor digital twin concept, the potential of technology to shadow and twin real-life processes, as well as the scope to the digital replica for optimization and control.

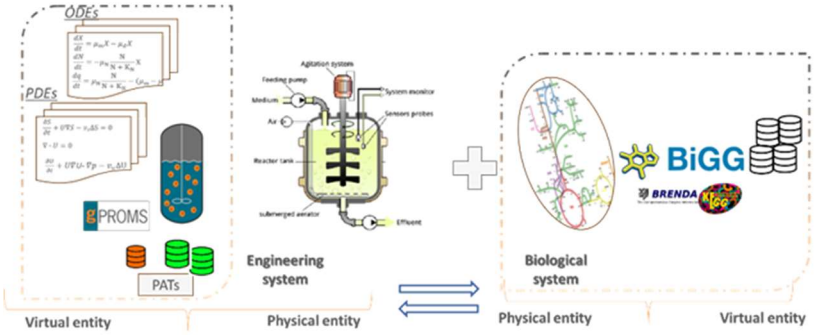


Figure 1: Bioreactor Digital Twins

Building on this foundation, the presentation explains recent results demonstrating the use of Physics-Informed Neural Networks (PINNs) to create high-fidelity digital twins by integrating first-principle dynamic models (ODEs) with sparse experimental data. In a pilot study involving recombinant nanobody production with E. coli, PINNs were applied to both batch and fed-batch bioreactor phases. Digital shadows proved successful to accurately replicate system dynamics and enable real-time state estimation and kinetic parameter inference. Even with a limited dataset, digital twins remarkably provide excellent short-term predictions, significantly outperforming conventional regression approaches. The framework supports continuous model refinement as new measurements become available, making it extremely attractive for adaptive process control and dynamic optimization. In most fed-batch applications, digital twins demonstrated strong adaptability by dynamically handling discontinuous inlet flow changes — a major challenge in bioprocess modeling. Despite the complexity introduced by variable feed rates, PINN-based models consistently delivered robust short- and long-term predictions. Additionally, kinetic parameters can be estimated without prior knowledge, highlighting an ability to generalize across phases. The presentation concludes with the integration of process twins with biochemical and metabolomics, supporting strain engineering and retrosynthesis as curated kinetic parameters can be combined with digital threads pointing to options for overexpressing or downregulating paths of the metabolic networks for better reaction and process efficiency.

Αξιοποίηση Υπολειμματικής Βιομάζας για την Αποθήκευση Ενέργειας σε Υπερπυκνωτές, τη Δέσμευση CO_2 και την Καταλυτική Μετατροπή του σε Ανανεώσιμα Χημικά και Καύσιμα

Χ. Καραμπίνη[1,2], Χ. Στυλιαράς[1,2], Α. Χαλάτση[1], Δ. Αλεξανδρή[1], Κ. Λιάκου[1] και Γ. Παπαβασιλείου[1*]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

[2]Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

Γ. Παπαβασιλείου: ipapavas@chemeng.upatras.gr

Λέξεις κλειδιά: *βιοεξανθρακώματα; υπερπυκνωτές διπλής στοιβάδας; ροφητικά/καταλυτικά υλικά; δέσμευση CO_2; ανανεώσιμα καύσιμα.*

Εισαγωγή

Η αξιοποίηση υπολειμματικής βιομάζας από γεωργικές (κλαδέματα ελιάς, ακτινιδιάς), αγροτοβιομηχανικές (πυρήνες ελιάς, φλούδες φρούτων) και δασικές πηγές (ξυλώδης βιομάζα) μέσω (κυρίως) πυρόλυσης και υδροθερμικής επεξεργασίας παράγει βιοεξανθρακώματα (biochars) με υψηλό πορώδες και ειδική επιφάνεια. Με κατάλληλη ενεργοποίηση (π.χ. KOH, CO_2), αυτά τα υλικά αποκτούν ελκυστικές φυσικοχημικές, ηλεκτροχημικές και καταλυτικές ιδιότητες και μπορούν να βρουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς, όπως: (α) ηλεκτρόδια για την αποθήκευση ενέργειας σε υπερπυκνωτές (supercapacitors), (β) υλικά δέσμευσης CO_2 και (γ) καταλύτες για την υδρογόνωση CO_2 προς υψηλής προστιθέμενης αξίας χημικά και καύσιμα (μεθανόλη, αέριο σύνθεσης, CH_4, ελαφριές ολεφίνες). Η εργασία αναδεικνύει αυτές τις πολυλειτουργικές δυνατότητες με χρήση εργαστηριακών υποδομών επεξεργασίας και μετατροπής της βιομάζας, ενεργοποίησής της σε βιοεξανθρακώματα, φυσικοχημικού/ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού και αξιολόγησης της απόδοσης των υλικών με ποικιλία τεχνικών, όπως ποροσιμετρία N_2, TGA, FTIR, SEM, XPS, HR-TEM και operando DRIFTS-MS-GC έως 20 bar.

Σύνθεση και χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων, ηλεκτροδίων, ροφητικών και καταλυτικών υλικών
Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων με αργή πυρόλυση υπό ροή αζώτου σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (500-900°C, 2°C/min, 1 h) και υδροθερμική κατεργασία (150-220°C, 4-24 h) βιομάζας από ξυλώδη υπολείμματα, κλαδέματα ελιάς και ακτινιδιάς, καλάμια, πυρήνες ελιάς, φλούδες ακτινιδιάς. Χημική ή φυσική ενεργοποίηση με KOH ή CO_2, αντίστοιχα, μπορεί να ελέγξει την κατανομή, κυρίως μικροπόρων και να οδηγήσει σε υλικά με ειδικές επιφάνειες που ξεπερνούν τα 1500 m^2/g με υπερ-μικροπόρους (0.3-0.8 nm), ιδανικούς για CO_2 (π.χ βιοεξανθρακώματα από πυρήνες ελιάς >4 mmol CO_2/g (50°C, 1 bar)) και supercapacitors.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Αποθήκευση Ενέργειας σε Υπερπυκνωτές
Ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα από ξυλώδη βιομάζα λειτουργούν ως ηλεκτρόδια σε EDLC με υδατικούς ηλεκτρολύτες, με χωρητικότητες >200 F/g λόγω ιεραρχικής κατανομής πόρων και παρουσίας λειτουργικών ομάδων N και O. Η σταθερότητά τους ξεπερνάει το 90% μετά από 10000 κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης, ενώ αν ληφθεί υπόψιν και το υψηλό κόστος του εμπορικού ενεργού άνθρακα, τότε τα βιοεξανθρακώματα αποτελούν μια ελκυστική επιλογή.

Δέσμευση CO_2
Προκαταρκτικές μετρήσεις operando DRIFTS-MS-GC μπορούν να οδηγήσουν σε μία αναλυτική χαρτογράφηση των ροφητικών ιδιοτήτων των ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων με εμφάνιση χαρακτηριστικών κορυφών για είδη bicarbonates (1360 cm^{-1}) και carbonates (1620 cm^{-1}) μετά από ρόφηση

CO_2 (25°C, 1-20 bar), με ικανότητες που μπορούν να ξεπεράσουν τα 5 mmol/g. Τα πορώδη υλικά παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα (>90%) μετά από κύκλους ρόφησης/εκρόφησης στην περιοχή από 20 έως 300°C. Η προσθήκη κατάλληλων λειτουργικών ομάδων και η ενεργοποίηση με CO_2 προωθεί τη ροφητική ικανότητα των υλικών, ενώ η διασπορά νανοσωματιδίων (οξειδίων) μετάλλων (π.χ. Cu, Zn) ενισχύει επιπλέον και τη χημική ρόφηση του CO_2.

Καταλυτική Μετατροπή CO_2

Βιοεξανθρακώματα με διασπαρμένα μέταλλα ή/και οξείδια μετάλλων σε πολύ μικρό μέγεθος μπορούν να καταλύσουν την υδρογόνωση του CO_2 με το H_2 προς παραγωγή μεθανόλης, CO, CH_4 ή ελαφριών ολεφινών (αιθυλένιο, προπυλένιο), ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση, σύσταση αντιδρώντος μίγματος) και τη φύση της καταλυτικής επιφάνειας. Operando μετρήσεις στη διάταξη DRIFTS-MS δείχνουν σε πραγματικό χρόνο και συνθήκες αντίδρασης τα ροφημένα είδη και κρίσιμα ενδιάμεσα formates/carbonates που σχηματίζονται και οριοθετούν τα μηχανιστικά μονοπάτια της κάθε αντίδρασης, παρέχοντας ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για το σχεδιασμό αποδοτικών καταλυτικών υλικών.

Συμπεράσματα

Τα βιοεξανθρακώματα από ποικίλες υπολειμματικές βιομάζες (γεωργικές, αγροτοβιομηχανικές, δασικές) προσφέρουν προηγμένα και ανανεώσιμα υλικά, υποστηρίζοντας ολοκληρωμένες λύσεις για την αποθήκευση ενέργειας, τη δέσμευση και τη μετατροπή του CO_2, προάγοντας την κυκλική οικονομία και την προοπτική δημιουργίας ενός περιβάλλοντος ουδέτερου σε άνθρακα. Συνεχιζόμενες μελέτες εστιάζουν σε βελτιστοποίηση των συνθηκών παραγωγής και ενεργοποίησης των βιοεξανθρακωμάτων, στην υβριδοποίησή τους με καταλυτικά ενεργές φάσεις, και στην κλιμάκωση των διεργασιών.

Αναφορές

Mahmood, F., Ali, M., Khan, M., Magoua Mbeugang, Cr.F., Makarfi Isa, Y., Kozlov, A., Penzik, M., Xie, X., Yang, H., Zhang, S., Li, B., 2025. A review of biochar production and its employment in synthesizing carbon-based materials for supercapacitors. *Ind. Crops Prod.*, 227, 120830.

Guo, S., Li, Y., Wang, Y., Wang, L., Sun, Y., Liu, L., 2022. Recent advances in biochar-based absorbents for CO_2 capture. *Carbon Capture Sci. Technol.*, 4, 100059.

Zhang, C., Ji, Y., Li, C., Zhang, Y., Sun, S., Xu, Y., Jiang, L., Wu, C. 2023. The Application of Biochar for CO_2 Capture: Influence of Biochar Preparation and CO_2 Capture Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 62, 42, 17168–17181.

Integrated Feasibility–LCA Framework for Circular Economy Systems, The Case of Spent coffee ground downstream valorization pathways

A. Rontogianni[1,5], F.K. Anagnostopoulos[2] , C.Kourtidis Vlachogiannis[3] & A.Bizelis[4]

[1]CERTH—Centre for Research and Technology Hellas, Chemical Process and Energy Resources Institute, Egialias 52, 15125 Marousi, Greece

[2] Department of Informatics and Telecommunications, University of Peloponnese, Karaiskaki 70, 22100, Tripoli, Greece

[3] University of West Attica Ag. Spyridonos str. Athens, 12243 Greece

[4] Urban and Regional Planning, School of Architecture, National Technical University of Athens (NTUA), Athens 15780, Greece

[5]Laboratory of Physical Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemical and Environmental Engineer, Technical University of Crete, 73100 Chania, Greece

Corresponding author email: anatolirontogianni@proton.me

keywords: *Spent Coffee Grouds; Circular Bioeconomy; TEA; Circular Economy; Biomass*

Introduction

Spent coffee grounds (SCGs) represent a rapidly growing organic waste stream generated by cafés, restaurants, and households, particularly in tourism-intensive regions. Despite their high content of lignocellulosic biomass, lipids, and bioactive compounds, SCGs are still largely disposed of in landfills, creating environmental burdens while leaving their resource potential largely untapped. This study presents an integrated assessment of SCG valorization pathways within a small-island circular economy context, aiming to evaluate their environmental performance, circularity potential, and practical feasibility.[1–3]

Materials and methods

The research focuses on a decentralized case study representative of a mediterranean tourist island characterized by seasonal waste generation. SCG collection scenarios are examined within defined urban collection radii, accounting for fluctuations between peak tourism and off-season periods. Three primary valorization pathways are evaluated: mushroom cultivation, composting and gardening applications, and pelletization for bioenergy production.[4–6] To address the thermal constraints of the Mediterranean summer, the mushroom cultivation pathway incorporates biological buffering through seasonal species rotation, utilizing heat-tolerant mycelia like Pleurotus djamor alongside traditional varieties. The methodological framework combines screening Life Cycle Assessment (LCA), Circular Economy (CE) indicators, and feasibility analysis, complemented by techno-economic considerations. A functional unit of 0.1tonne of collected SCGs is adopted to enable comparative assessment of environmental impacts, resource efficiency, and value recovery across the different scenarios.[7,8]

Results and discussion

Preliminary results suggest that decentralized SCG valorization systems can substantially reduce organic waste disposal, potentially diverting 60–90% of collected SCGs from landfill. The screening Life Cycle Assessment (LCA) indicates that energy recovery through pelletization could reduce greenhouse gas emissions from at least 0.4 to 1 t CO_2-eq per tonne of dry SCGs, depending on the substituted fossil fuel mix. In terms of Circular Economy (CE) performance, localized reuse pathways such as mushroom cultivation and composting demonstrate high circularity, with material recirculation rates exceeding 70% of collected SCGs within local resource loops. The key results precented at the table below, Table 1.

Table 7 Circular Bioeconomy Pathways: Outputs, Circularity, and Climate Impact Comparison

Pathway	Output	Circularity	GHG Impact	Key Benefit
Mushrooms	Food	High (>70%)	Moderate	High-value product
Compost	Soil	High (>70%)	Low–moderate	Simple & low-cost
Pellets	Energy	Medium	High (0.4–1 t CO_2/t)	Strong emission cuts

From a Techno-Economic Analysis (TEA) perspective, preliminary estimates suggest that decentralized SCG valorization systems could achieve payback periods of approximately 5 years, depending on collection efficiency, processing scale, and product market values. The analysis further highlights the importance of collection logistics, seasonal resource availability, and stakeholder collaboration in determining the practical viability of such systems. To test how these factors interact, computer simulations are used to evaluate different scenarios, predicting outcomes based on changing waste amounts, costs and stakeholders stances. Additionally, Geographic Information Systems (GIS) mapping is integrated to 15^o dynamically model the best collection routes, specifically accounting for heavy traffic within urban radii during the peak tourist season. Overall, the findings support the potential of SCGs as a versatile bio-resource capable of contributing to circular bioeconomy strategies, waste reduction, and sustainable local development in decentralized systems even under great seasonal fluctuation.

References

(1) Wang, X.; Gaustad, G. Prioritizing Material Recovery for End-of-Life Printed Circuit Boards. *Waste Manag.* 2012, *32* (10), 1903–1913. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.005.

(2) Campos-Vega, R.; Loarca-Piña, G.; Vergara-Castañeda, H. A.; Oomah, B. D. Spent Coffee Grounds: A Review on Current Research and Future Prospects. *Trends Food Sci. Technol.* 2015, *45* (1), 24–36. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.012.

(3) Geissdoerfer, M.; Savaget, P.; Bocken, N. M. P.; Hultink, E. J. The Circular Economy – A New Sustainability Paradigm? *J. Clean. Prod.* 2017, *143*, 757–768. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.048.

(4) Mussatto, S. I.; Machado, E. M. S.; Martins, S.; Teixeira, J. A. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Food Bioprocess Technol.* 2011, *4* (5), 661–672. https://doi.org/10.1007/s11947-011-0565-z.

(5) McNutt, J.; He, Q. (Sophia). Spent Coffee Grounds: A Review on Current Utilization. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, *71*, 78–88. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.054.

(6) Kougioumtzis, M. A.; Filippou, V.; Rontogianni, A.; Karampinis, E.; Grammelis, P.; Kakaras, E. Valorization of Spent Coffee Ground by Mixing with Various Types of Residual Biomass for Pellet Production: Evaluation of Solid Biofuel Properties at Different Mixtures. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 2024, *18* (4), 968–989. https://doi.org/10.1002/bbb.2646.

(7) Ahmed, H.; Abolore, R. S.; Jaiswal, S.; Jaiswal, A. K. Toward Circular Economy: Potentials of Spent Coffee Grounds in Bioproducts and Chemical Production. *Biomass* 2024, *4* (2), 286–312. https://doi.org/10.3390/biomass4020014.

(8) Arias, A.; Ioannidou, S. M.; Giannakis, N.; Feijoo, G.; Moreira, M. T.; Koutinas, A. Review of Potential and Prospective Strategies for the Valorization of Coffee Grounds within the Framework of a Sustainable and Circular Bioeconomy. *Ind. Crops Prod.* 2023, *205*, 117504. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117504.

Exploring the benefits of a small-scale NbS intervention through participatory community processes

T. Glytsos[1], P.A. Anastasiadou[2], C. Litos[2], T. Malisovas[1] and D. Kolokotsa[1]

[1]School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece

[2]KYDON, SA, Chania, Greece

Corresponding author email: tglytsos@tuc.gr

keywords: *Nature-based solutions; carbon reduction; green wall, participatory processes, community engagement.*

Introduction

Nature-based solutions (NbS) are regarded as a key tool for effectively addressing environmental and societal challenges that have emerged in modern cities, including climate change, disaster risk reduction, food and water security, biodiversity loss, and human health. NbS introduce nature and natural processes into urban environments, including urban parks, community gardens, water bodies, and building-integrated green (green roofs and green walls). This is a non-exhaustive list of NbS. Besides the environmental benefits (improving thermal comfort, reducing air pollution, increasing water reserves), NbS are also associated with many other physiological, psychological, and social benefits (Faivre et al., 2017).

The case study presented describes an NbS intervention in the city centre of Chania (Greece), which has been designed and implemented through participatory processes involving citizens and various stakeholder groups. The first results regarding CO_2 reduction, carbon sequestration and thermal comfort improvement are presented.

Materials and methods

The NbS intervention consists of a green wall (GW) and a green roof (GR) at pedestrian level, functioning as an urban pocket park. The GR has been constructed (concluded in December 2024) and creates a vertical garden covering the whole eastern and 2/3 of the northern façade of the municipal car parking station (Figure 1). The building is located in a concrete, highly populated area, with a lack of open green spaces and urban greenery. The urban pocket park has been designed and will be constructed in front of the northern façade in the following year (Figure 1). A network of sensors (Figure 1) has been deployed to measure and record environmental parameters and air pollution data, specifically indoor, outdoor and wall surface temperatures, relative humidity (RH), wind speed and direction, solar radiation, CO_2, and air pollutants ($PM_{2.5}$, PM_{10}, NO_2, SO_2 and O_3). Sensors have also been installed on the wall façade not covered with plants, and the recorded values are used as reference points to estimate the impacts of the plants on carbon sequestration and PM reduction.

Figure 1. *Car parking building before the NbS intervention (left side), the constructed GW (middle) and air pollution monitoring station located at the parking entrance (right side).*

The GW and the urban park have been co-designed and co-developed with the participation of citizens and stakeholders through six local stakeholder workshops and various educational and information actions (e.g., student planting on the wall). The first three workshops focused on exploring local needs and designing the intervention; the following two on exploring maintenance and safety actions involving the local community and identifying possible entrepreneurial opportunities from adopting similar NbS solutions in the region; and the last one on evaluating the intervention by the public.

First-year results and discussion

The measurements on the GW showed the potential of the plants (jasmine) for carbon sequestration, as demonstrated by the reduction in the monthly average CO_2 concentration (Figure 2). The computed average daily reduction of CO_2 was 17 ppm, while the maximum daily average reduction reached 48 ppm. Based on literature values (Marci et al., 2015), the total annual CO_2 removal was estimated at 280 kg for the entire GW area (400 m^2). The exterior and wall surface temperatures were lower, indicating improved thermal comfort for staff and users of the parking area.

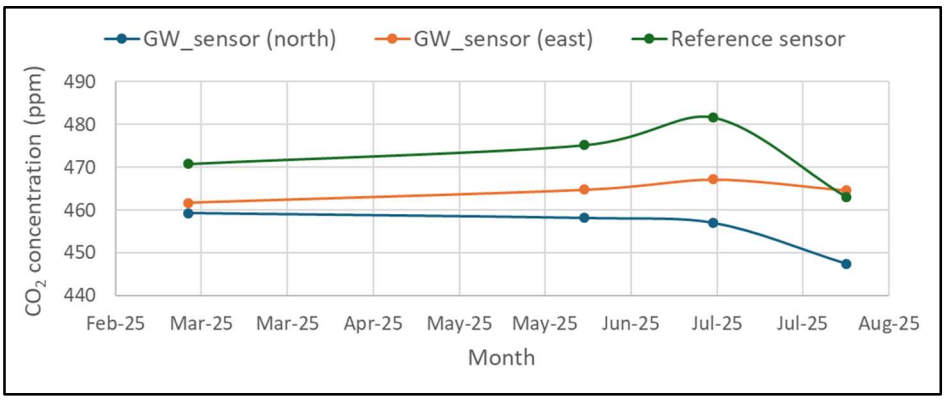


Figure 2. *CO2 average monthly concentration measured in the facades covered with plants and in the "naked" part of the GW.*

Conclusions

The study aimed at estimating the expected benefits of a small-scale NbS in the city centre of a typical Mediterranean city. Our results indicate the multiple benefits that small-scale NbS can bring to the urban fabric. Furthermore, the collective approach used in designing and implementing the NbS demonstrates the added value generated by involving the local community. The methodology used can serve as a guide for similar initiatives in the future. On a city scale, a citywide study will assist local authorities and policymakers in selecting the most suitable NbS interventions to improve the health and well-being of citizens, focusing on equitably sharing the benefits among all societal groups.

Acknowledgements: This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 101003757.

References

Faivre, N., Fritz, M., Freitas, T., De Boissezon, B., & Vandewoestijne, S. (2017). Nature-Based Solutions in the EU: Innovating with nature to address social, economic and environmental challenges. *Environmental research*, *159*, 509-518.

Marchi, M., Pulselli, R. M., Marchettini, N., Pulselli, F. M., & Bastianoni, S. (2015). Carbon dioxide sequestration model of a vertical greenery system. *Ecological Modelling, 306*, 46–56.

Application of innovative techniques for monitoring the Nano-(Bio)- Micro- Plastics interactions with Marine Diatoms and the thermal dissipation of absorbed light in a photo-induced enzymatic reaction in the cells of *Phaeodactylum tricornutum*

Constantinos Koutsoupakis*[1], Constantinos Giannakos[1], Charis Tselios[1], Charalambos Andreou[1], Panagiotis E. Keivanidis[2], Georgios Gkouridis[3], Nikolaos Kountourakis[3], Sofia Kaforou[3] and Constantinos Varotsis*[1]

[1]Department of Chemical Engineering, Cyprus University of Technology, Limassol, Cyprus

[2]Department of Mechanical Engineering and Materials science and Engineering, Cyprus University of Technology, Limassol, Cyprus

[3]Proteomics Facility Institute of Molecular Biology & Biotechnology
Foundation for Research & Technology – Hellas Nikolaou Plastira 100 GR-70013,
Heraklion, Crete, Greece

Corresponding author email: c.varotsis@cut.ac.cy

keywords: Nano-(Bio)- Micro- Plastics; spectroscopy; energy transfer

Abstract

Nanoplastics (NPs) pollution is currently perceived as the last frontier in environmental research. The generation of nanoplastics has been demonstrated by photodegradation or biodegradation of microplastics. The marine pennate diatom *Phaeodactylum tricornutum* experiences specific light environments that trigger a cascade of events involving the *Lhcx* proteins which are essential for the non-photochemical quenching of Chl *a* fluorescence (NPD) and the xanthophyll cycle where diadinoxanthin (Dd) is converted in a high intensity light photoenzymatic reaction to diatoxanthin (Dt). We have performed a series of innovative spectroscopic techniques for monitoring Nano-(Bio)- Micro- Plastics interactions with Marine Diatoms and also monitored the time-dependent light induced FTIR and Photoluminescence (PL) spectra of the marine diatom *P. tricornutum* towards the elucidation of the thermal dissipation of absorbed light in a photo-induced enzymatic reaction in the cells.

Introduction

The quest of sub-20 micrometers microplastics has become particularly relevant in view of recent reports showing that the quantity of plastics detected in the oceans is order of magnitude smaller than expected, and suggesting that the undetected nanometric fraction, derived from fragmentation of millimeter scale particles, could account for this deficiency. Our understanding of the fate and distribution of nano-plastics in marine sediments is limited by the intrinsic difficulties of the techniques currently used for the detection, quantification and chemical identification of small particles in liquid (light scattering, vibrational spectroscopies, and optical and electron microscopies). The time-depended FTIR and Photoluminescence (PL) measurements on cells of *P. tricornutum* under different light intensity conditions and record spectra during the all-*trans* Dd to Dt transition in which the diadinoxanthin de-epoxidase (DDE) removes an epoxy group from Dd, converting it to Dt, at ambient temperatures.

Materials and methods

The culture of *P. tricornutum* (CCAP 1052/1A was obtained from CCAP (Culture Collection of Algae and Protozoa). Cultures were grown in f/2-Si medium, pH 8, at 19 ^{0}C, with 12h:12h dark-light cycle under white light. The growth of the cells was performed as previously described, and in a closed flat-panel photobioreactor (PBR) with a working volume of 6 L, constructed from transparent PMMA and equipped with an internal air-lift mechanism, designed for intensive cultivation indoors or outdoors. A water jacket

compartment is integrated for optional temperature stabilization via an external cooling unit. Lighting is provided by high-energy LED lamps with an adjustable intensity range of 1–200 W/m² (5–1000 µmol photons $m^{-2}s^{-1}$) while wavelength is selectable (nm). CO_2 supply is managed by dual-gauge regulator, micro-regulator, and flow-meter while delivery is automatically regulated via solenoid valve control, linked to a pH controller (Dr. Kuntze GmbH, Germany) with temperature compensation (PT100/1000 sensors). The system supports on/off or PID control and can be connected to an external digital controller for centralized software-based monitoring. For cooling, the PBR's water jacket is connected to a dedicated refrigeration unit (Teco, Italy), either self-regulated or integrated with the central control system. The cells were resuspended in 20 mM Tris at pH 8 for all measurements.

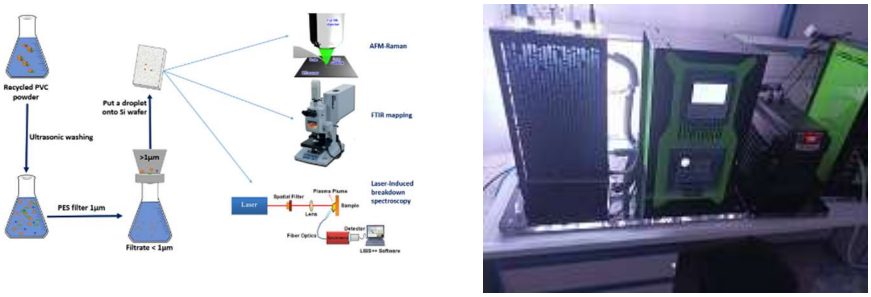


Figure 1. P. tricornutum culture growth with white light, the procedure to separate Nano-(Bio)-Micro-Plastics and spectroscopic techniques.

Results and discussion

Fluorescence microscopy. Using concentration of approximately 10 to 15 µg/L of MP/NP, fluorescence techniques provided useful information within two hours of initiating the experiment. Reliable changes in vivo without any exogenous treatment of the peak at 680 nm of *Chl a* fluorescence signal where observed.

Laser-Induced spectroscopy (LIBS) can be used for detection of transition metals and Heavy Metals used in (bio)-plastic stabilizers.

Resonance Raman spectroscopy.S can be used for monitoring the interactions of any exogenous substances related to MP/NP plastics with the components of the diatoms.

Photoluminescence. Upon 591 nm excitation which is in resonance with the Qx of Chl *c*, there is not detectable changes in the intensity of the PSII between the HL and LL samples but the I_{635} emission of the PSI is lower in the HL samples indicating that the excitation energy transferred from Chl *c* to Chl *a* of PSI depends on the growth irradiance of the cells.

Conclusions

We found that once inside the diatom's cell-body MP and NP interfere with the photosynthetic systems and in particular with *Chlorophyll a* (*Chl a*) subunit. Such perturbations induce alterations in the photophysical properties of *Chl a*, ultimately resulting in reduction of fluorescence emission. When MP or NP are uptake by cells, the amplitude of the 680 nm fluorescent peak of *Chl a* reduced its amplitude in relation to the original spectrum**.** The PL data revealed changes in the emission of the red states of PSI when the cells were excited with 40 µJpulse^{-1} of 532 or 591 nm monochromatic irradiation. The "red states" of PSI refer to specific pigment/protein configurations, particularly involving Chl-Fx interactions within their large Fucoxanthin-Chlorophyll *a/c*-binding Protein (FCP) antennae, which undergo pH-dependent changes (protonation/deprotonation of Chl c's acrylate group) under high light stress, shifting energy dissipation pathways to protect the photosystems, essentially acting as a "red shift" in absorption

Acknowledgements: This work was supported from funds from Cyprus University of Technology, the Research and Innovation Foundation through research project SMALL SCALE INFRASTRUCTURES/1222/0067 that is implemented under the programme of social cohesion "THALIA 2021-2027" co-funded by the

European Union, through Research and Innovation Foundation to PK, the “Basic research Financing (Horizontal support of all Sciences)” under the National Recovery and Resilience Plan “Greece 2.0” funded by the European Union –NextGeneration EU (H.F.R.I. Project Number: 15243) and from the Grant agreement ID: 101135402. Project DOI 10.3030/101135402. Project Acronym: Mobiles. Funded by the European Union

References

[1] C. Tselios, C.Varotsis, Evidence for a reversible light-dependent transition in the photosynthetic pigments of diatoms. *RSC Adv.* **2022**, *23*, 31555. [2] C. Andreou, C. Varotsis, Probing the Fucoxanthin-Chlorophyll a/c-Binding proteins (FCPs) of the Marine diatom *Fragilariopsis sp*. by Resonance Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2023**, 127, 9014.[3] C. Andreou, C. Varotsis, Light harvesting and photoprotective states in the marine diatom *Fragilariopsis* sp.: functional implications of chlorophylls c_1/c_2 in the fucoxanthin–chlorophyll *a*/*c*-binding proteins (FCPs). *RSC Adv.* **2025**, *15*, 4322.[4] Varotsis et al, submitted **2026**

Στατιστικός Έλεγχος Διεργασιών (SPC) ως Εργαλείο Βελτιστοποίησης στη Βιομηχανία Φυτικών Ελαίων: Πιλοτική Εφαρμογή σε Γραμμές Τυποποίησης

Π.Πανώριος[1,2], Α.Ρηγάκου[2], Ι-Ι.Χατζηαθανασίου[3] και Μ. Γιαννακούρου[1]

[1]Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

[2]Ελληνικά Εκλεκτά Έλαια Α.Ε., Κόρινθος, Ελλάδα

[3]Μύλοι Σόγιας, Κόρινθος, Ελλάδα

Corresponding author email: panagiotis.panorios@gmail.com

Λέξεις κλειδιά: *Στατιστικός έλεγχος διεργασιών, Μεθοδολογία Six Sigma, Έλεγχος ποιότητας, Γραμμές τυποποίησης φυτικών ελαίων, Ικανότητα διεργασίας*

Εισαγωγή

Η αυξανόμενη ανάγκη για βελτίωση της ποιότητας και μείωση της μεταβλητότητας των διεργασιών έχει οδηγήσει πολλές βιομηχανικές μονάδες στην υιοθέτηση σύγχρονων μεθοδολογιών διαχείρισης ποιότητας. Μία από τις πλέον διαδεδομένες είναι η φιλοσοφία Six Sigma, η οποία στοχεύει στη συστηματική βελτίωση των διεργασιών, μέσω της μείωσης των ελαττωμάτων και της στατιστικής ανάλυσης δεδομένων. Βασικό εργαλείο για την εφαρμογή της μεθοδολογίας Six Sigma αποτελεί ο Στατιστικός Έλεγχος Διεργασιών (ΣΕΔ – SPC). Η μεθοδολογία SPC χρησιμοποιεί στατιστικές τεχνικές για τη συστηματική online παρακολούθηση ποιοτικών και ποσοτικών παραμέτρων, τον έλεγχο και τη βελτίωση των παραγωγικών διαδικασιών, συμβάλλοντας στην ενίσχυση της δυνατότητας λήψης τεκμηριωμένων αποφάσεων με τη χρήση ποσοτικοποιημένων δεδομένων. Πρωτεύων στόχος της συγκεκριμένης μελέτης αποτελεί η εφαρμογή της μεθοδολογίας SPC σε πέντε γεμιστικές μηχανές τυποποίησης σπορελαίων και ελαιολάδων, ο προσδιορισμός και η αξιολόγηση των κρίσιμων παραμέτρων τυποποίησης και της σταθερότητας της διεργασίας μέσω διαγραμμάτων ελέγχου, η μέτρηση της ικανότητας τυποποίησης των γεμιστικών μηχανών και η σύγκριση των διαδικασιών τυποποίησης, πριν και μετά την πιλοτική εφαρμογή της μεθοδολογίας SPC. Δευτερεύων στόχος αποτελεί η εισαγωγή της μεθοδολογίας του SPC στο σύστημα ποιότητας της βιομηχανικής μονάδας, η ενσωμάτωση εργαλείων στατιστικής ανάλυσης κατά τη λειτουργία των γραμμών παραγωγής, η εκπαίδευση του προσωπικού και η ενίσχυση της κουλτούρας συνεχούς βελτίωσης.

Υλικά και Μέθοδοι

Συλλέχθηκαν δεδομένα καθαρού βάρους πλήρωσης από πέντε γεμιστικές μηχανές. Η καταγραφή των μετρήσεων ξεκίνησε το 2024 και συνεχίζεται έως και σήμερα. Σε κάθε δειγματοληψία (ελάχιστος αριθμός 30 δειγμάτων) μετρήθηκε η θερμοκρασία τυποποίησης.

Πίνακας 1. *Περιγραφή των αρχών λειτουργίας των γεμιστικών μηχανών*

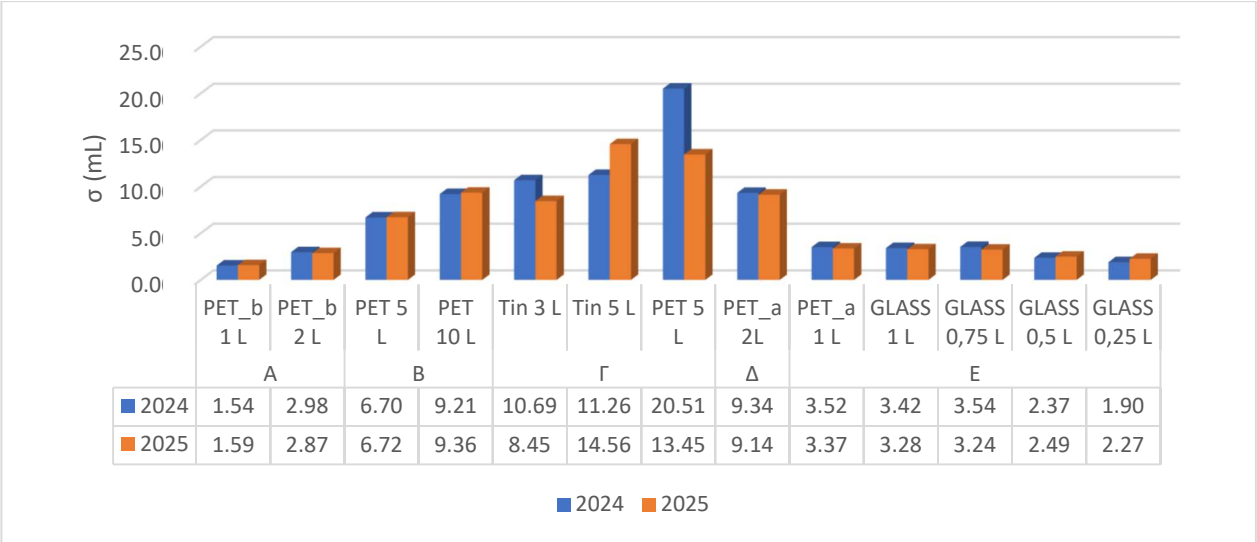
α/α Γεμιστικής Μηχανής	Ύπαρξη buffer δεξαμενής μεταξύ tank farm και γεμιστικής	Πλήρωση buffer δεξαμενής τυποποίησης γεμιστικής μηχανής	Πλήρωση Περιεκτών	Ρύθμιση ποσότητας πλήρωσης περιεκτών
Γεμιστικό Α	ΟΧΙ	Με αντλία	Βαρυτικά	Μέτρηση μάζας - πίνακας χειρισμού
Γεμιστικό Β	ΟΧΙ	Με αντλία	Ογκομετρικά	Με αισθητήρα τύπου encoder - πίνακας χειρισμού
Γεμιστικό Γ	ΝΑΙ	Βαρυτικά	Ογκομετρικά	Με αισθητήρα τύπου encoder – πίνακας χειρισμού

Γεμιστικό Δ	NAI	Βαρυτικά	Βαρυτικά	Υψομετρικά (σχετική θέση περιεκτών και κεφαλών τυποποίησης) – χρήση αποστατικών στοιχείων
Γεμιστικό Ε	NAI	Βαρυτικά	Βαρυτικά	Υψομετρικά (σχετική θέση περιεκτών και κεφαλών τυποποίησης) - χρήση αποστατικών στοιχείων

Επιπλέον προσδιορίστηκαν τα άνω και κάτω όρια ελέγχου τυποποίησης ανά τύπο περιέκτη και ανά γεμιστική μηχανή, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα ελέγχου και προδιαγραφών (νομοθεσία κατά e και εσωτερικά πρότυπα), υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση τυποποίησης (σ) ανά δειγματοληψία και προσδιορίστηκαν ποσοτικά οι παράμετροι αξιολόγησης της ικανότητας της διαδικασίας τυποποίησης (Cp, Cpk, Pp, Ppk) ανά γεμιστική μηχανή.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η συγκεκριμένη μελέτη συνέβαλε στον προσδιορισμό των κρίσιμων παραμέτρων τυποποίησης και μέσω της ανάλυσης των δεδομένων παραγωγής και της χρήσης κατάλληλων διαγραμμάτων ελέγχου, αξιολογήθηκε η μεταβλητότητα της διεργασίας και εντοπίστηκαν πιθανές πηγές απόκλισης. Οι αποκλίσεις από τα επιθυμητά όρια συσχετίστηκαν με ζητήματα μηχανολογικού εξοπλισμού, χειρισμού από το προσωπικό των γεμιστικών μηχανών και δειγματοληπτικών ελέγχων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας τυποποίησης.



Γράφημα 1. *Μέσες τυπικές αποκλίσεις (σ) των βασικότερων τύπων περιεκτών (Pet φιαλών, Γυάλινων φιαλών, Μεταλλικών δοχείων) που τυποποιούνται στις γεμιστικές μηχανές Α έως Ε για τα έτη 2024 και 2025*

Συμπεράσματα

Η πιλοτική εφαρμογή του SPC ανέδειξε τη χρησιμότητα των στατιστικών εργαλείων στον έλεγχο και την παρακολούθηση των διαδικασιών τυποποίησης. Η συγκριτική ανάλυση των δεικτών τυποποίησης μεταξύ των πέντε γεμιστικών μηχανών έδειξε ότι οι γεμιστικές Α και Β παρουσίασαν τη βέλτιστη ικανότητα διεργασίας. Αντίθετα η γεμιστική μηχανή Δ παρουσίασε την υψηλότερη μεταβλητότητα. Επιπροσθέτως οι περιέκτες PET κατά την πλήρωσή τους παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές εύρους τυποποίησης και τυπικών αποκλίσεων συγκριτικά με τους μεταλλικούς και γυάλινους περιέκτες. Επιπλέον, η εφαρμογή της μεθοδολογίας SPC οδήγησε σε αύξηση των ικανοτήτων τυποποίησης (δείκτες Cp, Pp) των γεμιστικών μηχανών Γ,Δ και Ε όπου η επίδραση του ανθρώπινου παράγοντα στο χειρισμό και την επιβολή ρυθμίσεων

είναι εντονότερη. Τέλος ο προσδιορισμός των δεικτών Cpk, Ppk που σχετίζονται με το “κεντράρισμα” της διεργασίας συνέβαλε στην εύρεση αστοχιών που σχετίζονται με εσφαλμένες ρυθμίσεις των μηχανών.

Ευχαριστίες:

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Έργου «SUB3: Βιομηχανικά Διδακτορικά» με κωδικό ΟΠΣ ΤΑ 5183960 από το Ταμείο Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας του σχεδίου Ελλάδα 2.0 σε συνεργασία με την εταιρία Ελληνικά Εκλεκτά Έλαια Α.Ε.

Αναφορές

John S. Oakland, 2007, Statistical Process Control, *Butterworth-Heinemann*, 6th ed., 257–273

Peihua Qiu, 2014, Introduction to Statistical Process Control, *CRC Press, Taylor and Francis Group*, 73 – 112

Pavol Gejdos, 2015. Continuous Quality Improvement by Statistical Process Control, *BEM2015 Conference, Procedia Economics and Finance 34*, 565 - 572

Αποθήκευση ενέργειας σε υπερπυκνωτές με ηλεκτρόδια βιοεξανθρακωμάτων προερχόμενα από ξυλώδη βιομάζα

Χ. Καραμπίνη[1,2], Ε. Κορακίδη[1] και Γ. Παπαβασιλείου[1*]

[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

[2]Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

Γ. Παπαβασιλείου: ipapavas@upatras.gr

Λέξεις κλειδιά: *βιοεξανθρακώματα, υπερπυκνωτές διπλής στοιβάδας, ξυλώδης βιομάζα, ελιά, πυρόλυση.*

Εισαγωγή

Η ραγδαία αύξηση της ζήτησης για αποδοτικά, οικονομικά και περιβαλλοντικά φιλικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας έχει στρέψει το ερευνητικό ενδιαφέρον προς την ανάπτυξη προηγμένων ηλεκτροχημικών διατάξεων, όπως οι υπερπυκνωτές διπλού ηλεκτρικού στρώματος (EDLCs). Ταυτόχρονα, η αξιοποίηση ανανεώσιμων και άφθονων πρώτων υλών, όπως η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα, προσφέρει σημαντικές προοπτικές για την παραγωγή βιώσιμων ανθρακούχων υλικών. Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα εργασία διερευνά τη δυνατότητα αξιοποίησης ξυλώδους βιομάζας ελιάς για την παραγωγή ενεργού σκληρού άνθρακα, κατάλληλου για εφαρμογή ως υλικό ηλεκτροδίων σε συμμετρικούς υπερπυκνωτές.

Πειραματικές Μέθοδοι

Ως πρόδρομα υλικά χρησιμοποιήθηκαν ξερά φύλλα, κλαδιά και πυρηνόξυλο ελιάς (από πυρηνελαιουργείο), τα οποία υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία μέσω αργής πυρόλυσης (800^{o}C, 5^{o}C/min, 1h) υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (50 ml/min N_2). Η ανάπτυξη πορώδους δομής επιτεύχθηκε με χημική ενεργοποίηση χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (biomass/KOH=1:3 %w/w). Εξετάστηκαν δύο διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις: (α) διπλή πυρόλυση με ενδιάμεση ενεργοποίηση και (β) αρχική χημική ενεργοποίηση ακολουθούμενη από μία πυρόλυση. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων υλικών πραγματοποιήθηκε μέσω Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) για τη μορφολογία, Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD) για τη δομική οργάνωση και ποροσιμετρίας N_2 (μέθοδοι BET, BJH και MP) για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, του συνολικού όγκου και της κατανομής μεγέθους πόρων. Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε σε συμμετρικές διατάξεις υπερπυκνωτών μέσω κυκλικής βολταμμετρίας (CV), ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS) και γαλβανοστατικής φόρτισης–εκφόρτισης (GCD), ενώ η κυκλική σταθερότητα αξιολογήθηκε μέσω επαναλαμβανόμενων κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης (έως 10.000 κύκλους).

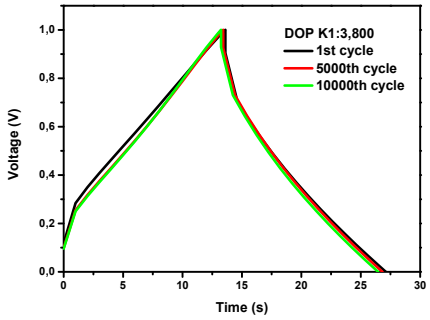
Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού έδειξαν ότι η επιλογή του πρόδρομου υλικού και της μεθόδου ενεργοποίησης επηρεάζει σημαντικά την ανάπτυξη της πορώδους δομής και τον βαθμό γραφιτοποίησης των ανθρακούχων υλικών. Παρατηρήθηκαν υψηλές ειδικές επιφάνειες, έως και 2000 m^2/gr, με διαφοροποιήσεις τόσο στην συνολική ειδική επιφάνεια όσο και στην κατανομή μικρο- και μεσοπόρων, οι οποίες συνδέονται άμεσα με τη μορφολογία της αρχικής βιομάζας και τη μέθοδο παρασκευής του βιοεξανθρακώματος. Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός κατέδειξε ότι τα παραγόμενα υλικά παρουσιάζουν καλή χωρητική συμπεριφορά, χαμηλή εσωτερική αντίσταση και πολύ υψηλή κυκλική σταθερότητα μετά από 10000 κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης. Οι καμπύλες CV εμφάνισαν σχεδόν ορθογώνιο σχήμα, χαρακτηριστικό των EDLCs, ενώ οι καμπύλες GCD παρουσίασαν συμμετρική τριγωνική μορφή, επιβεβαιώνοντας την αποδοτική και αναστρέψιμη αποθήκευση φορτίου. Επιπλέον, η ανάλυση EIS

ανέδειξε τη συσχέτιση μεταξύ της δομής των πόρων και της μεταφοράς φορτίου στα ηλεκτρόδια. Συγκριτικά, ορισμένα δείγματα εμφάνισαν βελτιωμένες επιδόσεις, γεγονός που αποδίδεται στη βελτιστοποιημένη πορώδη αρχιτεκτονική που ευνοεί τη διάχυση ιόντων.

Πίνακας 1. *Πειραματικά αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας και μεγέθους πόρων των βιοεξανθρακωμάτων.*

	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Total Pore Volume ($cm^3\ g^{-1}$)	Average Pore Diameter (nm)
$DOL_{600,\ K1:3,800}$	2016	0,87	0,86
$DOB_{600,\ K1:3,800}$	1463	0,65	0,88
$DOP_{600,\ K1:3,800}$	1383	0,64	0,93
$DOL_{K1:3,800}$	818	0,49	1,19
$DOB_{K1:3,800}$	993	0,63	1,27
$DOP_{K1:3,800}$	609	0,38	1,24



Σχήμα 1. *Καμπύλες GCD του δείγματος $DOP_{K1:3,800}$ για τους 1ο, 5000ο και 10000ο κύκλο του πειράματος σταθερότητας κύκλων (stability), για ρυθμό σάρωσης 2A/g.*

Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη καταδεικνύει ότι η ξυλώδης βιομάζα ελιάς αποτελεί μία ιδιαίτερα υποσχόμενη και βιώσιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα υψηλής απόδοσης. Η δομή των πόρων και κατά συνέπεια η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των υπερπυκνωτών επηρεάζονται καθοριστικά τόσο από τη φύση του πρόδρομου υλικού όσο και από τη μέθοδο σύνθεσης. Τα αποτελέσματα αναδεικνύουν τη δυνατότητα αξιοποίησης αγροτικών/βιομηχανικών αποβλήτων για την ανάπτυξη αποδοτικών υλικών αποθήκευσης ενέργειας, συμβάλλοντας στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος και στην προώθηση της κυκλικής οικονομίας.

Ευχαριστίες: Μέρος της εργασίας εκπονήθηκε στο πλαίσιο του έργου με Φ.Κ. «84249» και υποστηρίχθηκε οικονομικά από την Επιτροπή Ερευνών του Πανεπιστημίου Πατρών μέσω του Προγράμματος «Κ. ΚΑΡΑΘΕΟΔΩΡΗ». Μέρος της εργασίας υλοποιήθηκε με την χρηματοδότηση της Επιτροπής Ερευνών του Πανεπιστημίου Πατρών μέσω του προγράμματος «ΜΕΔΙΚΟΣ».

Αναφορές

Ramos, P. B., Jerez, F., Erans, M., Mamaní, A., Ponce, M. F., Sardella, M. F., Sanz, R., Arencibia, A., Bavio, M. A., 2025. Environmentally valorization of olive tree pruning residue: Activated carbons for CO_2 capture and energy storage in supercapacitors. Biomass and Bioenergy, 194, 107669.

Ponce, M. F., Mamani, A., Jerez, F., Castilla, J., Ramos, P. B., Acosta, G. G., Bavio, M. A., 2022. Activated carbon from olive tree pruning residue for symmetric solid-state supercapacitor. Energy, 260, 125092.

García Martín, J. F., Cuevas, M., Feng, C.-H., Álvarez Mateos, P., Torres García, M., & Sánchez, S. 2020. Energetic Valorization of Olive Biomass: Olive-Tree Pruning, Olive Stones and Pomaces. Processes, 8(5), 511.

Reframing Agro-Industrial Wastes: Designing Sustainable Bio-based Value Chains via Ex-Ante Life Cycle Assessment

L. Karaoglanoglou[1], A. Kokossis[1]

[1]School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

Corresponding author email: lkaraog@chemeng.ntua.gr

keywords: *Ex-ante LCA, Sustainability by design, agro-industrial wastes*

Introduction

The transition towards a circular bioeconomy requires the systematic valorisation of agricultural and agro-industrial side-streams and wastes into high-value products, while ensuring that the environmental benefits of emerging value chains are quantitatively assessed already at the design stage. This enables the identification and selection of optimal system configurations that minimise the overall environmental impact of the resulting production models. Within this context, indicative results from the EU-funded projects FLEXIZYME and ROBOCOOP-EU are presented, highlighting the methodological tools applied under different scopes and system configurations.

FLEXIZYME focuses on developing novel enzymatic pathways for the production of bio-based amines from protein- and lipid-rich agro-industrial side streams, integrating biocatalysis with process design and scale-up, while ROBOCOOP-EU develops integrated, multi-feedstock biorefinery systems for the valorisation of agricultural residues (e.g., olive mill, winery, and stone-fruit by-products), complemented by living labs as regional, multi-actor platforms for the co-design and validation of value chain configurations and business models, enabling feasible and replicable deployment pathways.

Materials and methods

This study presents a staged, ex-ante LCA framework that supports sustainability-oriented decision-making under conditions of limited data availability, using the FLEXIZYME and ROBOCOOP-EU projects as case studies. The approach relies on progressively refined modelling, starting from simplified, parameterised representations based on literature data and stoichiometric assumptions, and advancing towards detailed life cycle inventories through the integration of experimental results, process simulations (e.g., Aspen Plus mass and energy balances), and improved supply-chain modelling.

Harmonised impact assessment methods (e.g., EF 3.1 and ReCiPe 2016) are applied, while key methodological choices—such as functional unit definition and allocation procedures (e.g., system expansion vs cut-off)—are explicitly addressed. Sensitivity and scenario analyses are systematically used to capture variability in feedstock availability, logistics, and process performance.

The staged framework enables iterative feedback between process design, techno-economic analysis, and environmental assessment, allowing early identification and continuous re-evaluation of environmental hotspots as system definition matures. This supports robust comparison across alternative configurations and informs scale-up and deployment decisions.

Results and discussion

Figure 1 presents an indicative system description of bio-based fatty amine production within FLEXIZYME, targeting specific market applications and utilising waste and side streams from vegetable oil and lentil processing. The system is analysed under both cradle-to-grave and gate-to-gate perspectives, the latter consistent with a cut-off modelling approach.

The environmental impacts assessed in a gate-to-gate analysis based on preliminary process unit data generated from lab-scale experiments, process simulations, and engineering-based assumptions within the FLEXIZYME project are presented in Figure 2.

Conclusions

The refined, data-driven gate-to-gate analysis—representing a first ISO-aligned ex-ante LCA iteration based on unit-operation modelling—confirms that energy demand, chemical and solvent use, feedstock selection, and co-product handling are key impact drivers. However, results remain subject to high uncertainty due to reliance on proxy data and generic inventories, with a strong sensitivity to co-product modelling and the treatment of burden-free inputs.

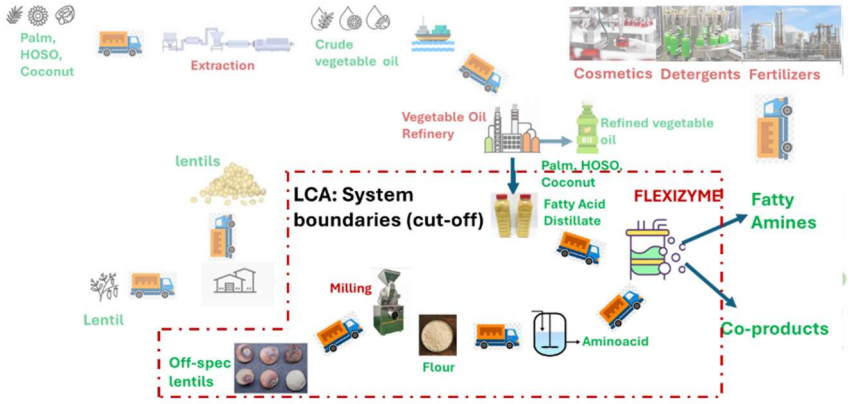


Figure 1. *Fatty amines production through vegetable oil distillation side streams (palm and coconut deodorizer distillate, high oleic sunflower oil acidulated soapstock) and non-commercial lentils*

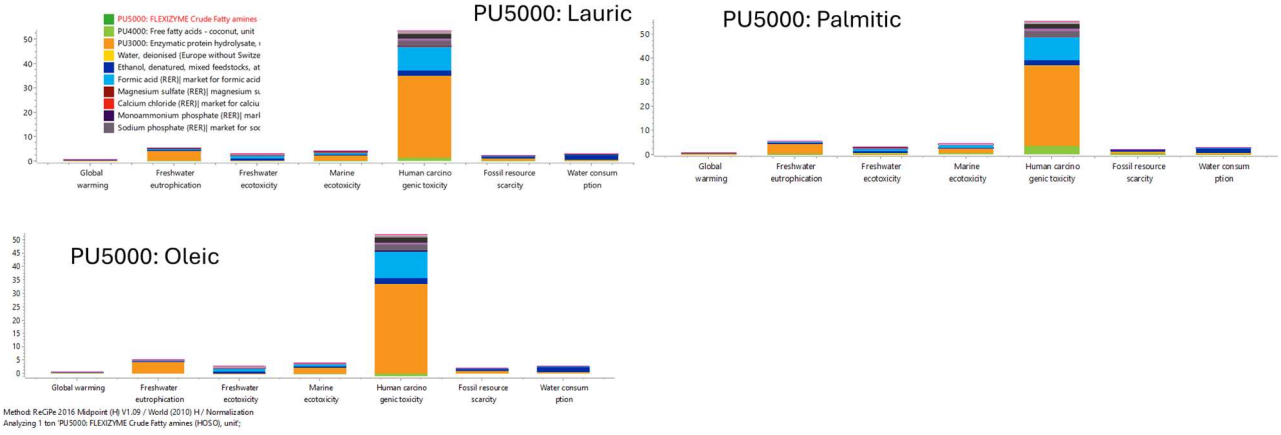


Figure 2. *Major environmental impacts (RECIPE 2016 Method) of three alternative Fatty Amine Products (Laruric, Palmitic and Oleic Amines*

Acknowledgements: This work has received funding from the Circular Bio-based Europe Joint Undertaking (CBE JU) under the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under grant

agreements No. 101157528 (FLEXIZYME) and No. 101112407 (ROBOCOOP-EU). The views and opinions expressed are, however, those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or CBE JU. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

References

Briem, AK., et al., 2022. Environmental Impacts of Biosurfactants from a Life Cycle Perspective: A Systematic Literature Review. In: Hausmann, R., Henkel, M. (eds) Biosurfactants for the Biobased Economy. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, vol 181. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/10_2021_194*

ERASM. (2014). *Surfactant Life Cycle and Ecofootprinting Project: Final report*.

Ioannidou et al., 2022; Techno-economic evaluation and life cycle assessment of a biorefinery using winery waste streams for the production of succinic acid and value-added co-products; *Bioresource Technology 348 (2022) 126295*

Ncube A., et al., 2022; Circular economy paths in the olive oil industry: a Life Cycle Assessment look into environmental performance and benefits; *The International Journal of Life Cycle Assessment (https://doi.org/10.1007/s11367-022-02031-2)*

Sustainability assessment of succinic acid production from OFMSW using an electrochemical membrane bioreactor

Sofia Maria Ioannidou [1], Dimitrios Ladakis[2] and Apostolis Koutinas [1]

[1]Department of Food Science & Human Nutrition, Agricultural University of Athens, Iera Odos 75, 118 55 Athens, Greece

[2] Department of Agricultural Development, Agri-Food and Natural Resources Management, National and Kapodistrian University of Athens, Evripos Campus, 344 00 Psachna, Evia, Greece

Corresponding author email: ioan.sofmar@gmail.com

Keywords: *OFMSW; Succinic acid; Process design; Techno-economic assessment; LCA*

Introduction

SA has been considered as one of the most important platform chemicals in the circular bioeconomy era . Its global production capacity in 2024 was 16,000-30,000 t. SA could be used in various applications, including food, pharmaceuticals, biopolymers, such as poly(butylene succinate) and polyester polyols, lubricants and adhesives. Despite the high commercial prospects of industrial SA production and the significant investments that started around 2009, the commercialization of SA did not meet the expectations mainly due to the limited use of this intermediate into final products. The higher market price of bio-based succinic acid ($2.9/kg) as compared to the combined bio- and fossil-based succinic acid ($2.5/kg) , is one of the issues that impedes bio-based succinic acid market growth. Minimizing manufacturing costs is crucial for bio-based SA to compete with petro-based SA production.

This study presents the sustainability assessment of SA production using an EMB for simultaneous SA production and extraction using a genetically engineered *Yarrowia lipolytica* strain cultivated on hydrolysates derived from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) [1]. The novelty of this study lies on the demonstration that the proposed EMB-based technology improves the sustainability aspects of SA production when compared to the performance of conventional SA production processes.

Materials and methods

Process design is carried out with the design software UniSim (Honeywell) (Figure 1). Techno-economic evaluation is based on preliminary economic analysis (accuracy up to ± 30%). The methodology for the estimation of fixed capital investment (FCI) required to construct the plant and the cost of manufacture (COM) is implemented following well-known chemical engineering procedures and rules of thumb [2,3]. A discounted cash flow (DCF) analysis has been carried out in order to estimate the minimum selling price (MSP) of PHB considering the biorefinery development. Moreover, the discounted payback period (DPP) and the Net Present Value (NPV) have been also estimated for the whole plant. Life Cycle Assessment (LCA) is performed using the GaBi software. The system boundaries for the analysis is “cradle to gate”, while different functional units are considered for comparison purposes.

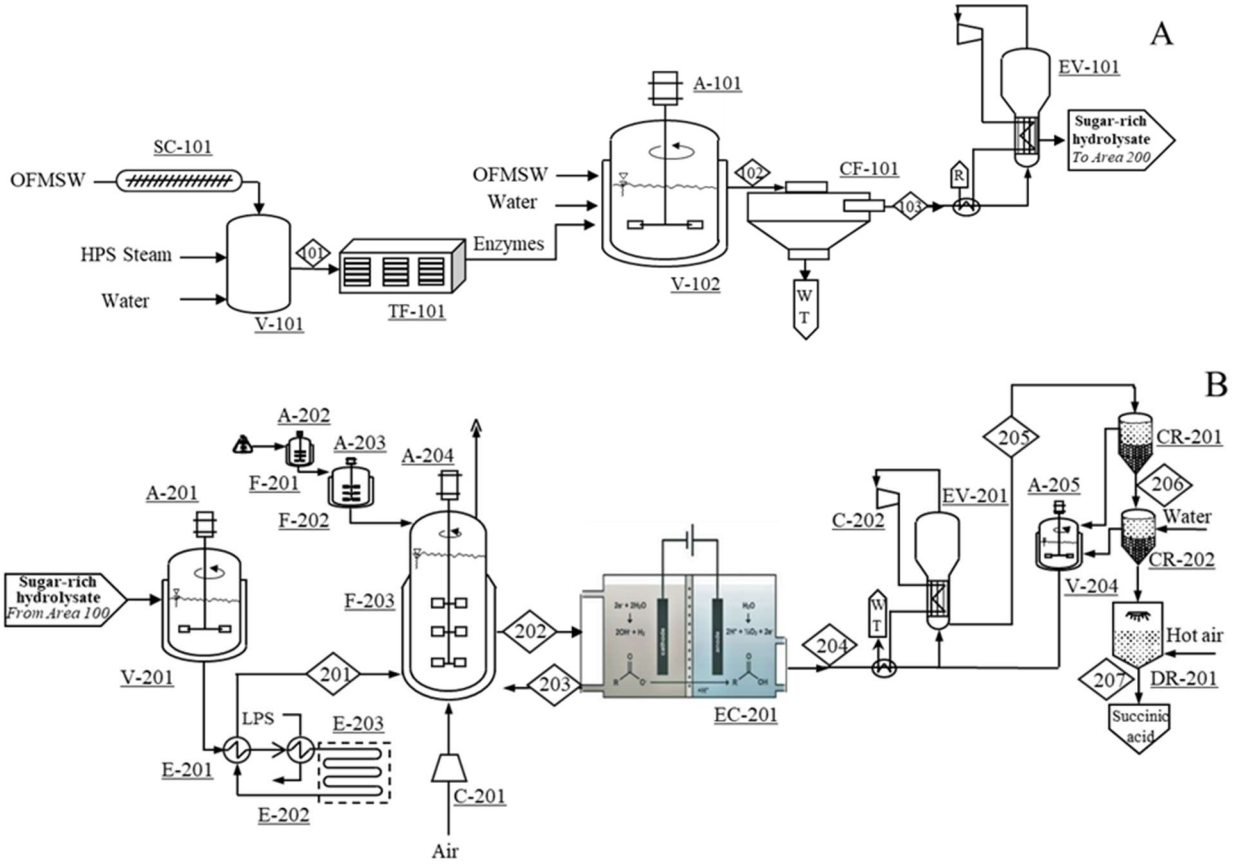


Figure 1 Process flow diagram of succinic acid production from OFMSW including enzyme production and OFMSW hydrolysis (Area 100) (A) and succinic acid production via fermentation followed by DSP (Area 200) (B)

Results and discussion

The minimum selling price (MSP) of SA ($2.70-3.71/kg) considering 50,000 t SA/year production capacity using the EMB-based process was slightly lower than the conventional bioprocess depending on OFMSW management fees ($0-35/t OFMSW). Profitability risk assessment indicated that the probability to achieve positive Net Present Value (NPV) is over 90% when the current SA market price ($2.94/kg) is considered at $70/tOFMSW management fees. Life Cycle Assessment was carried out for the EMB-based bioprocess and the conventional bioprocess considering either conventional electricity production mix (grid) or renewable electricity production from photovoltaics. The use of renewable electricity in the EMB-based bioprocess led to lower Global Warming Potential (0.81 CO2-eq/kgSA), Abiotic Depletion Potential (15.73 CO2-eq/kgSA), Eutrophication Potential (1.87 g SO2-eq/kgSA) and Acidification Potential (0.25 g PO4-eq/kgSA) than the current bioprocess when renewable electricity was used, while higher Human Toxicity Potential (0.29 kg DCB-eq/kgSA) was observed due to the raw materials (e.g. heavy metals) and utilities (e.g. electricity) used in photovoltaics production.

References

[1] Stylianou, E., Carvajal-Arroyo, J.M., Ladakis, D., Lin, C.S.K., Eßmannd, V., Dörrd, S., Marbachd, J., Rabaey, K., Koutinas, A., Pateraki, C. (2023). Development of an electrochemical membrane bioreactor for succinic acid production and in situ extraction with engineered *Yarrowia lipolytica* cultivated on municipal biowaste hydrolysate. Chem. Eng. J. 466, 142877. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142877

[2] Peters, M.S., Timmerhaus, K.D., West, R.E.: Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 5th edition, McGraw-Hill (2003)

[3] Turton, R., Bailie, R.C., Whiting, W.B., Shaeiwitz, J.A., Bhattacharyya, D.: Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. 5th edition, Prentice Hall, New Jersey (2018)

Sustainable Production of Biodiesel from Waste Biomass via Intensified Reactors: A Kinetic, CFD and Scale-up approach

M. Fullerton[1], J. Sadhukhan[2] and D. Tsaoulidis[1]

[1]School of Chemistry & Chemical Engineering, University of Surrey, Guildford GU27XH, UK

[2] Centre for Environment and Sustainability, University of Surrey, Guildford GU27XH, UK

Corresponding author email: d.tsaoulidis@surrey.ac.uk

keywords: *biowaste; biodiesel; process intensification; CFD; microreactors.*

Achieving net-zero emissions by 2050 will require a substantial contribution from bioenergy while other renewable alternatives are still under development [1]. Biofuels represent a practical pathway for decarbonising the transport sector, particularly heavy road transport, shipping, and aviation, because they are compatible with existing engine technologies and perform reliably across operating conditions. Although global biofuel production has grown at an average annual rate of ~11% over the past decade, wider adoption remains constrained by high production costs, limited feedstock availability, and ethical concerns related to competition with food resources. Waste-derived biofuels, supported by advanced processing technologies, offer a promising route to mitigate these challenges.

Process intensification has yielded major advances across the chemical and process industries, producing cleaner, more efficient, and more cost-effective systems [2]. Among the available intensification strategies, microreactor technology is particularly attractive for biodiesel synthesis due to its enhanced heat and mass transfer capabilities, high surface-area-to-volume ratios, precise control over flow dynamics, and improved reaction selectivity. Despite these advantages, adoption in the energy sector remains limited, often due to regulatory barriers and misconceptions regarding the scalability of microfluidic systems. Overcoming these obstacles is essential for advancing intensified biofuel production.

This study investigates the transesterification of waste cooking oil (WCO) using a base catalyst in a microreactor platform (figure 1). WCO is a sustainable and low-cost feedstock, although its elevated free fatty acid (FFA) content introduces mass transfer and side-reaction challenges. To address these issues, both pseudo-homogeneous and biphasic kinetic models were developed, with the biphasic model providing superior accuracy by capturing interfacial mass transfer resistance. Microreactor performance was further evaluated by systematically increasing tube diameters to assess scale-up potential. Increasing the diameter to 3.2 mm enabled high biodiesel yields in under six minutes, demonstrating effective scalability without sacrificing performance. Complementary computational fluid dynamics (CFD) simulations were conducted to model flow behaviour, mixing, and reaction kinetics, showing strong agreement with experimental observations, with deviations below 10% in slug size, velocity, and film thickness.

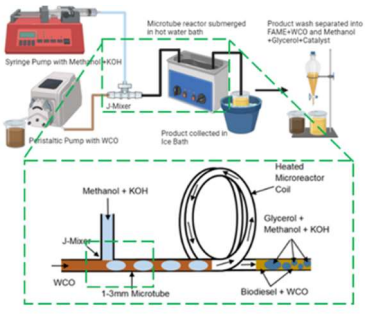


Figure 1. *Schematic of microreactor system.*

References

[1] Department for Energy Security & Net Zero, 2023. Biomass Strategy 2023. London.

[2] Natarajan, Y., Nabera, A., Salike, S., Tamilkkuricil, V. D., Pandian, S., Karuppan, M., Appusamy, A., 2019. An overview on the process intensification of microchannel reactors for biodiesel production. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification 136, 163-176

Accelerating Safe and Sustainable by Design Chemicals and Materials with a Computational Toolbox

D. A. Sarigiannis[1,2,3,4*], F. Nikiforou[1,2], A. Karakoltzidis[1,2], A. Agalliadou[1,2], S. Karakitsios[1,2,3,5]

[1] Aristotle University of Thessaloniki, Department of Chemical Engineering, Environmental Engineering Laboratory, University Campus, Thessaloniki 54124, Greece

[2] HERACLES Research Center on the Exposome and Health, Center for Interdisciplinary Research and Innovation, Balkan Center, Bldg. B, 10th km Thessaloniki – Thermi Road, 57001, Greece

[3] National Hellenic Research Foundation, Athens, Athens, Greece

[4] School for Advanced Study (IUSS), Science, Technology and Society Department, Environmental Health Engineering, Piazza della Vittoria 15, Pavia 27100, Italy

[5] EnvE.X, K. Palama 11, Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: sarigiannis@eie.gr

keywords: *Safe and Sustainable by Design (SSbD), Chemical Safety, Sustainability, Toolbox*

Introduction

The European Commission (EC) introduced, in 2022, the Safe and Sustainable by Design (SSbD) framework (Caldeira et al., 2022a; Caldeira et al., 2022b) to facilitate the transition towards a toxic-free and climate-neutral environment through the design and development of safe and sustainable chemicals and materials. A revised version of the framework was published recently (Garmendia Aguirre et al., 2025), after a consultation period, to ensure alignment with stakeholders. The SSbD framework is a voluntary premarket approach that promotes chemical innovation and accelerates the innovation cycle through the integration of safety and sustainability aspects early in the design phase. It is aligned with the principles of circular economy and seeks to mitigate adverse impacts on human health, the environment and society. Within the framework, an assessment process of chemical and material safety and sustainability aspects is implemented through the innovation process. One of the objectives of the European Partnership for the Assessment of Risks from Chemicals (PARC) is the development of the PARC SSbD toolbox for the operationalization of the EC SSbD framework. The PARC SSbD toolbox is designed to serve as a comprehensive and integrative toolbox for innovators, researchers and regulators that will provide all relevant methods, tools and data for SSbD. It aims to integrate a wide range of tools from various policy areas and strategies, along with new tools being developed in PARC. The conceptual framework of the toolbox is constructed on the basis of the stage-gate innovation approach proposed by Cooper (Cooper, 2008), and the EC SSbD framework. The alpha version of the PARC SSbD toolbox is already and structured around an enhanced methodological framework, that integrates advanced methods for hazard, exposure, risk, and sustainability assessment.

Materials and methods

During the initial toolbox development, an overview of available tools that can support safety and sustainability assessments was conducted. The overview included a targeted search of existing tool inventories from previous projects, a literature search focusing on tools for hazard, exposure (occupational, consumer and environmental) and sustainability assessment (environmental and socioeconomic). The identified tools were further screened, taking into account aspects such as accessibility, availability, and status of development. This collection of tools formed the first inventory of the PARC SSbD toolbox. A comprehensive review of these tools was carried out to gain a deeper understanding of their functionalities,

objectives and applicability. One aspect of this review was examining how the tools apply to the innovation process and the EC framework. Based on this analysis, the tools were structured and mapped in accordance with the five stages of chemical or material development into a phased commercial product development (stage-gate model) and the assessment aspects of the EC framework. Upon the tool review, the computational implementation of the toolbox started, including the integration of tools (INTEGRA and VEGA). The launch of version 0.1-the testing version- of the SSbD toolbox introduced two new interfaces designed to enhance the assessment and decision-making process: the SSbD wizard and the SSbD Scoring and Evaluation tool. Following the testing version, the official alpha version of the toolbox was launched. Emphasis is given on the integration of New Approach Methodologies (NAMs), enabling the use of advanced *in silico*, *in vitro* and mechanistic approaches to support hazard, exposure and risk assessment. In addition, artificial intelligence (AI)-enabled modules to facilitate data integration, predictive modelling and decision support across the SSbD process are being developed to be incorporated into the toolbox workflow.

Results and discussion

The detailed review of available tools enabled the identification of key input–output relationships among them, which were used to establish tool pipelines covering each assessment aspect of the framework across the different stages of innovation. At the current stage, these pipelines can be structured manually, although they have been designed to allow automation in future versions of the toolbox. Three tools have been successfully integrated into the platform: VEGA, INTEGRA and ECETOC TRA. Together, these tools provide a range of models supporting hazard, exposure and risk assessment. In preparation for the launch of the alpha version of the toolbox, additional tools are planned to be incorporated into the platform. The current version of the toolbox also includes the SSbD Wizard, a user-guided interface developed to support users throughout the assessment process. The wizard provides suggestions on relevant tools and data needs depending on the stage of innovation. A more comprehensive version of the SSbD Wizard is currently under development and will be included in future versions. In addition, a Scoring and Evaluation tool has been developed to convert the results from each assessment step into individual scores that can be aggregated to derive an overall SSbD score. This scoring system is a definitive evaluation but rather serves as an illustrative approach to support decision-making during the SSbD assessment process. The tool is expected to be further enhanced through the integration of a Multi-Criteria Decision Analysis (MCDA) framework.

Conclusions

The SSbD toolbox development follows a concurrent engineering and iterative approach. It is evolving into a more comprehensive computational decision-support system designed to facilitate the (re)design and assessment of safer and more sustainable chemicals and materials. By bringing together a wide range of tools and data sources within a structured framework, the SSbD toolbox aims to accelerate the implementation of SSbD principles in chemical innovation. In the long term, it will serve as a comprehensive guidance and computational platform that supports the operationalization of the EC SSbD framework, enabling faster and more informed decision-making throughout the innovation process.

Acknowledgements: This work is part of the Partnership for the Assessment of Risk from Chemicals (PARC), funded by the European Union's Horizon Europe Research and Innovation Programme under grant agreement no. 101057014.

References

Caldeira, C., Farcal, R., Garmendia Aguirre, I., Mancini, L., Tosches, D., Amelio, A., Rasmussen, K., Rauscher, H., Riego Sintes, J., & Sala, S. (2022a). Safe and sustainable by design chemicals and materials - Framework for the definition of criteria and evaluation procedure for chemicals and materials. *Publications Office of the European Union*.

Caldeira, C., Farcal, R., Moretti, C., Mancini, L., Rauscher, H., Rasmussen, K., Riego Sintes, J., & Sala, S. (2022b). Safe and Sustainable by Design chemicals and materials Review of safety and sustainability dimensions, aspects, methods, indicators, and tools. *Publications Office of the European Union,*. https://doi.org/https://doi.org/10.2760/879069

Cooper, R. G. (2008). Perspective: The Stage-Gate® Idea-to-Launch Process—Update, What's New, and NexGen Systems. *Journal of Product Innovation Management*, *25*(3), 213-232. https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1540-5885.2008.00296.x

Garmendia Aguirre, I., Abbate, E., Bracalente, G., Mancini, L., Cappucci, G. M., Tosches, D., Rasmussen, K., Sokull-Kluettgen, B., Rauscher, H., & Sala, S. (2025). *Safe and sustainable by design chemicals and materials – Revised framework (2025)*. https://doi.org/10.2760/5103785

Optimal Decarbonization Strategies for China's Cement Sector

Yushu Wang[a,b], Wenli Du[a*], Minglei Yang[a], Vassilis M. Charitopoulos[b*]

a: Key Laboratory of Smart Manufacturing in Energy Chemical Process, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

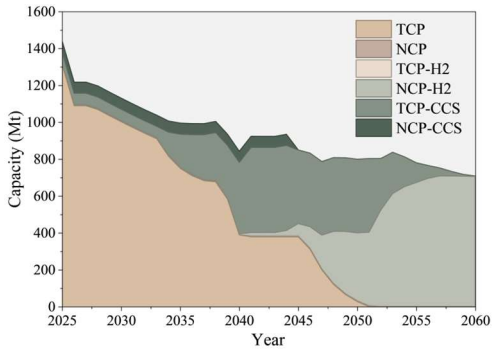
b: Department of Chemical Engineering, The Sargent Centre for Process Systems Engineering, University College London (UCL), Torrington Place, WC1E 7JE, UK

[*]v.charitopoulos@ucl.ac.uk, wldu@ecust.edu.cn, mlyang@ecust.edu.cn, wangys@mail.ecust.edu.cn

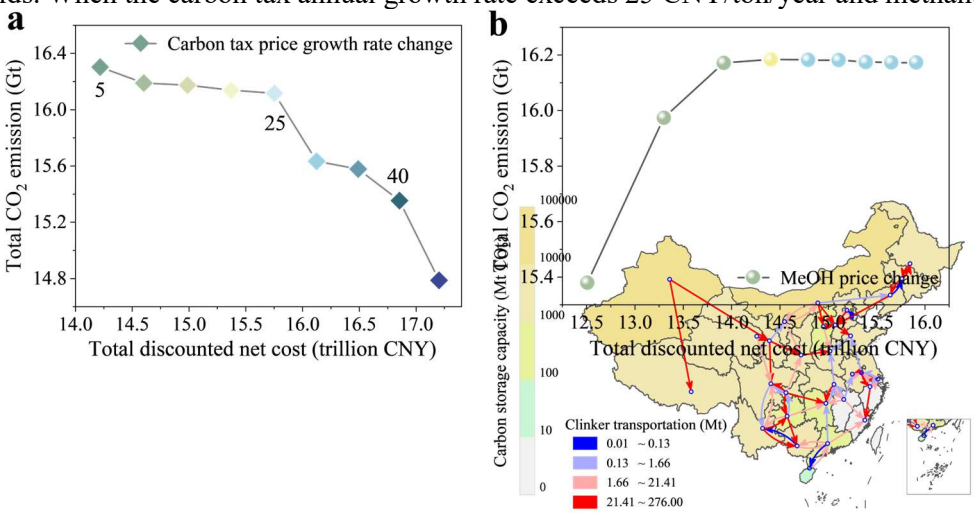
Achieving net-zero emissions has been at the forefront of the global research agenda over the past decade [1]. The cement industry contributes 6–8% of total global CO_2 emissions, with approximately 58% originating intrinsically from limestone calcination, making it impossible to achieve deep decarbonization through fossil fuel substitution alone [2, 3]. Carbon Capture and Storage (CCS) and Carbon Capture and Utilization (CCU) coupled with green hydrogen are recognized as the most promising routes to carbon neutrality for such process emission intensive sectors [4, 5]. This challenge is particularly acute for China, which produces over 55% of the world's cement and faces a significant spatial mismatch: massive cement consumption loads concentrate in the East, while abundant renewable energy resources and geological CO_2 storage capacity is enriched in the West [6, 7, 8]. Investigating the environmental and economic performance of these disruptive technologies within a spatially heterogeneity framework is therefore essential.

However, no previous research has comprehensively addressed the spatio-temporal coupling optimization of China's cement industry under a long-term planning perspective at the provincial scale. Existing studies predominantly rely on spatially homogeneous assumptions and frequently assume in-situ retrofit without accounting for electrical grid pressure in eastern load centers, where rapidly growing demand for green electricity and green hydrogen is expected to further strain transmission capacity [9]. Moreover, most studies employ exogenously defined upper limits for CO_2 emission trajectories rather than endogenous intertemporal optimization [10]. To address these challenges, this study develops a novel spatio-temporal mixed-integer linear programming (MILP) framework covering 31 provinces (except Hongkong, Macao, Taiwan) from 2025 to 2060. The model minimizes the total discounted net cost while satisfying provincial cement demand and a 2060 carbon neutrality constraint. It also incorporates region-specific parameters, including natural gas prices, electricity prices, and renewable energy generation potential, and explicitly optimizes inter-provincial logistics networks for clinker, CO_2, and coal. Six process routes are evaluated to identify the globally optimal transition strategy: the traditional cement process (TCP), TCP with CCS (TCP-CCS), TCP with green hydrogen (TCP-H_2), the novel methane reforming cement processes (NCP), NCP with CCS (NCP-CCS), and NCP with green hydrogen (NCP-H_2). Furthermore, multi-objective optimization via the ε-constraint method generates the Pareto frontier between system cost and 2040 emission caps, and sensitivity analysis demonstrates the robustness of the results and identifies policy thresholds for reference.

A whole-system case study reveals that the cost-optimal decarbonization pathway follows a three-phase technological trajectory (Fig. 1). Phase I (2025‑2034): demand-driven passive emission reductions under the traditional process. Phase II (2034‑2052): TCP-CCS emerges as the dominant bridging technology due to its lower capital requirements. Phase III (post-2052): green hydrogen-based methane reforming cement process (NCP-H_2) locks in as the ultimate net-zero technology, reducing unit clinker discount net costs by approximately 31% (109 CNY/ton) compared to 2025 levels. Facing significant spatial mismatch condition, the model autonomously triggers a spatial reconfiguration (Fig. 2). Energy intensive clinker production utilizing green hydrogen shifts to resource rich western provinces, and the clinker is then transported eastward rather than transmitting green electricity. By incorporating provincial heterogeneity, this embodied energy transport strategy physically bypasses grid infrastructure constraints and even reduces the total



system cost by approximately 4.6%. Furthermore, sensitivity analysis provides a reference for policy thresholds. When the carbon tax annual growth rate exceeds 25 CNY/ton/year and methanol market price



stabilizes above 2,750 CNY/ton, a better balance between deep decarbonization and economic costs is achieved (Fig. 3). These insights transcend traditional technology-only assessments, providing optimal spatio-temporal emission reduction strategies for enterprises and robust pricing policy references for the government to achieve carbon neutrality goals.

Fig. 1 Cost-optimal decarbonization pathway. **Fig. 2** Inter-provincial clinker transport network.

Fig. 3 Sensitivity analysis results: Impact of varying the carbon tax growth rate (a) and byproduct methanol price (b) on cumulative total CO_2 emissions and total discounted net system cost.

References

[1] Charitopoulos, V. M., Fajardy, M., Chyong, C. K., & Reiner, D. M. (2023). The impact of 100% electrification of domestic heat in Great Britain. *iScience*, *26*(11), 108239.

[2] Cavalett, O., Watanabe, M. D. B., Voldsund, M., Roussanaly, S., & Cherubini, F. (2024). Paving the way for sustainable decarbonization of the European cement industry. *Nature Sustainability*, *7*(5), 568–580.

[3] Wang, Y., Yang, M., Charitopoulos, V. M., Zhou, M., & Du, W. (2026). Multi-objective bilevel operational optimization of low-carbon cement industries with integrated energy systems. *AIChE Journal*, *72*(1), e70101.
[4] Li, Z., Sun, L., Zhang, R., & Hanaoka, T. (2024). Decarbonization pathways promote improvements in cement quality and reduce the environmental impact of China's cement industry. *Communications Earth & Environment*, *5*(1), 769.
[5] Obrist, M. D., Kannan, R., Schmidt, T. J., & Kober, T. (2021). Decarbonization pathways of the Swiss cement industry towards net zero emissions. *Journal of Cleaner Production*, *288*, 125413.
[6] Cheng, D., Reiner, D. M., Yang, F., Cui, C., Meng, J., Shan, Y., Liu, Y., Tao, S., & Guan, D. (2023). Projecting future carbon emissions from cement production in developing countries. *Nature Communications*, *14*(1), 8213.
[7] You, K., Li, Y., Yu, Y., & Zhang, L. (2025). Mapping cement stock and flow at the chinese city level. *Sustainable Cities and Society*, *133*, 106872.
[8] Wang, Y., Wang, R., Tanaka, K., Ciais, P., Penuelas, J., Balkanski, Y., Sardans, J., Hauglustaine, D., Liu, W., Xing, X., Li, J., Xu, S., Xiong, Y., Yang, R., Cao, J., Chen, J., Wang, L., Tang, X., & Zhang, R. (2023). Accelerating the energy transition towards photovoltaic and wind in China. *Nature*, *619*(7971), 761–767.

[9] Li, Z., Sun, L., Zhang, R., & Hanaoka, T. (2024). Decarbonization pathways promote improvements in cement quality and reduce the environmental impact of China's cement industry. *Communications Earth & Environment*, *5*(1), 769.
[10] Jeong, Y., & Zhang, Q. (2025). Transition toward a Decarbonized Steel Industry: A Supply Chain Analysis for the United States. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *64*(33), 16263–16280.

Acknowledgments:

This work was supported by the National Key Re-search and Development Program of China (2022YFB3305900) and the Engineering & Physical Sciences Research Council (EPSRC) under grants EP/W003317/1 and EP/V051008/1.

Lab-scale Life Cycle and Cost Analysis of green and conventional extraction methods from leaves and peel by-products

A. Xyderou-Malefaki[1], M. Dimopoulou[2], Antonia Vyrkou [1] and A. Angelis-Dimakis[1]

[1]Department of Physical and Life Sciences, School of Applied Sciences, University of Huddersfield, UK

[2]School of Health and Life Sciences, Teesside University, UK

Corresponding author email: angeliki.xyderoumalefaki@hud.ac.uk

keywords: *Ficus carica; Ultrasound-assisted extraction; Solid-liquid extraction; Lab-scale Life Cycle Assessment.*

Introduction

The valorisation of agro-industrial by-products through sustainable extraction of bioactive compounds is central to circular bioeconomy strategies. Leaves and peels derived from *Ficus carica* processing are rich in phenolic compounds with demonstrated antioxidant and functional properties. Different extraction technologies are usually described as green alternatives. However, their sustainability depends not only on extraction efficiency but also on environmental and economic performance. This study aimed to evaluate the laboratory-scale sustainability of three extraction techniques, Homogenisation-ultrasound assisted extraction (HUAE), Ultrasound water bath extraction (UAE), and conventional Solid-liquid extraction (SLE), for the recovery of phenolic compounds from fig leaf (FLB) and fig peel (FPB) by-products, using total phenolic content (TPC) yield as the functional unit. This approach enabled the evaluation of environmental impacts and economic costs as a function of phenolic yield under different operational conditions.

Materials and methods

A 13-run Box-Behnken experimental design was applied to optimise selected key process parameters (time, temperature, and solvent conditions). Extracts were assessed for TPC yield. Process optimisation was conducted using Response Surface Methodology (RSM). A comparative Life Cycle Assessment (LCA) and Life Cycle Costing (LCC) were performed with a functional unit defined as 1 mg of gallic acid equivalent (GAE) recovered. System boundaries included extraction processing, solvent consumption, electricity demand, and laboratory equipment use.

Results and discussion

Results showed that higher extraction yields did not always correspond to lower environmental burdens per functional unit. SLE was associated with increased cumulative energy demand due to prolonged extraction times, while UAE exhibited elevated electricity consumption associated with extended sonication. HUAE demonstrated reduced environmental impacts and lower cost per mg GAE recovered, primarily due to shorter processing times and improved yield-to-energy ratios. When comparing the different parameters of each extraction, the results vary both in terms of yield, environmental, and cost burden

The combined LCA-LCC analysis revealed that HUAE represents the most promising compromise between extraction efficiency, environmental impact, and economic cost for both leaf and peel matrices. Although certain optimisation conditions maximised TPC, these were not always environmentally or economically optimal. Moderate operational conditions in HUAE reduced energy intensity and cost per mg GAE while maintaining high bioactivity.

Conclusions

This study demonstrates that integrating RSM with LCA and LCC at the lab scale enables informed decision-making by identifying trade-offs between performance and sustainability. The findings support homogenisation-ultrasonication as a scalable green alternative for the valorisation of fig by-products.

Acknowledgements: This study is supported by the University of Huddersfield.

References

1. Xyderou-Malefaki, A., Bolboaca, C., Dimopoulou, M. and Angelis-Dimakis, A., 2025. Phenolic extraction optimisation from fig leaf waste. Food and Bioproducts Processing.

2. Vauchel, P., Colli, C., Pradal, D., Philippot, M., Decossin, S., Dhulster, P. and Dimitrov, K., 2018. Comparative LCA of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from chicory grounds under different operational conditions. *Journal of Cleaner Production*, *196*, pp.1116-1123.

Environmental Performance of Bio-Based and Mineral Hydraulic Oils: Insights from a Cradle-to-Grave Life Cycle Assessment

E. Karoutsos[1], G. Dodos[1,2], P. Manakas[1], A. Vlysidis[1]

[1] School of Chemical Engineering, National Technical University, Iroon Polytechneiou 9, Zografou 157 80, Athens, Greece

[2] ELDON'S S.A. Lubricants, Souliou Str. 20, Nea Halkidona 143 43, Athens, Greece

Corresponding author email: anestisvlysidis@chemeng.ntua.gr

keywords: *Life Cycle Assessment; lubricants; waste oil; renewable feedstocks*

Introduction

Lubricants play a critical role in reducing friction and wear in machinery, but their production and use pose environmental challenges. Currently, about 95% of lubricants are derived from petroleum-based mineral oils (Abdalla et al., 2022). The refining of crude oil for lubricants emits significant greenhouse gases (GHG), and it is estimated that roughly 20% of lubricants used in Europe are lost directly to the environment through leaks, contaminating soil and water (Appiah et al., 2021). Bio-based oils could reduce pollution impact when leaks occur due to faster degradation. However, it is not evident that bio-based lubricants are more environmentally friendly than mineral oils from a life cycle perspective. This study compares the environmental impacts of conventional mineral hydraulic oil and a bio-based (vegetable-derived) hydraulic oil across all life cycle stages. The aim is to identify key impact differences, highlight any advantages of bio-based oils, and examine the role of waste oil management in overall sustainability. By using modern European data, including current end-of-life waste oil treatment scenarios, this research fills a knowledge gap in evaluating lubricants' sustainability under current technologies.

Materials and methods

An LCA following ISO 14040/44 was performed to quantify environmental impacts for both lubricant types from cradle to grave. The functional unit was 1 kg of finished hydraulic oil (including ~0.7% additives) for both the mineral and bio-based cases. Hydraulic oil was chosen as the focus due to its wide use and simple formulation. The system boundaries included all stages of the lubricant life cycle:

Feedstock & Production: Petroleum extraction and refining were included for the mineral base oil, and soybean cultivation and chemical esterification for the bio-based base oil. Additive manufacturing and blending phases were included.

Use Phase: Operation of the oil in service, including estimated losses. Approximately 20% of the lubricant was assumed to be lost to the environment during use (e.g., leaks and evaporation) based on European statistics. These losses were modeled as direct emissions.

End-of-Life: For the mineral oil, multiple disposal pathways currently used in Europe were analyzed. More specifically, we examined: (1) Re-refining (Regeneration) to produce recycled base oil, using the KTI re-refining process; (2) Fuel recovery by distillation to produce fuel oils; (3) Hazardous waste incineration (destruction without energy recovery); (4) Incineration with energy recovery; and (5) a combined European scenario reflecting the EU-average distribution of waste oil treatment (approximately 61% regeneration, 24% fuel recovery, 11% energy recovery, 4% hazardous incineration) (Kamyab et al., 2024).

Results and discussion

The mineral oil (baseline scenario with 50% recycled content and European-average disposal) showed lower environmental impacts than the bio-based oil in most impact categories. The only categories where the bio-based oil showed an advantage were ozone depletion and fossil fuel depletion, owing to its renewable feedstock and possibly fewer halogenated emissions. For both lubricant types, the upstream production stage was the dominant contributor to environmental burdens. For the mineral oil, crude oil extraction and refining processes were identified as major hotspots, generating substantial GHG emissions and other pollutants. For the bio-based oil, crop cultivation and harvesting (particularly soybean farming in the base case) were the largest contributors to impacts, due to fertilizer use, land requirements, and associated emissions. These upstream processes outweighed impacts from the use phase or end-of-life in most categories. The use-phase losses (20% leakage) did contribute to local environmental loading, but quantitatively were less significant than production. The end-of-life stage had relatively smaller contributions in the base scenarios, though differences in disposal route did influence fossil fuel savings or emissions credits. The analysis of disposal scenarios affirmed the environmental benefit of re-refining (regenerating) waste oil into new base oil. The regeneration route yielded the lowest impacts among all single-path end-of-life options for mineral oil, substantially reducing net emissions by displacing the need for virgin oil production. In contrast, direct incineration (especially without energy recovery) was the worst-performing disposal method, as it recovers little value and results in higher overall emissions. The European mixed disposal scenario (61% re-refining, etc.) that was used for the mineral oil base case takes advantage of these benefits; for example, the base case assumed 50% of the mineral oil was from recycled stock, which considerably lowered impacts across all categories. By comparison, the bio-based oil currently lacks a re-refining system in Europe, so it does not enjoy any offset credits at end-of-life. Lastly, the choice of feedstock for the bio-lubricant greatly influences results. While soybean-based oil had the highest impacts, alternative vegetable oils fared differently. A sensitivity analysis revealed that a palm oil–based bio-lubricant would have significantly lower Global Warming Potential (GWP) than soybean-based. In fact, the palm-based oil's GWP was only about 4% higher than the mineral oil's GWP (as opposed to 600% higher for soybean).

Conclusions

Bio-based lubricants are not automatically more sustainable than mineral oils. Under realistic assumptions, mineral oil with re-refined content exhibited better environmental performance in most categories. The high GWP of soybean-based oil indicates that feedstock choice is critical. Waste oil regeneration plays a key role in reducing total impacts. Without it, both oil types suffer increased environmental burdens. Bio-based oil sustainability will depend on improving feedstock selection and developing suitable end-of-life recycling or treatment pathways.

References

Abdalla, N., Fehrenbach, H., Theis, S., & GEIR Groupement Européen de l'Industrie de la Régénération. (2022). Updated LCA for regeneration of waste oil to base oil – Final Report. https://www.geir-rerefining.org/wp-content/uploads/Final-Report-27072022-GEIR-LCA-Update-regeneration-waste-oil-version.pdf?utm_source=chatgpt.com

Appiah, G., Tulashie, S. K., Akpari, E. E. A., Rene, E. R., & Dodoo, D. (2021). Biolubricant production via esterification and transesterification processes: Current updates and perspectives. *Int. Jour. of En. Re.*, *46*(4), 3860–3890. https://doi.org/10.1002/er.7453

Kamyab, B., Beims, R., Chambers, D. W., Bassi, A. S., & Xu, C. (2024). Sustainable production of high-performance bio-based hydraulic fluids from vegetable oils: Recent advances, current challenges, and

future perspectives. *Biomass and Bioenergy*, *183*, 107160. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107160

One Health Safe and Sustainable by Design (1HS2D): Integrating exposome evidence into SSbD for next-generation chemical innovation

D. A. Sarigiannis[1,2,3,4] and S. Karakitsios[1,2]

[1] National Hellenic Research Foundation, Athens, Greece

[2] Aristotle University of Thessaloniki, Department of Chemical Engineering, Thessaloniki, Greece

[3] HERACLES Research Center on the Exposome and Health, Thessaloniki, Greece

[4] University School for Advanced Study (IUSS), Pavia, Italy

Corresponding author email: sarigiannis@eie.gr

Keywords: *One Health; exposome; Safe and Sustainable by Design; chemical innovation; lifecycle exposure*

Introduction

Safe and Sustainable by Design (SSbD) is emerging as a practical framework for steering chemicals and materials toward lower hazard, lower exposure and lower lifecycle burdens, yet current implementation often underrepresents the realities of multi-route, time-resolved and mixture-driven exposures, as well as the tight coupling between human, animal and ecosystem health (Caldeira et al., 2022; Abbate et al., 2024). In parallel, the exposome frames risk as the cumulative interaction between life-course environmental exposures and biological responses, while One Health calls for integrated protection of humans, animals, plants and ecosystems (Wild, 2005; Destoumieux-Garzón et al., 2018; FAO et al., 2022). The aim of this work was to develop One Health Safe and Sustainable by Design (1HS2D) as an operational extension of SSbD that embeds exposure realism and One Health system boundaries into early-stage chemical innovation.

Materials and methods

A structured conceptual synthesis was conducted using the European Commission SSbD framework and methodological guidance, One Health and exposome literature, and recent work on FAIR data governance and stage-gate innovation. Evidence was organized into a decision architecture spanning function-first problem framing, One Health lifecycle scoping, exposure-first testing and prioritization, and integrated safety-sustainability evaluation. To operationalize the approach, minimum evidence packages were specified for four decision gates: design intent, early hazard-exposure screening, use-relevant refinement, and pre-market confidence case. An illustrative packaging plasticizer substitution scenario was used to examine how receptor expansion, biomonitoring-informed exposure storylines and post-market monitoring can alter design choices relative to conventional SSbD workflows (Karakoltzidis et al., 2024; Caldeira et al., 2023).

Results and discussion

1HS2D extends SSbD through four interacting layers (see figure 1).

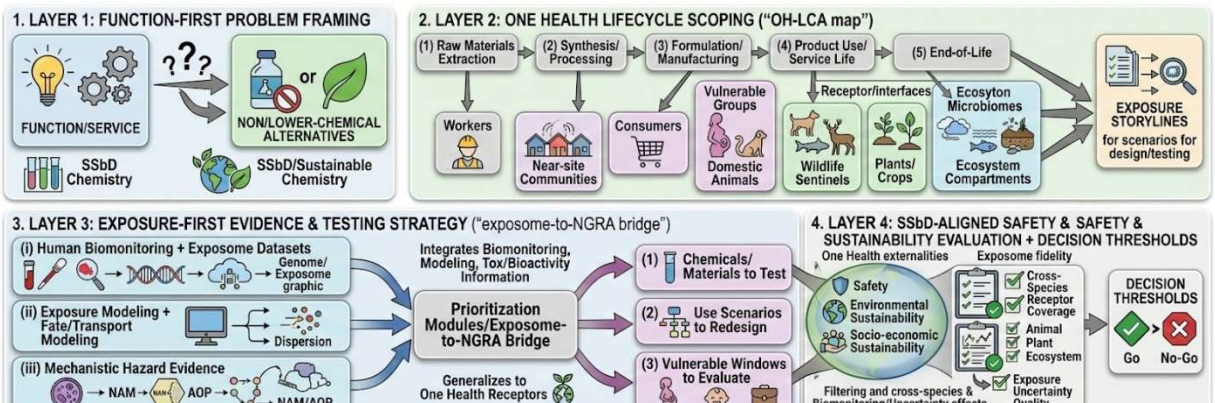


Figure 2. The 1HS2D innovation approach: Integrating health and sustainability across the lifecycle

First, function-first framing asks whether the target service can be delivered with a lower-chemical or non-chemical alternative. Second, a One Health lifecycle map explicitly identifies receptors and interfaces across extraction, synthesis, manufacturing, use and end-of-life, including workers, consumers, vulnerable groups, domestic animals, wildlife sentinels, plants, microbiomes and environmental compartments. Third, an exposure-first evidence strategy integrates human biomonitoring, exposome datasets, fate and transport modelling, and mechanistic evidence, including NAMs and adverse outcome pathway-informed endpoints, to prioritize which materials, uses and vulnerable windows require redesign or targeted testing. Fourth, the SSbD dashboard is extended to evaluate cross-species externalities, uncertainty and lifecycle burden shifting. Applied to packaging plasticizer substitution, the framework shows that decision ranking may change when wastewater microbiomes, scavenging wildlife, domestic animals and sludge-related plant uptake are added to the receptor set. Likewise, mixture-aware biomonitoring baselines make it possible to assess whether substitution is likely to reduce internal dose and biological response signatures under realistic use conditions, rather than merely lowering modelled external exposure. The framework also identifies key implementation needs: interoperable FAIR data infrastructures, cross-species exposure metrics, transparent decision thresholds, and systematic inclusion of mixture exposures, life-course susceptibility and microbiome or ecosystem-function endpoints.

Conclusions

1HS2D provides a pragmatic route to make SSbD more predictive, preventive and policy-relevant by moving exposure realism and One Health scoping upstream of design decisions. Embedding exposure-smart evidence packages and minimal post-market monitoring into stage-gated innovation governance can reduce regrettable substitutions, strengthen the credibility of SSbD claims and support next-generation chemical and materials development.

Acknowledgements: The author gratefully acknowledges financial support from the European Commission under the Horizon Europe Framework Programme (Grant Agreement No. 101157269).

References

Abbate, E., Garmendia Aguirre, A. I., Bracalente, G., Mancini, L., Tosches, D., Rasmussen, K., Bennett, M. J., Rauscher, H., & Sala, S. (2024). *Safe and Sustainable by Design chemicals and materials: Methodological guidance*. Joint Research Centre.

Caldeira, C., Farcal, R., Garmendia, I., Mancini, L., Tosches, D., Antonio, A., Rasmussen, K., Rauscher, H., Riego Sintes, J., & Sala, S. (2022). *Safe and Sustainable by Design chemicals and materials: Framework for the definition of criteria and evaluation procedure for chemicals and materials*. Publications Office of the European Union.

Caldeira, C., Garmendia, A. I., Tosches, D., Mancini, L., Abbate, E., Farcal, R., Lipsa, D., Rasmussen, K., Rauscher, H., & Riego, S. J. (2023). *Safe and Sustainable by Design chemicals and materials: Application of the SSbD framework to case studies*. Publications Office of the European Union.

Destoumieux-Garzón, D., Mavingui, P., Boetsch, G., Boissier, J., Darriet, F., Duboz, P., Fritsch, C., Giraudoux, P., Le Roux, F., Morand, S., Paillard, C., Pontier, D., Sueur, C., & Voituron, Y. (2018). The One Health concept: 10 years old and a long road ahead. *Frontiers in Veterinary Science, 5*, 14.

FAO, UNEP, WHO, & WOAH. (2022). *One Health joint plan of action (2022–2026): Working together for the health of humans, animals, plants and the environment*. FAO.

Karakoltzidis, A., Battistelli, C., Bossa, C., Bouman, E. A., Garmendia Aguirre, I., Iavicoli, I., Zare Jeddi, M., Karakitsios, S., Leso, V., Løfstedt, M., Magagna, B., Sarigiannis, D., Schultes, E., Soeteman-Hernández, L. G., Subramanian, V., & Nymark, P. (2024). The FAIR principles as a key enabler to operationalize Safe and Sustainable by Design approaches. *RSC Sustainability*.

Wild, C. P. (2005). Complementing the genome with an "exposome": The outstanding challenge of environmental exposure measurement in molecular epidemiology. *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention, 14*(8), 1847–1850.

Κλιματική αλλαγή

Wildfires and Their Impacts on Climate Change, Air Quality, and Human Health under Future Scenarios in Southeast Asia and Australia

Chrysanthi Elpida Zervaki[1], Timothy Chaston[2,3,4], Sotiris Vardoulakis[2,3,4], Manolis Grillakis[1,5], Konstantinos Seiradakis[1,5] and Apostolos Voulgarakis[1,5]

[1]School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece

[2]Health Research Institute, University of Canberra, Canberra, ACT, Australia

[3]Centre for Safe Air, Australia

[4]Healthy Environments and Lives (HEAL) National Research Network, Australia

[5]Leverhulme Centre for Wildfires, Environment and Society, Imperial College London, London, UK

Corresponding author email: czervaki1@tuc.gr

keywords: *climate change; burnt area; wildfire emissions; human health; air quality.*

Introduction

Wildfires constitute a major environmental hazard with significant impacts on ecosystems, climate, and air quality. In recent decades, climate change has been associated with increasing wildfire frequency and intensity in many regions worldwide. Estimating burned area and wildfire emissions is therefore essential for understanding the interactions between wildfire activity, climate variability, and environmental impacts. Changing climatic conditions can influence wildfire occurrence by affecting fuel dryness, vegetation characteristics, and ignition probability. At the same time, wildfire emissions can further intensify climate change, while also degrade air quality and pose risks to human health.

Climate change is also contributing to more frequent and intense extreme wildfires and smoke haze events in Southeast Asia and Australia, leading to serious health consequences such as respiratory and cardiovascular diseases. Notable events, such as the 2015 Sumatra wildfires and Australia's 2019/20 Black Summer, resulted in thousands of premature deaths. In Australia, wildfire activity is mainly driven by extreme fuel dryness and lightning ignitions, whereas in Southeast Asia fire dynamics are strongly influenced by peatland fires, land-use change, and human activities linked to high population density.

This research investigates how climate change influences wildfire activity and how wildfire affects air quality, climate, and public health. It focuses on assessing these impacts under future scenarios, using climate attribution modelling to assess climate change's role in extreme wildfires and their health impacts on sensitive populations in Southeast Asia and Australia. To achieve this, the study employs the JULES-INFERNO (Joint UK Land Environment Simulator – INteractive Fire and Emission algoRithm for Natural envirOnments) model to diagnose burned area and CO_2 emissions. INFERNO is a fire module developed to represent wildfire processes within large-scale Earth System Models (ESMs), where simulating fires is challenging due to their highly localized nature (Mangeon et al., 2016). By integrating high-resolution meteorological forcing and both human and natural ignition drivers, the framework enables the assessment of wildfire impacts on air quality under present and future climate pathways (SSPs).

Materials and methods

Burned area and CO_2 emissions are simulated using the INFERNO (INteractive Fire and Emission algoRithm for Natural envirOnments) global fire model implemented within the JULES (Joint UK Land Environment Simulator) land surface modelling framework. The integration of INFERNO enables the simulation of wildfire activity based on meteorological conditions, ignition processes, and vegetation characteristics. The model

estimates fuel flammability using meteorological variables that influence vegetation dryness and fire susceptibility. These include air temperature, precipitation, specific humidity, downwelling shortwave and longwave radiation, air pressure, wind speed, soil moisture, and atmospheric CO_2 concentration. Fire ignition processes are represented through datasets of lightning occurrence and population density, accounting for both natural and anthropogenic ignition sources. Burned area is then diagnosed by combining fuel flammability, ignition probability, and vegetation distribution.

For model validation, simulations for a current 10-year period are performed using high-resolution meteorological data from the MSWX Multi-Source Weather dataset, which provides daily meteorological variables at 0.1° spatial resolution. These data are based on bias-corrected and downscaled products derived from the ERA5 reanalysis dataset. Model outputs are compared with satellite observations from the MODIS Burned Area Product (500m spatial resolution).

Future wildfire activity is examined under three Shared Socioeconomic Pathway (SSP) climate scenarios: SSP1-2.6, SSP2-4.5, and SSP3-7.0. Meteorological projections are obtained from regional climate simulations, including the NARCliM2.0 regional climate projections, which provide climate data at 20 km resolution for the CORDEX domain and 4 km resolution for the NARCliM domain over Australia. Additional simulations for Southeast Asia use the Singapore Third National Climate Change Study (V3) regional climate model dataset, available at spatial resolutions of 8 km for Southeast Asia and 2 km for the Western Maritime Continent. These datasets are used to drive the fire model to estimate burned area and wildfire emissions under future climate conditions.

Results and discussion

Preliminary results focus on the development and implementation of the modelling framework used to simulate wildfire activity and CO_2 emissions.

The combination of high-resolution meteorological variables with ignition sources and vegetation distribution allows the INFERNO global fire model to simulate spatial and temporal patterns of burned area for both present and future periods. Satellite observations from the MODIS Burned Area Product are used to evaluate model performance. Model performance is assessed by comparing simulated burned area with satellite observations from the MODIS Burned Area Product for the evaluation period.

Future simulations driven by regional climate projections allow the investigation of changes in wildfire activity under different climate scenarios. The results are expected to provide important insights into how future climate conditions may affect wildfire frequency, intensity, CO_2 emissions, air quality, climate change, and impacts on human health.

Conclusions

This study presents a modelling framework for estimating burned area and CO_2 emissions using the JULES-INFERNO global land surface model, focusing on regions of Australia and Southeast Asia. The results of this study improve our understanding of wildfires and their impact on air quality and climate. Simulations under different SSP scenarios also provide projections of future wildfire activity under changing climate conditions.

Acknowledgements: This research is conducted as part of the CANBREATHE project (Climate Attribution of Wildfire Smoke Impacts on Priority Population Health in Southeast Asia and Australia). The project is part of the HEAL Network (Healthy Environments and Lives National Research Network) and is funded by the Wellcome Climate Impacts Awards. Our work is also supported by the AXA Research Fund (project “AXA Chair in Wildfires and Climate”, CPO00163217) and of the Leverhulme Trust (grant no. RC-2018- 023) through the Leverhulme Centre for Wildfires, Environment and Society.

References

CANBREATHE project: https://healnetwork.org.au/projects/canbreathe/

Clark, D. B., Mercado, L. M., Sitch, S., Jones, C. D., Gedney, N., Best, M. J., Pryor, M., Rooney, G. G., Essery, R. L. H., Blyth, E., Boucher, O., Harding, R. J., Huntingford, C., and Cox, P. M.: The Joint UK Land Environment Simulator (JULES), model description – Part 2: Carbon fluxes and vegetation dynamics, Geosci. Model Dev., 4, 701–722, 10.5194/gmd-4-701-2011 , 2011.

GloH20: MSWX Multi-Source Weather [data set], https://www.gloh2o.org/mswx/#faq

Mangeon, S., Voulgarakis, A., Gilham, R., Harper, A., Sitch, S., and Folberth, G.: INFERNO: a fire and emissions scheme for the UK Met Office's Unified Model, Geosci. Model Dev., 9, 2685–2700, https://doi.org/10.5194/gmd-9-2685-2016, 2016.

Meteorological Service Singapore: V3 Data Sharing Portal [data set], https://v3-climate-projections-uat.mss-int.sg/

NSW Government: NSW Climate Data Portal (CDP) [data set], https://climatedata.environment.nsw.gov.au/datasets/

Multi-Year Simulations of the Global Atmosphere: The role of Biomass Burning Emissions Datasets

K. Paraskevopoulou [1,2]*, C. Vamvakaki [1,2], S. Myriokefalitakis [3], R. N. Mourgela [1,2], M.P. Petrakis[1], K. Seiradakis [1,2], A. Voulgarakis [1,2]

[1]Laboratory of Atmospheric Environment and Climate Change, School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece

[2]Leverhulme Centre for Wildfires Environment and Society, Imperial College London, London, UK

[3]Institute for Environmental Research and Sustainable Development (IERSD), National Observatory of Athens, Penteli, Greece

Corresponding author email: kparaskevopoulou@tuc.gr

***keywords*: wildfires; aerosols; atmosphere; biomass burning; present-day.**

Introduction

Wildfires are a main driver of atmospheric composition changes as they emit various trace gases and aerosols into the atmosphere, while influencing the Earth's radiative balance, and, consequently, climate. In our study, we employ the TM5-MP Chemical Transport Model (CTM) to conduct multi-year simulations of the global atmosphere and assess the role of wildfire emissions, using five biomass burning (BB) emissions datasets: GFED4.1s, GFASv1.2, FEERv1.0-G1.2, QFEDv2.4r6 and FINNv2.5, to drive simulations. This intercomparison covers the period 2003-2015 and aims to assess the model's ability to simulate atmospheric composition and wildfire-driven spatial and temporal variability of atmospheric tracers and aerosols, while examining the dependence of the results on the BB emissions input dataset. We identify where BB influences are more profound and compare results with satellite observations to investigate where the model captures the role of BB emissions in the atmosphere more accurately.

Materials and methods

For this study, we used TM5-MP global chemistry transport model with relatively coarse resolution at 3×2 degrees, 34 vertical layers from surface to the top of the atmosphere. The model is driven by meteorological fields from ECMWF ERA5 re-analysis with hourly frequency of updates.

We performed six sets of runs over the period 2003-2015 with one year spin-up. The five sets of runs were performed using the selected BB inventories, while we performed a control run in which fire emissions were excluded, to examine the effect of wildfires in the concentrations and fluctuations in atmospheric constituents that we study.

To ensure consistency, the raw emission fluxes from each inventory were preprocessed and re-gridded to a spatial resolution of 0.25×0.25 degrees, and a monthly temporal resolution. To maintain chemical completeness, species required from the model that were not provided in a dataset, were supplemented from BB4CMIP6 dataset.

Results and discussion

For CO, results show agreement in geographical distribution and seasonality across all datasets, although the range of magnitudes varies. Pronounced CO interannual variability (IAV) is captured in BB hotspots in the corresponding fire season, with simulations using FINN showing the lowest IAV of all datasets. Simulated aerosol optical depth (AOD) shows pronounced IAV in Siberia (boreal spring/summer), South America (boreal summer/autumn) and Boreal North America (boreal summer), across all datasets, although, with different magnitudes. The patterns that we detect align with the seasonal burning in each region; when fire emissions are excluded, AOD IAV decreases significantly during the corresponding fire seasons.

Conclusions

Overall, all simulations using the five BB emissions inventories capture the seasonal and spatial patterns of CO and AOD, discrepancies in their magnitudes are evident, while some simulation outputs show higher biases when compared with observations. Our findings emphasize that wildfire emissions are a critical driver of interannual variations in atmospheric composition.

Acknowledgements: The present research was funded through the Hellenic Foundation for Research and Innovation (grant no. 15155) via project REINFORCE (impRovEments in the simulation of aerosol-clImate liNkages in earth system models: From glObal to Regional sCalEs) and the AXA Research Fund (project "AXA Chair in Wildfires and Climate", CPO00163217).

References

Ichoku, C., & Ellison, L. (2014). Global top-down smoke-aerosol emissions estimation using satellite fire radiative power measurements. Atmospheric Chemistry and Physics, 14(13), 6643–6667. https://doi.org/10.5194/acp-14-6643-2014

Kaiser, J. W., Heil, A., Andreae, M. O., Benedetti, A., Chubarova, N., Jones, L., Morcrette, J. J., Razinger, M., Schultz, M. G., Suttie, M., & Van Der Werf, G. R. (2012). Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power. In Biogeosciences (Vol. 9, Number 1, pp. 527–554). https://doi.org/10.5194/bg-9-527-2012

Koster, R. D., Darmenov, A. S., & Da Silva, A. (2015). Technical Report Series on Global Modeling and Data Assimilation, Volume 38 The Quick Fire Emissions Dataset (QFED): Documentation of versions 2.1, 2.2 and 2.4. http://www.sti.nasa.gov

Myriokefalitakis, S., Daskalakis, N., Gkouvousis, A., Hilboll, A., Van Noije, T., Williams, J. E., Le Sager, P., Huijnen, V., Houweling, S., Bergman, T., Rasmus Nüß, J., Vrekoussis, M., Kanakidou, M., & Krol, M. C. (2020). Description and evaluation of a detailed gas-phase chemistry scheme in the TM5-MP global chemistry transport model (r112). Geoscientific Model Development, 13(11), 5507–5548. https://doi.org/10.5194/gmd-13-5507-2020

Van Der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Van Leeuwen, T. T., Chen, Y., Rogers, B. M., Mu, M., Van Marle, M. J. E., Morton, D. C., Collatz, G. J., Yokelson, R. J., & Kasibhatla, P. S. (2017). Global fire emissions estimates during 1997-2016. In Earth System Science Data (Vol. 9, Number 2, pp. 697–720). Copernicus GmbH. https://doi.org/10.5194/essd-9-697-2017

Voulgarakis, A., Marlier, M. E., Faluvegi, G., Shindell, D. T., Tsigaridis, K., & Mangeon, S. (2015). Interannual variability of tropospheric trace gases and aerosols: The role of biomass burning emissions. Journal of Geophysical Research, 120(14), 7157–7173. https://doi.org/10.1002/2014JD022926

Wiedinmyer, C., Kimura, Y., Mcdonald-Buller, E. C., Emmons, L. K., Buchholz, R. R., Tang, W., Seto, K., Joseph, M. B., Barsanti, K. C., Carlton, A. G., & Yokelson, R. (2023). The Fire Inventory from NCAR version 2.5: an updated global fire emissions model for climate and chemistry applications. Geoscientific Model Development, 16(13), 3873–3891. https://doi.org/10.5194/gmd-16-3873-2023

Williams, J. E., Folkert Boersma, K., Le Sager, P., & Verstraeten, W. W. (2017). The high-resolution version of TM5-MP for optimized satellite retrievals: Description and validation. Geoscientific Model Development, 10(2), 721–750. https://doi.org/10.5194/gmd-10-721-2017

Direct Air Capture of Carbon Dioxide (DAC) using Membranes

Konstantinos Papadopoulos[1], Omnya Al–Yafiee[2,3], Dionysios Vroulias[1,4], Theophilos Ioannides[4], George E. Romanos[5], Ludovic F. Dumée[6*], Georgios N. Karanikolos[1,4*]

[1]Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, GR 26504, Greece

[2]Khalifa University, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sas Al Nakhl Campus, Abu Dhabi, United Arab Emirates

[3]Research and Innovation Center on Graphene and Nanomaterials (RIC2D), Khalifa University, Arzanah Precinct, Abu Dhabi, United Arab Emirates

[4]Foundation for Research and Technology-Hellas, Institute of Chemical Engineering Sciences (FORTH/ICE-HT), GR-26504, Patras, Greece

[5]Institute of Nanoscience & Nanotechnology, National Centre for Scientific Research "Demokritos", Athens, GR 15341, Greece

[6]Curtin University, Western Australian School of Mines, Bentley, Western Australia, Australia

Corresponding authors emails: karanikolos@chemeng.upatras.gr, Ludo.Dumee@curtin.edu.au

keywords: *Membrane-based Direct Air Capture (m-DAC); Mixed Matrix Membranes (MMMs); Composite membranes; Facilitated transport membranes; Greenhouse gas mitigation.*

Introduction

Emissions of carbon dioxide (CO_2), as a major greenhouse gas, necessitate urgent mitigation strategies to achieve global low–carbon and net–zero targets. Direct Air Capture (DAC) technologies can capture CO_2 directly from ambient air, typically relying on alkaline and amine solvents or amine functionalized solid adsorbents, both of which are currently energy–intensive due to the need for repeated heating cycles. Membrane–based systems offer a promising alternative. Energy consumption in membrane technologies is reported to be as low as 1.0 MJ kg^{-1} CO_2 when using multi–stage configurations in post–combustion application, while also providing simpler operation and modularity, making membranes attractive for large–scale deployment. However, achieving high CO_2 selectivity (i.e., > 40 for CO_2/N_2) is crucial to ensure efficient CO_2 separation and high–purity output, as separation efficiency typically declines and energy consumption increases with decreasing CO_2 concentration, presenting a key challenge for DAC application. To address this challenge, this work will present results on the fabrication of composite membranes using two different systems: Multi-layer membranes consisting of three distinct layers (support, gutter, and selective layer) based on an amine–rich nanoparticle liquid (NL) separation layer, and mixed matrix membranes (MMMs) with PEBAX as the polymer matrix. The developed membranes are evaluated under realistic air conditions and at different relative humidity levels, examining the transport mechanisms and assessing their potential for DAC applications.

Materials and methods

For the multi-layer composite system, the membranes were fabricated by integrating an amine–rich nanoparticle liquid (NL) as a facilitated transport layer onto a high–permeance polydimethylsiloxane (PDMS) layer supported on a porous substrate. The NL, consisting of zinc–based nanoparticles stabilized by organic ligands bearing amine functionalities, was spread onto the PDMS surface to form an ultrathin, conformal facilitated–transport layer, while the PDMS layer served as the solution–diffusion matrix enabling rapid gas permeation[1]. For the MMMs system, PEBAX® MH1657 block copolymer was used by incorporating functionalized GO as fillers at different concentrations. The PEBAX-based selective layers were put on top of

a Polysoylfone (PSF) support layer. Specifically, four different membrane series were fabricated: a) Neat polymer matrix (neat PEBAX and PEBAX with PSF support layer, PEBAX/PSF), b) PEBAX/PSF doped with different loadings of GO nanofillers, c) PEBAX/PSF doped with different loadings of amine – functionalized GO (NH2 – GO) nanofillers, and d) PEBAX/PSF doped with different loadings of polyethilenimine – functionalized GO (PEI – GO)[2] nanofillers.

Gas separation performance was evaluated using the Wicke–Kallenbach method under controlled temperature and pressure conditions. Mixed–gas experiments were conducted with simulated DAC composition under both dry and humidified (wet) environments. CO_2 permeance and CO_2/N_2 selectivity were determined to evaluate membrane performance under realistic m–DAC operating conditions.

Results and discussion

For the multi-layer composite system, the membranes exhibit enhanced CO_2 separation performance under DAC conditions, reflecting the synergistic contribution of the facilitated transport layer and the solution–diffusion PDMS matrix. Under ultra–dilute CO_2 concentrations, the presence of amine functionalities promotes selective CO_2 transport, resulting in increased CO_2/N_2 selectivity compared to conventional solution–diffusion membranes. CO_2 permeance remains at appreciable levels due to the thin selective nanostructured layer and the high intrinsic permeability of PDMS. Under humid conditions, performance is further improved, as water facilitates reversible CO_2–amine interactions and enhances carrier activity, while under dry conditions the membranes maintain stable yet slightly lower selectivity. Overall, the separation behavior aligns with the expected dual–mechanism transport[1], where facilitated transport enhances selectivity and the polymer matrix sustains efficient gas permeation, indicating promising applicability for m–DAC systems.

In the PEBAX MMMs, measurements conducted under DAC conditions (0.04% v/v CO_2 in N_2) under dry and wet conditions in air (0 – 50% Relative Humidity, RH) were highly encouraging, with the optimal membrane which was the 0.3%wt NH_2 – GO – PEBAX/PSF in 50% RH, exhibiting CO_2 permeance > 1200 Barrer and CO_2/N_2 real selectivity > 100[1].

Conclusions

Overall, the developed membranes demonstrated promising performance for DAC application, showing high CO_2 permeance and CO_2/N_2 selectivity under both dry and humid conditions.

Acknowledgements: Financial support by the "Andreas Mentzelopoulos Foundation" is greatly acknowledged. We also appreciate the support by Agthia group PJSC through the project # 83529.

References

(1) Chen, M.; Wang, J.; Yin, C.; Li, Z.; Wang, J.; Zhang, Y.; Wang, Y. Amine-Rich Nanoparticle Liquids Enabling Efficient and Durable CO2 Membrane Separation. *Small* **2025**, *07996*, 1–9. https://doi.org/10.1002/smll.202507996.

(2) Al-yafiee, O.; Kumari, P.; Castel, C.; Low, Z.; Wang, L.; Pan, Y.; Papadopoulos, K.; Vroulias, D.; Ioannides, T.; Romanos, G. E.; Favre, E.; Karanikolos, G.; Dum, L. F. Graphene-Doped Membranes for Direct Air Capture (m-DAC) of CO2. *Carbon Capture Sci. Technol.* **2025**, *17* (November). https://doi.org/10.1016/j.ccst.2025.100541.

High-Pressure CO_2 Adsorption and Mineralogical Evaluation of Sandstones from the Mesohellenic Trough (Greece) for Geological Carbon Storage

A. Labropoulos[1,*], S. Bellas[1,*], C. Drosou[1,2], A. Sideridis[3], P. Koutsovitis[3], E. Stamatakis[1,4], N. Kostoglou[1], D. Gournis[1,2], I.V. Yentekakis[1,2]

[1] Institute of GeoEnergy, Foundation of Technology and Research - Hellas, 73100 Chania, Greece

[2]School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete, 73100 Chania, Greece

[3]Department of Geology, University of Patras, 26504 Patras, Greece

[4]Institute of Nuclear & Radiological Sciences and Technology, Energy & Safety, National Centre for Scientific Research "Demokritos", 15341 Athens, Greece

**Corresponding authors emails:* alabropoulos@ig.forth.gr; spyrosbellas@ig.forth.gr

keywords: *CO_2 capture and storage; sandstone; adsorption; geological sequestration; Mesohellenic Trough*

Introduction

Carbon capture and storage (CCS) is considered one of the most promising strategies for mitigating anthropogenic CO_2 emissions and enabling a transition toward low-carbon energy systems. Well confined saline aquifers within porous geological formations of clastic rocks and lithology such as sandstones are particularly attractive candidates as reservoirs for long-term CO_2 storage. This is mainly due to their favorable porosity, permeability, mineralogical composition, thickness and widespread distribution as exemplified by the Utsira Formation at the Sleipner Project in Norway [1]. The Mesohellenic Trough (MHT) represents a large sedimentary molassic basin located at the northern central Greece. Deposition of various geological formations commenced in Late Eocene and lasted up to the Early Miocene age. Since the sandstones are the dominant facies of the MHT formations and they are potentially suitable for CO_2 sequestration applications, we explore their validity in this geologic regime. Previous studies have shown that sandstones from this region contain mineral phases capable of interacting with injected CO_2, potentially leading to mineral trapping mechanisms and long-term storage stability [2,3]. The present study investigates the CO_2 adsorption behavior and structural evolution of a representative sandstone sample from the Pentalofos clastic formation of the southeastern MHT under high-pressure CO_2 and temperature exposure conditions, simulating subsurface storage environments of a potential injection well.

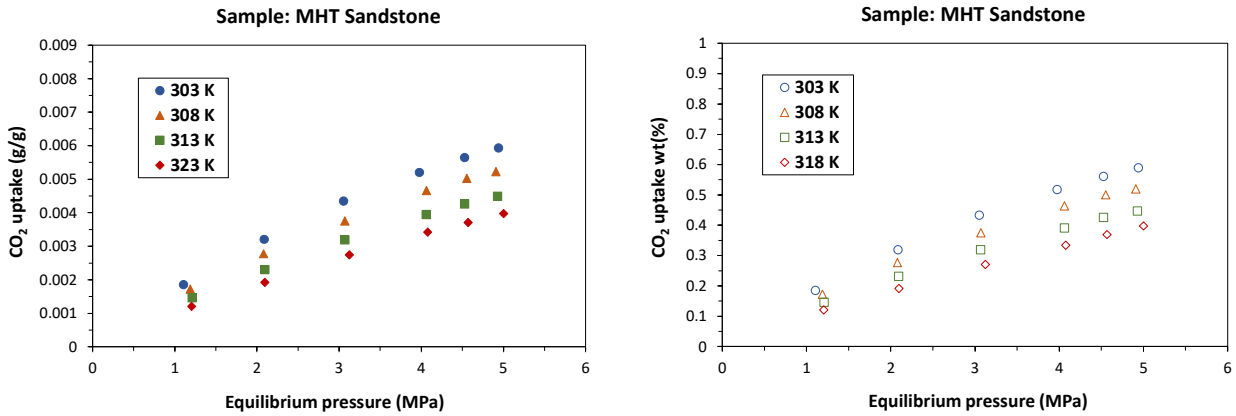
Materials and methods

The sandstone sample was crushed into small fragments and subjected to high-pressure CO_2 adsorption measurements using a customized manometric gas sorption system consisting of a high-pressure autoclave, gas burette, control unit and relevant data acquisition software. Adsorption experiments were performed at temperatures of 303, 308, 313 and 318 K and pressures ranging from 1 to 5 MPa. To evaluate the effect of CO_2 exposure on the rock matrix, the sandstone sample was characterized before and after the adsorption experiments using X-ray diffraction (XRD) for mineralogical analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for identifying chemical and structural changes and N_2 adsorption/desorption at 77 K to determine specific surface area and pore structure.

Results and discussion

The investigated MHT-derived sandstone sample exhibited measurable CO_2 adsorption capacity under high-pressure conditions, with a maximum uptake of approximately 5.93 mg/g (0.59 wt.%) at 303 K and 5 MPa.

The obtained CO_2 adsorption isotherms are depicted in Figure 1. The gas adsorption capacity decreased with increasing temperature, indicating that physisorption mechanisms dominate the interaction between CO_2 molecules and the sandstone surface. Preliminary mineralogical characterization revealed that the sandstone is mainly composed of quartz, feldspars, and calcite, typical of sandstones belonging to the Pentalofos Formation of the MHT basin. The porous structure of the rock provides adsorption sites and pathways for CO_2 migration and retention. Comparative characterization of the samples before and after high-pressure exposure aims to identify potential structural or mineralogical alterations induced by CO_2 interaction, including possible changes in pore structure, mineral phases or surface chemistry. These analyses provide valuable insights into the stability of sandstone reservoirs under repeated CO_2 injection conditions.



(a) (b)

Figure 1. *CO_2 adsorption isotherms at 303, 308, 313 and 318 K for the MHT-derived sandstone sample. The CO_2 adsorption uptake is expressed as (a) g adsorbed CO_2/g dried sample and (b) wt.% CO_2*

Conclusions

This study evaluates the CO_2 adsorption performance and structural stability of MHT sandstone under simulated geological storage conditions. The results indicate that the investigated sandstone exhibits measurable CO_2 adsorption capacity and structural features favorable for CO_2 retention. The combined adsorption and characterization analyses contribute to assessing the suitability of sandstone formations in the Southeast Mesohellenic Trough as potential geological reservoirs for CO_2 sequestration in Greece.

Acknowledgements: The authors acknowledge co-financing by the European Research Executive Agency (REA) under grant agreement No. 101079246 (“TWINN2SET” project).

References

[1] P. Zweigel, R. Arts, A.E. Lothe, E.B. Lindeberg, Reservoir geology of the Utsira Formation at the first industrial-scale underground CO_2 storage site (Sleipner area, North Sea), BAINES, S. J. & WORDEN, R. H. (eds) 2004. Geological Storage of Carbon Dioxide. Geological Society, London, Special Publications, 233, 165-180

[2] M.A. Christopoulou, P. Koutsovitis, N. Kostoglou, C. Paraskevopoulou, A. Sideridis, P. Petrounias, A. Rogkala, S. Stock, N. Koukouzas, Evaluation of the CO_2 Storage Capacity in Sandstone Formations from the Southeast Mesohellenic trough (Greece), Energies 15 (2022) 3491, https://doi.org/10.3390/en15103491

[3] N. Koukouzas, Z. Kypritidou, G. Purser, C.A. Rochelle, C. Vasilatos, Geochemical modelling for the assessment of the CO_2 storage potential in the Mesohellenic Trough, NW Greece, Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. XLVIII, (2016)

Βιομηχανική και περιβαλλοντική οικονομία

Μελέτη και σχεδιασμός συστήματος δέσμευσης και καθαρισμού CO_2 από τσιμεντοβιομηχανία για χρήση ως πρόσθετο τροφίμων

Μ. Σωλήνη, Θ. Δαμαρτζής*

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: damartzis@cheng.auth.gr

Λέξεις κλειδιά: *δέσμευση CO_2; τσιμεντοβιομηχανία, πρόσθετο τροφίμων; σχεδιασμός διεργασιών; κυκλική οικονομία*

Η τσιμεντοβιομηχανία συγκαταλέγεται στους πλέον ενεργοβόρους και ανθρακικά εντατικούς βιομηχανικούς κλάδους, με σημαντικές εκπομπές CO_2 που προέρχονται τόσο από την καύση καυσίμων όσο και από την ίδια την αντίδραση ασβεστοποίησης. Η παρούσα εργασία εξετάζει τη δυνατότητα αξιοποίησης του απαερίου μονάδας παραγωγής τσιμέντου για την ανάκτηση και αναβάθμιση του CO_2 σε ποιότητα κατάλληλη για χρήση ως πρόσθετο τροφίμων (E290), προωθώντας τις αρχές της κυκλικής οικονομίας και της βιομηχανικής συμβίωσης.

Αντικείμενο της μελέτης αποτελεί ο ολοκληρωμένος σχεδιασμός συστήματος δέσμευσης, καθαρισμού και υγροποίησης CO_2, λαμβάνοντας ως βάση τυπική σύσταση απαερίου τσιμεντοβιομηχανίας (CO_2, N_2, O_2, H_2O, NO_x, SO_x, σωματίδια). Εξετάζεται αρχικά η προεπεξεργασία του ρεύματος (απομάκρυνση σωματιδίων και όξινων ρύπων), ενώ η δέσμευση CO_2 πραγματοποιείται μέσω χημικής απορρόφησης με υδατικό διάλυμα αμινών. Ακολουθεί στάδιο αναγέννησης διαλύτη, πολυσταδιακή συμπίεση, αφύγρανση και τέλος κρυογενικός καθαρισμός, ώστε να επιτευχθούν οι αυστηρές προδιαγραφές καθαρότητας για τρόφιμα (>99,9% κ.ο. CO_2, ίχνη NO_x/SO_x και υγρασίας).

Η διεργασία προσομοιώνεται με ανάπτυξη αναλυτικών ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, καθώς και θερμοδυναμική μοντελοποίηση των φάσεων. Πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση ως προς τη συγκέντρωση CO_2 στο απαέριο, την κατανάλωση ατμού στην αναγέννηση και την ειδική κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για συμπίεση και ψύξη. Επιπλέον, αξιολογείται η δυνατότητα ενεργειακής ολοκλήρωσης με αξιοποίηση απορριπτόμενης θερμότητας από τον κλίβανο της μονάδας.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η παραγωγή CO_2 ποιότητας τροφίμων από απαέρια τσιμεντοβιομηχανίας είναι τεχνικά εφικτή, με σημαντική μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος της εγκατάστασης και δυνατότητα δημιουργίας πρόσθετου εσόδου. Η μελέτη αναδεικνύει τις κρίσιμες παραμέτρους σχεδιασμού και τα ενεργειακά «σημεία συμφόρησης» της διεργασίας, παρέχοντας ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο για τη βέλτιστη ενσωμάτωση τεχνολογιών δέσμευσης και αξιοποίησης CO_2 (CCU) στον κλάδο της τσιμεντοβιομηχανίας.

Η προτεινόμενη προσέγγιση συμβάλλει στη μετάβαση της βιομηχανίας τσιμέντου προς πιο βιώσιμα πρότυπα παραγωγής, συνδυάζοντας περιβαλλοντική συμμόρφωση και παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας.

Αναφορές

Abbas Z., Mezher T., Abu-Zahra M., 2013. CO_2 purification Part Ⅰ: Purification requirement review and the selection of impurities deep removal technologies. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 16, 324-334.

Monteiro J., Roussanaly S., 2022. CCUS scenarios for the cement industry: Is CO_2 utilization feasible? *J. CO_2 Util.*, 61, 102015.

Turakulov Z., Kamolov, A., Eshbobaev, J., Turakulov, A., Norkobilov, A., Boboyorov, R., 2023. Modeling and Simulation of Chemical Absorption Methods for CO_2 Separation from Cement Plant Flue Gases. *Eng. Proc.,*56(1), 142.

Digital Capabilities and the Mediating Roles of Digital Marketing, R&D, and GVC Participation in Greek Startups

I. Giotopoulos[1], D. Stamopoulos[2], P. Dimas[2], and A. Tsakanikas[2]

[1]School of Economics and Technology, Department of Economics, University of Peloponnese, Tripoli, Greece

[2]Laboratory of Industrial and Energy Economics, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

Corresponding author email: dstamopoulos@mail.ntua.gr

keywords: Digital capabilities; Startup growth; Digital marketing; GVCs; SEM.

Introduction

Digitalization has deeply reshaped the competitive landscape faced by firms everywhere. Particularly for startups, which typically operate with limited tangible resources, but at the same time exhibit a high degree of flexibility and adaptability, digital technologies such as cloud computing, data analytics, artificial intelligence, and digital platforms have lowered entry barriers, enabled rapid scaling, and facilitated access to global markets. Essentially, digitalization offers them opportunities to compensate for their resource constraints and then compete in volatile and uncertain environments.

Despite the prevalent understanding that digitalization is central to startup success, empirical evidence on how digital capabilities (DCs) translate into tangible firm performance and growth remains mixed; several studies document positive effects of digital technologies on firm performance (Boeker et al., 2021), but others have reported weak (or even diminishing) returns (Usai et al., 2021). The relationship between DCs and growth outcomes is likely quite complex and may depend on the organizational mechanisms through which digitalization is deployed, as well as on the level and intensity of digital capability development. Recent research increasingly emphasizes that digital technologies rarely generate value in isolation; on the contrary, their performance effects depend on how they are embedded in firms' organizational processes, business models, and external relationships. Acquiring and successfully integrating a portfolio of digital technologies does not automatically guarantee superior performance outcomes. This is especially true for startups, which typically face severe managerial and organizational constraints.

In response to these issues, this study investigated the direct and indirect effects of DCs on startup growth. Drawing on survey data from 80 Greek startups collected in 2025 and employing structural equation modeling (SEM), the paper examines whether and how digital capabilities affect growth through three key mediating mechanisms: digital marketing, in-house research and development (R&D) activity, and participation in global value chains (GVCs).

Materials and methods

Our conceptual framework necessitates the development of a model with multiple variables and paths, which will enable us to explore the various effects (both direct and indirect) of digital capabilities on the growth of startups, as well as the existence of mediating effects and non-linearities. To this end, we elect to use partial least squares structural equation modelling (PLS-SEM) (Hair et al., 2011). This study draws on an original dataset collected through a field survey conducted by LIEE-NTUA from 12/2024 to 7/2025, using the "Elevate Greece" registry as its sampling pool. The survey targeted very young Greek startups operating in high-tech and knowledge-intensive sectors. Data were collected throughout the duration of the survey,

using a structured questionnaire that targeted mainly the founders, co-founders, and CEOs. Out of approximately 789 active firms listed in late 2024, 80 firms participated, yielding a response rate of 10.1%.

Results and discussion

We separate the results into three distinct stages. Firstly, we evaluate the outer (measurement) model where we detected no collinearity issues. There were strong, significant loadings of the indicators to their latent variables. Then, we proceed to the inner (structural) model, which includes the relationships (paths) and predictive power amongst the variables in the model. There we found a sizeable and significant model fit (R^2=0.558, $p < 0.1\%$) on the dependent constructs, as well as a multitude of strong effects (Figure 1). The strongest direct effects, in descending order, are observed between training and DCs ($\beta = 0.709, p < 0.1\%$), followed by GVC participation and growth ($\beta = 0.419, p < 0.1\%$), and by DM on growth ($\beta = 0.369, p < 0.1\%$). Our control variable positively significantly affects growth ($\beta = 0.572,\ p < 0.1\%$). A more interesting finding is that DC affects growth indirectly in a significant manner through DM, which fully mediates their relationship. Specifically, the indirect effect of DC on growth through DM ($\hat{\beta} = 0.116, p < 5\%$) is stronger than the direct effect of DC to growth ($\hat{\beta} = -0.022$), which is not significant.

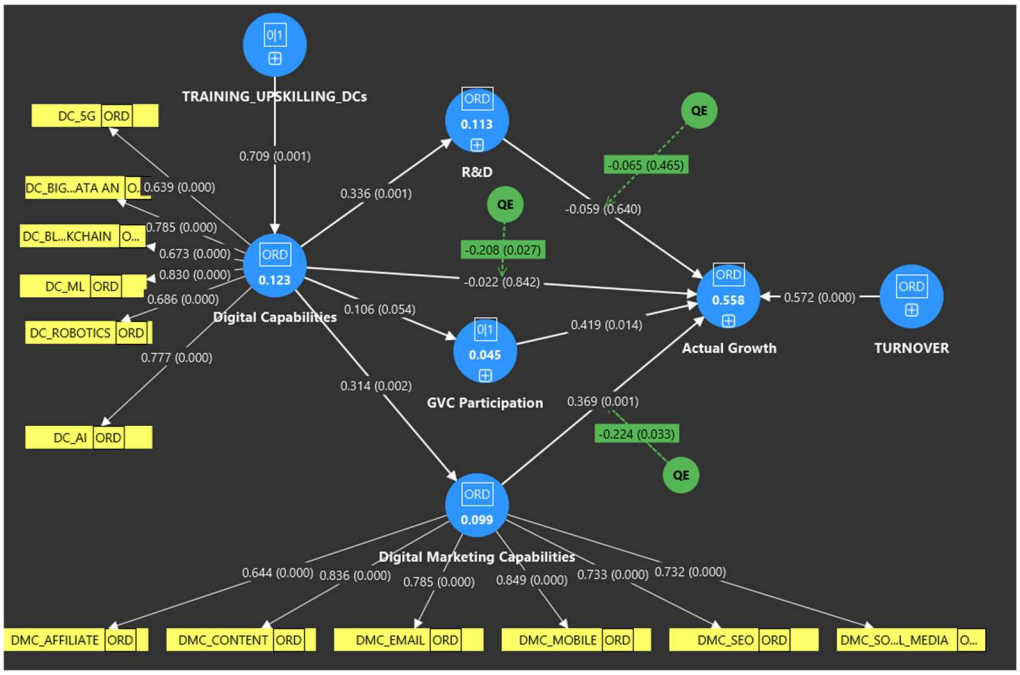


Figure 1. Results of the measurement and structural model.

Conclusions

The empirical findings support that DCs do not exert a direct and linear effect on the growth of startups. Instead, the relationship is characterized by a significant inverted U-shaped pattern, indicating that while digitalization is initially beneficial, excessive deployment leads to diminishing returns as coordination costs and organizational complexity escalate. Furthermore, this study identifies digital marketing as the primary strategic channel through which digital capabilities are transformed into tangible employment growth, effectively mediating the relationship. Finally, training and upskilling were identified as horizontal catalysts, showing a strong direct effect on the development of digital capabilities and subsequent indirect effects on marketing and innovation activities.

Acknowledgements: This paper is part of the project “INNOSTARTER”, funded by the Hellenic Foundation for Research and Innovation (HFRI/ΕΛΙΔΕΚ) (Project id: HFRI-03218).

References

Boeker, W., Howard, M. D., Basu, S., & Sahaym, A. (2021). Interpersonal relationships, digital technologies, and innovation in entrepreneurial ventures. Journal of Business Research, 125, 495-507.

Hair, J. F., Ringle, C. M., & Sarstedt, M. (2011). PLS-SEM: Indeed a Silver Bullet. Journal of Marketing Theory and Practice, 19(2), 139–152. https://doi.org/10.2753/MTP1069-6679190202.

Usai, A., Fiano, F., Petruzzelli, A. M., Paoloni, P., Briamonte, M. F., & Orlando, B. (2021). Unveiling the impact of the adoption of digital technologies on firms' innovation performance. Journal of business research, 133, 327-336.

The role of SSbD as an innovation accelerator for the Greek industry. Challenges and opportunities

A. Gypakis[1,2], D. A. Sarigiannis[2,3,4,5]

[1] General Secretariat for Research and Innovation, Hellenic Ministry of Development, Athens, Greece

[2] School of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Greece

[3] National Hellenic Research Foundation, Athens, Greece

[4] School of Public Health, Yale University, New Haven, CT, USA

[5] Center for Complex Risk and Data Analysis, University School of Advanced Studies IUSS, Italy

Corresponding author email: agypa@gsri.gov.gr

Keywords: Safe and Sustainable by Design (SSbD); Greek industry; sustainable innovation; circular economy; industrial competitiveness

Introduction

The transition toward safer and more sustainable industrial systems has become a central objective of the European innovation agenda, particularly through the European Green Deal, the Chemicals Strategy for Sustainability, and the emerging European framework for Safe and Sustainable by Design (SSbD) (European Commission, 2019, 2020, 2022). SSbD aims to integrate safety, environmental sustainability, and circularity considerations into the design phase of chemicals, materials, and products. By embedding these principles from the earliest stages of research and development, SSbD can act as a strong innovation accelerator for industrial ecosystems. For the Greek industry, adopting this framework can support the development of innovative and environmentally responsible products while improving compliance with evolving European regulatory requirements. This paper explores the role of SSbD as a driver of innovation for the Greek industrial sector, which includes chemicals, construction materials, pharmaceuticals, cosmetics, packaging, and emerging bio-based industries.

Materials and methods

The paper adopts a qualitative analytical approach, examining how SSbD principles can be applied across key segments of Greek industry. The analysis focuses on innovation potential in safer materials, safer chemical alternatives, circular production systems, and environmentally responsible products, while also identifying the technical, organizational, and regulatory conditions that shape industrial uptake.

Results and discussion

The adoption of SSbD principles can significantly enhance the innovation capacity of Greek companies. By integrating safety and sustainability early in product development, firms can design materials and processes that meet future regulatory expectations, reduce environmental impacts, and improve product performance. This is particularly relevant for sectors such as chemicals, pharmaceuticals, cosmetics, packaging, and construction materials, which play an important role in the Greek industrial ecosystem. Another important opportunity is improved access to European markets and funding mechanisms. Companies that incorporate SSbD principles are better positioned to meet the sustainability criteria increasingly required in European legislation, public procurement processes, and research funding programmes. As a result, SSbD can function as a strategic tool for strengthening the international competitiveness of Greek enterprises.

However, the implementation of SSbD also presents several challenges. Many Greek companies—especially small and medium-sized enterprises—face limited access to technical expertise, early-stage safety and sustainability data, and assessment tools. The cost and complexity of implementing lifecycle-based assessments, such as environmental and toxicological analyses, may represent a barrier during the early stages of adoption. Furthermore, regulatory uncertainty and the need for digital tools to support assessment methodologies represent barriers to wider adoption. There is also a need for greater awareness within industry regarding the long-term benefits of SSbD, including regulatory readiness and risk reduction.

Conclusions

The systematic integration of SSbD principles can support the transformation of Greek industry toward more sustainable and resilient innovation pathways. Addressing existing barriers will require stronger collaboration between industry, universities, research institutes, and policymakers in Greece. Investments in research infrastructure, data availability, training, and innovation support mechanisms will be critical to enabling Greek companies to successfully adopt SSbD principles and leverage them as strategic tools for strengthening industrial competitiveness while contributing to the broader goals of sustainable development and the circular economy transition in Europe.

References

European Commission. (2019). *Communication from the Commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: The European Green Deal* (COM/2019/640 final).

European Commission. (2020). *Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: Chemicals Strategy for Sustainability: Towards a Toxic-Free Environment* (COM/2020/667 final).

European Commission. (2022). *Commission Recommendation (EU) 2022/2510 of 8 December 2022 establishing a European assessment framework for 'safe and sustainable by design' chemicals and materials*. Official Journal of the European Union, L 325, 179-205.

Firms' participation in Global Value Chains and export performance: A large-scale survey in Greek manufacturing

A. Protogerou[1], P. Panagiotopoulos[1] and P. Dimas[1]

[1]Laboratory of Industrial and Energy Economics, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece

Corresponding author email: panag.panag82@gmail.com

keywords: global value chains; business strategy; export performance; large-scale survey

Introduction

Over the last two decades, the rise of global value chains (GVCs) has significantly altered how international trade is perceived and studied by various streams of literature. The impact of firms' GVC participation on their international competitiveness (measured by export performance) has started to been investigated during the last decade but the relevant macro- and micro-level empirical works remain limited (e.g., Castellani & Fassio, 2019; Dimas et al., 2025). The existing studies indicate that GVC participation enhances export performance by fostering product and market diversification, improving quality, and increasing efficiency (Wang et al., 2021). Relational ties with foreign buyers and strategic positioning within the value chain further strengthen export outcomes (Castellani & Fassio, 2019a; Chowdhury et al., 2024). Against this backdrop, this paper examines the effect of firms' GVC participation on export intensity. It focuses on the strategic and relational dimensions of this participation: a) strategic motivations such as the acquisition of specialized knowledge, innovation capabilities improvement, and access to new markets and distribution networks, and b) relationships with foreign firms that include innovation collaborations (e.g. product and process co-development, joint R&D activities) and collaborations for supply chain coordination. Moreover, the analysis incorporates the corresponding relationship types with domestic firms as explanatory variables so as to provide an integrated picture of how firms position themselves within both global and national innovation systems.

Methodology

The data used in the quantitative analysis originate in a survey in 161 Greek manufacturing firms carried out in the first six months of 2025. The survey population was drawn from the ICAP Data.Prisma database. We exclusively targeted manufacturing firms, as they are more likely to participate in GVCs (Antràs, 2020). To ensure comprehensive coverage, we included all manufacturing industries. The survey provides novel firm-level evidence addressing a clear empirical gap in the existing research on GVCs, which is largely dominated by trade statistics and lacks micro-level perspectives. Tobit regression models were used to analyze the collected data. Control variables include firm size and age, sectoral taxonomy according to technological intensity, and whether firm belongs to a multinational business group.

Results and discussion

Model 1 shows that firms pursuing access to international markets and distribution networks exhibit higher exports intensity. This is a quite expected finding as firms that search for new markets abroad probably increase their share of exports in the market mix that they serve. On the other hand, the objectives of access to specialized knowledge and production inputs as well as innovation capacity development and product quality advancement do not seem to have impact on exports, at least not directly. While these objectives can strengthen firms' competitiveness over time by improving technology, efficiency, or reputation, their impact on exports may be indirect and often delayed. Model 2 indicates that the most critical factor for export performance is cooperation for supply chain integration, whereas innovation collaborations that do not affect export intensity, again at least not in a direct way. It seems reasonable that

firms with high export activity need to assure efficient and seamless production and distribution processes through their coordination with their foreign customers and trade partners. Moreover, the development of effective transactions with their suppliers may also be very important for serving their foreign customers on time (Abdallah et al., 2021).

Table 1. GVC participation objectives, relationships with foreign and domestic partners, and exports intensity

	[Ln (exports as % of turnover)]	
Variable	Model 1	Model 2
Control Variables		
Size [Ln (no. of employees)]	0.104	0.037
Sector_HMHT	0.394	0.313
Sector_MLT	0.585**	0.647***
Multinational Business Group	0.504*	0.364
Age (Ln)	0.026	0.093
Objectives of GVC participation		
Advanced production & Knowledge inputs	-0.118	
Innovation capacity & Product quality	-0.220	
Access to markets / distribution networks	1.162***	
Relationships with foreign partners		
Innovation Collaborations		0.057
Integration of supply chain activities		0.552**
Relationships with domestic partners		
Innovation Collaborations		-0.087
Integration of supply chain activities		-0.177
No. of Observations	151	151
Log likelihood	-236.85	-240.64
LR(χ^2)	27.31***	19.72**
Pseudo R^2	0.0545	0.0394

Notes: Three, two, and one asterisk correspond to $p < 0.01$, $p < 0.05$, and $p < 0.10$, respectively.

Conclusions

Market-oriented objectives and collaboration with foreign partners for the integration of supply chain activities are the determining strategic and relational factors for enhancing directly export performance. Objectives focusing on acquiring advanced production/knowledge inputs, and upgrading innovation capacity and product quality, do not seem to have a direct effect on exports, and their indirect and long-term impact should be investigated in future studies. The same applies to innovation collaborations. The paper contributes to the understanding of the mechanisms linking GVC participation to competitive performance.

Funding/Acknowledgements: This study was carried out within the framework of the National Recovery and Resilience Plan Greece 2.0, funded by the European Union – NextGenerationEU (Implementation body: HFRI - Project Number: HFRI-016667).

References

Abdallah, A. B., Alfar, N. A., & Alhyari, S. (2021). The effect of supply chain quality management on supply chain performance: the indirect roles of supply chain agility and innovation. *International Journal of Physical Distribution & Logistics Management*, 51(7), 785–812.

Antràs, P. (2020). Conceptual Aspects of Global Value Chains. *World Bank Economic Review*, 34(3), 551–574.

Castellani, D., & Fassio, C. (2019a). From new imported inputs to new exported products. Firm-level evidence from Sweden. *Research Policy*, 48(1), 322–338.

Chowdhury, M. U., Sui, S., Morgan, H. M., & Li, D. (2024). Linking Developing Country Firms' Relational Capital to Their Export Performance in Global Value Chains: The Moderating Role of Technological Turbulence. *Journal of Comparative International Management*, 27(1), 31–42.

Dimas, P., Stamopoulos, D., Tsakanikas, A., & Caloghirou, Y. (2025). Intangible inputs, trade-in-knowledge, and manufacturing innovation in global value chains. *Science and Public Policy*, *52*(6), 910-926.

Wang, W., Thangavelu, S., & Lin, F. (2021). Global value chains, firms, and wage inequality: Evidence from China. *China Economic Review*, *66*, 101585.

Η σύνδεση των πολιτικών έρευνας, τεχνολογικής ανάπτυξης και καινοτομίας (ΕΤΑΚ) με τη βιομηχανική πολιτική και ο αιτούμενος παραγωγικός μετασχηματισμός της Ελλάδας

Π. Δήμας[1] και Α. Τσακανίκας[1]

[1]Εργαστήριο Βιομηχανικής και Ενεργειακής Οικονομίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

Corresponding author email: petrdimas@chemeng.ntua.gr

Λέξεις κλειδιά: *Βιομηχανική Πολιτική; Πολιτική ΕΤΑΚ; Ελλάδα; ΕΕ; Ανταγωνιστικότητα.*

Εισαγωγή

Η βιομηχανική πολιτική έχει επανέλθει δυναμικά στο προσκήνιο της διεθνούς επικαιρότητας ως απάντηση στις διαδοχικές κρίσεις της τελευταίας δεκαπενταετίας. Στο νέο αυτό πλαίσιο, ο ρόλος των πολιτικών Έρευνας, Τεχνολογικής Ανάπτυξης και Καινοτομίας (ΕΤΑΚ) αναδεικνύεται σε καθοριστικό μοχλό για την επίτευξη της *«δίδυμης»* (πράσινης και ψηφιακής) μετάβασης και την ενίσχυση της στρατηγικής αυτονομίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ). Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να αναδείξει τη σύνδεση των πολιτικών ΕΤΑΚ με τη βιομηχανική πολιτική στην Ελλάδα και να αξιολογήσει κατά πόσο αυτές υπηρετούν τον στόχο του παραγωγικού μετασχηματισμού της χώρας.

Μεθοδολογία

Η μελέτη βασίζεται σε μια συστηματική επισκόπηση και ανάλυση του ραγδαίως μεταβαλλόμενου τοπίου της βιομηχανικής πολιτικής στην ΕΕ, με έμφαση στις εκθέσεις Letta και Draghi, καθώς και στην Πυξίδα Ανταγωνιστικότητας (2025-2029). Παράλληλα, εξετάζονται τα εθνικά στρατηγικά κείμενα, όπως η Εθνική Στρατηγική για τη Βιομηχανία (ΕΣΒ) και η Εθνική Στρατηγική Έξυπνης Εξειδίκευσης (ΕΣΕΕ) 2021-2027, καθώς και οι κύριοι χρηματοδοτικοί μηχανισμοί υλοποίησης (Ταμείο Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας – ΤΑΑ, Εταιρικό Σύμφωνο για Πλαίσιο Ανάπτυξης – ΕΣΠΑ, Αναπτυξιακός Νόμος).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η ανάλυση αποκαλύπτει μια *«στρατηγική διφωνία»* μεταξύ των δύο βασικών εθνικών στρατηγικών. Παρά τη χρονική σύμπτωση της θέσπισής τους, η ΕΣΒ και η ΕΣΕΕ αναπτύχθηκαν εντός *«στεγανών»* (policymaking in silos), αγνοώντας τις μεταξύ τους συνέργειες. Παρατηρείται σημαντική απόκλιση στη στοχοθεσία: η ΕΣΕΕ εστιάζει σε δείκτες εισροών και εκροών καινοτομίας (δαπάνες έρευνας και ανάπτυξης, πατέντες), ενώ η ΕΣΒ επικεντρώνεται σε μακροοικονομικά μεγέθη (ΑΕΠ μεταποίησης, εξαγωγές). Επιπλέον, οι *«έξυπνες εξειδικεύσεις»* της ΕΣΕΕ συχνά δεν βρίσκουν αντίστοιχο *«βιομηχανικό υποδοχέα»* στις προτεραιότητες της ΕΣΒ.

Παράλληλα, η ΕΣΕΕ 2021-2027 αναδεικνύεται ως μια οιωνεί βιομηχανική στρατηγική για τη χώρα. Υπερβαίνοντας το πλαίσιο απλής διαχείρισης ερευνητικών πόρων, εγκαταλείπει την οριζόντια κατανομή υπέρ της στοχευμένης ενίσχυσης τομέων της ελληνικής βιομηχανίας. Μέσω της σύνδεσής της με τα ευρωπαϊκά προγράμματα (Horizon Europe, European Innovation Council), λειτουργεί ως εργαλείο άσκησης βιομηχανικής πολιτικής που στοχεύει στην οργανική ένταξη των ελληνικών επιχειρήσεων σε αναδυόμενες διεθνείς αλυσίδες αξίας. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητά της περιορίζεται από τη στατική της φύση και την εμμονή στη *«λογική της απορρόφησης»* πόρων, η οποία, λειτουργώντας επί της ουσίας ως παγιωμένη προσέγγιση της ελληνικής πραγματικότητας, υπαγορεύει πως ο *«επιτυχημένος»* σχεδιασμός προγραμμάτων εξαρτάται από την ανάγκη ταχείας και πετυχημένης εκταμίευσης πόρων και όχι από μια συνεκτική στρατηγική μετασχηματισμού που εστιάζει στην κατεύθυνση της απορρόφησης αυτής.

Συμπεράσματα

Για την υλοποίηση του παραγωγικού μετασχηματισμού, προτείνεται η υιοθέτηση ενός ολιστικού πλαισίου που θα βασίζεται στο μοντέλο των βιομηχανικών οικοσυστημάτων. Η οικοσυστημική προσέγγιση επιτρέπει την επέκταση πέρα από τα παραδοσιακά κλαδικά όρια, ενσωματώνοντας ανάντη (upstream) και κατάντη (downstream) δραστηριότητες, καθώς και τη συμμετοχή πανεπιστημίων, ερευνητικών κέντρων και κρατικών φορέων. Στο πλαίσιο αυτό, τα εργαλεία ΕΤΑΚ παύουν να είναι μεμονωμένες παρεμβάσεις και ενσωματώνονται οργανικά σε κρίσιμες αλυσίδες αξίας. Αυτή η προσέγγιση απαιτεί την αναβάθμιση του κράτους σε «ενεργό επενδυτή» στην καινοτομία και διαμορφωτή αγορών, διασφαλίζοντας τη μακροπρόθεσμη βιωσιμότητα και ανταγωνιστικότητα της ελληνικής οικονομίας.

Ευχαριστίες: *Η μελέτη αποτελεί κεφάλαιο του συλλογικού τόμου με τίτλο «Η ιστορία, τα χαρακτηριστικά και διαστάσεις των πολιτικών επιστημονικής ανάπτυξης, τεχνολογίας και καινοτομίας στην Ελλάδα», με επιμελητές τους Ν. Καραμπέκιο (Εθνικό Κέντρο Τεκμηρίωσης), Α. Χατζηπαραδείση (Γενική Γραμματεία Έρευνας και Καινοτομίας), και Α. Αγγελάκη (Πανεπιστήμιο Κρήτης), που αναμένεται να εκδοθεί εντός του 2026 από τις Εκδόσεις Προπομπός.*

Αναφορές

Draghi, M. (2024). *The future of European competitiveness – Part A: A competitiveness strategy for Europe*. Brussels: European Commission.

Γενική Γραμματεία της Βιομηχανίας (2022). Εθνική Στρατηγική για τη Βιομηχανία και Σχέδιο Δράσης. Αθήνα: Υπουργείο Ανάπτυξης.

Τσακανίκας, Α. και Δήμας, Π. (2024). *Αξιοποιώντας τη νέα βιομηχανική πολιτική της ΕΕ στην αναδιαμόρφωση του παραγωγικού μοντέλου της Ελλάδας*. Policy Briefs Ευρωπαϊκής Οικονομίας. Αθήνα: Ελληνικό Ίδρυμα Ευρωπαϊκής και Εξωτερικής Πολιτικής (ΕΛΙΑΜΕΠ).

Γενική Γραμματεία Έρευνας και Καινοτομίας (2022). *Εθνική Στρατηγική Έξυπνης Εξειδίκευσης 2021-2027*. Αθήνα: Υπουργείο Ανάπτυξης

Mapping the Greek Semiconductor Ecosystem

T. Tzoumanika[1], D. Stamopoulos[1], P. Dimas[1], and A. Tsakanikas[1]

[1]Laboratory of Industrial and Energy Economics, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

Corresponding author email: tzoumanikatheodora@mail.ntua.gr

keywords: *semiconductors; microchips; EU Chips Act;*

Introduction

Semiconductors and quantum technologies are identified as fundamental pillars for the EU's digital strategy. In the EU Commission's "Competitiveness Compass", there is a clear roadmap for actions and measures that will upgrade the manufacturing capacity and safeguard critical, chips-related value chains. However, Europe's chip capacity is lagging compared to major manufacturers in Asia and the US, creating significant dependencies that hinder its strategical autonomy. The emerging and overarching question is, does Greece have advantages in its local semiconductors/microchips (SC/MC) ecosystem to improve its competitive position in this new era?

In this context, the present study has as primary purpose to provide a comprehensive assessment of the Greek semiconductor ecosystem, its economic significance, and a pathway to a national semiconductor strategy. Its specific objectives are i) to provide a robust, evidence-based assessment of the Greek semiconductor ecosystem, with a focus on SC/MC firms and innovation-intensive activities, ii) to quantify the ecosystem's economic contribution, strategic relevance, and growth potential, and iii) to support policy design and strategic decision-making at national and European level.

Materials and methods

This study follows a workflow from-context-to-impact-to-policy. It uses Eurostat Structural Business Statistics (SBS) to benchmark Greece against European industry averages, and to analyze firm size, turnover, employment, and productivity patterns. Additional firm-level accounting data are used to analyze profitability, cost structures, and financial performance. A key challenge in this was identifying and mapping semiconductor-related activity in the economy due to the to various relevant activities being listed in a diverse set of subsectors. A reliable proxy was found in specific activities falling under ISIC rev.4 codes 26.1-4, which cover SC/MC manufacturing (electronic components and boards, computers and peripheral equipment, communication equipment and consumer electronics) and codes 62.01 and 72.19 which cover SC/MC services (system programming activities, research and experimental development).

Most importantly, in order to obtain deeper insights into the Greek SC/MC ecosystem, a field survey was designed and implemented that targeted firms active in SC/MC activities. The survey was co-designed by LIEE and Hellenic Emerging Technologies Industry Association (HETiA) and gathered responses from CEOs and/or senior management of the firms from November 2025 to February 2026 via a hybrid approach (web tools and traditional questionnaires). The response rate was about 50% in terms of number of firms and 50% in turnover coverage.

Results and discussion

Greece's SC/MC employment share remains a marginal part of domestic manufacturing, at just 0.16% (for context, top EUcountries exceed 1.2-1.5%). This places Greece at the bottom of the EU, rendering it still a niche activity within Greece's broader industrial base. Portugal and Spain are modest comparators at 0.34% and 0.31%, but still Greece's footprint is half that. SC/MC contribution to Greek value added also remains limited: 0.18%, again at the bottom of the EU ranking. SC/MC adds minimal value within Greece's broader

industrial output; at the same time, Hungary (1.54%), Estonia (1.40%), and Finland (1.02%) show stronger integration and value capture. Without scaling domestic high-value segments (e.g. IP-rich design, advanced packaging, collaborative R&D) this is unlikely to shift. In terms of contribution to total output value of domestic manufacturing, SC/MC manufacturing contributes 0.09%. Portugal and Lithuania offer mid-tier benchmarks at 0.48-0.58%, but Greece's footprint is about 5 times smaller, hinting at significant untapped potential to scale production capacity, attract anchor firms, and support export-oriented chip activities.

But at the same time, Greece's SC/MC manufacturing industry showed positive employment growth amid mixed EU trends, landing in the upper half of EU countries, ahead of Portugal, Spain, and Ireland, growing 3.9% in a turbulent period (2014-2020) while larger and more established economies shrank. Greece offers a surplus of skilled SC/MC manufacturing personnel at competitive labor cost; in fact, is among the most cost competitive EU countries with a labour cost per of €26K per FTE, a clear potential competitive edge for attracting manufacturing investment, especially when comparing with top-tier countries that are 2-4 times more expensive (AU, BE, NL, and FR all exceed €85K-96K per FTE). Still, the "productivity gap" persists in Greek SC/MC manufacturing, as Greece's VA per FTE is €54K, placing it in the lower third of EU, while top performers exceed €190K-230K. Portugal and Croatia (€42K per FTE) offer similar productivity profiles, but Greece's figure is only about 1/4 of top-tier levels. And Greece still ranks lowest in EU for SC/MC investment intensity at just 5%, at the bottom of the EU ranking, with limited reinvestment into productive assets within the domestic SC/MC sector. Top performers invest 4 times more, while even mid-tier countries maintain 13-17% rates. This is especially problematic as it constrains process upgrades, equipment renewal, and capacity expansion especially in capital-intensive segments (packaging/ fabless/prototyping).

Despite the small role in the broader industrial base, the survey results profile a healthy, growing and extroverted SC/MC ecosystem, with 35 firms and ~1200 specialists employed in a highly skilled (62% have a postgraduate Degree, 19% a PhD) workforce, led by founders and managers with experience in business (68%) and research (32%). The ecosystem spans all levels of design complexity, from small circuits to very large-scale designs: the distribution across gate counts (from <0.1M to more than 100M). The core of the ecosystem sits in the mid-complexity range, forming a strong base of firms working on commercial-grade, moderately complex ICs, typical of embedded systems, IoT, industrial electronics, and specialized ASICs. At the same time a non-trivial part works on advanced designs (13% design 10–100M gates, 8% exceed 100M gates), levels that correspond to high-end ASICs, SoCs, and advanced digital subsystems. Finally, in terms of R&D & innovation in the Greek SC/MC ecosystem, the survey captured innovation types that go beyond simple product development: new technology nodes and platforms, entry into new application domains, and new EDA tools or design methods are widely found. Innovation is happening across multiple layers of the design stack, not only at the application level. Firms are deeply integrated into global knowledge networks, reporting international collaborations (more than 70% of firms have cooperated with other firms in their group or clients from the private sector to develop innovations), participation in multinational R&D chains, and M&As/strategic investments by global leaders. R&D intensity is also high relative to (small-to-medium) firm size, as many firms operate in high-complexity design, produce proprietary IP, and engage in specialized engineering services.

Conclusions

The mapping of the ecosystem based on structural business statistics along with the findings from the survey results points to specific recommendations for enhancing the ecosystem's competitiveness and autonomy. The Greek ecosystem is already skewed towards high-value Intellectual Property (IP), with "Design" acting as the core activity for the majority; there is an opportunity to align with the EU Competitiveness Compass not by attempting to build mass foundries (which is not feasible for most countries anyway), but by becoming one of the EU's primary Centers of Excellence for Chip Design through

specialization in niches where it has existing depth, thus becoming a Design Hub for the European semiconductor ecosystem.

Acknowledgements: This paper is part of the project “Mapping Greece’s Microchips-Semiconductors Ecosystem: Technology Trends, Economic Impact, and Strategic Direction, funded by the Hellenic Emerging Technologies Industry Association (HETiA).

Τοξικολογία

Επίδραση φυτοφαρμάκων στους μικροοργανισμούς του εδάφους και στην οικοτοξικότητα

Α.-Μ. Παλαιάκη, Ι. Γουνάκη, Δ. Βενιέρη

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 73100

Corresponding author email: apalaiaki@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: Φυτοφάρμακα; Μικροοργανισμοί εδάφους; Οικοτοξικότητα; Δείκτες κοπρανώδους μόλυνσης; qPCR.

Εισαγωγή

Η εκτεταμένη χρήση συνθετικών φυτοφαρμάκων, αν και συνέβαλε καθοριστικά στην αύξηση της αγροτικής παραγωγής και την κάλυψη των διατροφικών αναγκών παγκοσμίως, συνδέεται πλέον με σοβαρές περιβαλλοντικές και υγειονομικές επιπτώσεις. Εκτιμάται ότι μόλις το 1% των εφαρμοζόμενων ποσοτήτων επιδρά στους οργανισμούς-στόχους, με το υπόλοιπο 99% να διασπείρεται στο περιβάλλον, ρυπαίνοντας το έδαφος και τους υδάτινους πόρους και απειλώντας τη βιοποικιλότητα. Το πρόβλημα εντείνεται από την αλόγιστη χρήση και την έλλειψη μέτρων προστασίας, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες, γεγονός που θέτει σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία και δυσχεραίνει την επίτευξη των Στόχων Βιώσιμης Ανάπτυξης.

Ως βιώσιμη εναλλακτική λύση προκρίνονται τα βιοφυτοφάρμακα, τα οποία βασίζονται σε μικροοργανισμούς ή φυσικά προϊόντα και χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Παρά την αυξανόμενη εμπορική και ερευνητική τους αποδοχή ως «πράσινες» λύσεις, η βιβλιογραφία παρουσιάζει κενά σχετικά με την πλήρη αξιολόγηση της ασφάλειάς τους σε μη-στοχευόμενους οργανισμούς. Συνεπώς, κρίνεται αναγκαία η διερεύνηση της οικοτοξικότητάς τους, ώστε να διαπιστωθεί εάν η χρήση τους εξασφαλίζει ουσιαστικά την οικολογική ισορροπία συγκριτικά με τα συμβατικά χημικά σκευάσματα.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η συγκριτική αξιολόγηση της οικοτοξικότητας συμβατικών και βιολογικών σκευασμάτων σε εδαφικούς μικροοργανισμούς. Εξετάστηκε η επίδραση των φυτοφαρμάκων στους πληθυσμούς βακτηρίων και μυκήτων. Επιπλέον, αξιολογήθηκε η τοξικότητά τους μέσω δεικτών οικοτοξικότητας (*Vibrio fischeri*, *Candida albicans*) και δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης (*Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*). Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση στο συνολικό μικροβίωμα του εδάφους (ευκαρυωτικοί και προκαρυωτικοί μικροοργανισμοί) μετά την εφαρμογή των σκευασμάτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

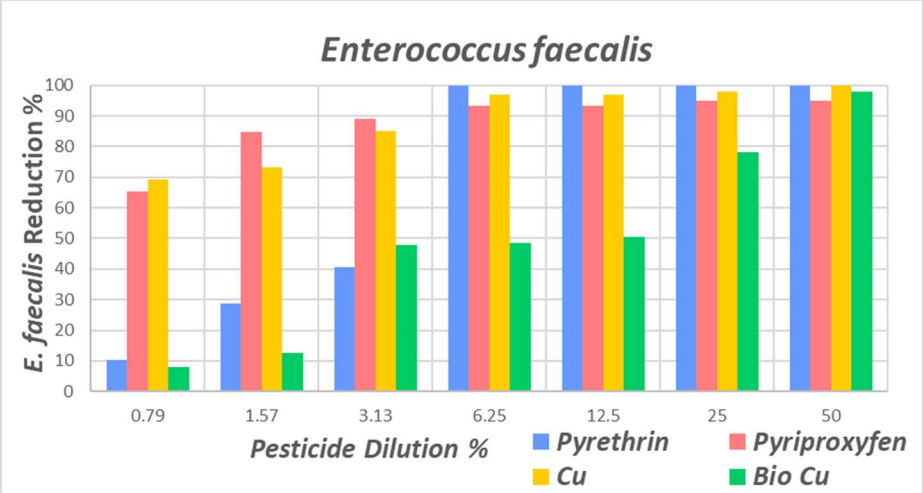
Υλικά και Μέθοδοι

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε εδαφικά δείγματα που απομονώθηκαν από τον περιβάλλοντα χώρο του Ιδρύματος (35.53364° N, 24.06949° E). Τα δείγματα εμβολιάστηκαν με επιλεγμένες δραστικές ουσίες. Συγκεκριμένα, με τα χημικά σκευάσματα, Pyriproxyfen και Cu, και τα αντίστοιχα βιολογικά, Pyrethrin και Bio Cu.

Για τον προσδιορισμό του μικροβιακού φορτίου εφαρμόστηκε καλλιεργητική μέθοδος για τα βακτήρια και τους μύκητες. Ο έλεγχος οικοτοξικότητας πραγματοποιήθηκε με τους δείκτες *V. fischeri* και *C. albicans*, καθώς και με τους δείκτες κοπρανώδους μόλυνσης, *E. coli* και *E. faecalis*. Η ποσοτικοποίηση των συνολικών προκαρυωτικών και ευκαρυωτικών πληθυσμών πραγματοποιήθηκε μέσω μοριακής ανάλυσης (Real-Time PCR). Η διαδικασία βασίστηκε στην απομόνωση ολικού DNA από τα εδαφικά δείγματα και στη δημιουργία πρότυπων καμπυλών (Standards) μέσω συμβατικής PCR, ηλεκτροφόρησης και φωτομέτρησης των προϊόντων, ώστε τελικά να μπορέσει να εφαρμοστεί η ποσοτική RT-PCR.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η μελέτη επίδρασης φυτοφαρμάκων στους μικροοργανισμούς του εδάφους έδειξε ότι οι βακτηριακοί πληθυσμοί διατήρησαν υψηλά επίπεδα, αξιοποιώντας πιθανώς τις δραστικές ουσίες ως πηγή άνθρακα, ενώ και οι μύκητες, παρά την αυξημένη ευαισθησία τους, επέδειξαν ικανότητα επιβίωσης και συμμετοχής στη βιοαποδόμηση. Ωστόσο, στους ελέγχους οικοτοξικότητας και κοπρανώδους μόλυνσης, ο χαλκός (τόσο στη συμβατική όσο και στη βιολογική μορφή) αναδείχθηκε ως τοξικός παράγοντας προκαλώντας σχεδόν καθολική θνησιμότητα στο βακτήριο *V. fischeri* και στον δείκτη *E. coli*. Αντιθέτως, τα οργανικά σκευάσματα (Pyrethrin, Pyriproxyfen) εμφάνισαν ηπιότερη συμπεριφορά, με την ουσία Pyriproxyfen να παρουσιάζει την ασφαλέστερη επιλογή για το *V. fischeri*, ενώ παράλληλα αποδείχθηκε τοξική για τον μύκητα *C. albicans* και το βακτήριο *E. faecalis* (Εικόνα 1). Τέλος, η μοριακή ανάλυση αποκάλυψε μια ενδιαφέρουσα διαφοροποίηση στη δομή της εδαφικής μικροχλωρίδας. Παρόλο που τα οργανικά φυτοφάρμακα μείωσαν τον συνολικό προκαρυωτικό πληθυσμό, η παρουσία χαλκού οδήγησε σε αύξησή του, ενώ οι ευκαρυωτικοί οργανισμοί υπέστησαν καθολική μείωση και γενετική φθορά ανεξαρτήτως σκευάσματος.



Εικόνα 1: Μείωση πληθυσμού % *Enterococcus faecalis* σε έδαφος με φυτοφάρμακα.

Συμπεράσματα

Παρόλο που ο γενικός πληθυσμός του εδάφους άντεξε στην χημική καταπόνηση, οι ειδικοί δείκτες διαφοροποιήθηκαν. Και οι δύο μορφές χαλκού αποδείχθηκαν τοξικές σχεδόν παντού. Ενώ, η Pyrethrin και η Pyriproxyfen εμφάνισαν επιλεκτική τοξικότητα ανάλογα με τον μικροοργανισμό και την δόση. Επίσης, ενδιαφέρον εύρημα ήταν σε γενετικό επίπεδο που προκαρυωτικοί και ευκαρυωτικοί μικροοργανισμοί έδειξαν αντίθετες ευαισθησίες στα σκευάσματα.

Συμπερασματικά, η εργασία τονίζει ότι όλα τα σκευάσματα είναι επιβλαβή για το περιβάλλον. Η εμβάθυνση της μελέτης είναι αναγκαία για την βιωσιμότητα του εδάφους**.**

Αναφορές

Davor Mance, Ana Pedic, Diana Mance, 2025, Economic development and pesticide use in EU agriculture.

Diogo N. Cardoso, Miguel Machado, Armando C. Duarte, Amadeu M.V.M. Soares, Lourival C. Paraíba, José P. Sousa, Carla Loureiro, 2023, Ecological risk assessment of pesticides on soil biota: An integrated field-modelling approach, Chemosphere (Volume 326, 2-8).

Haohao Li, Lin Huo, Rui Zhang, Xuefan Gu, Gang Chen, Ying Yuan, Wenbing Tan, Kunlong Hui, Yu Jiang., 2025, Effect of soil-groundwater system on migration and transformation of organochlorine pesticides: A review, Ecotoxicology and Environmental Safety (Volume 290, Pages 1-9).

A Cheminformatics Framework for Model-Specific, Data-Driven Applicability Domain Definition Using Fuzzy Partitioning and Multi-Objective Optimization

A. Kardamaki[1], P. Tsiros[1] and H. Sarimveis[1]
[1]School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece
Corresponding author email: hsarimv@mail.ntua.gr

keywords: machine learning; QSAR; predictive toxicology.

Introduction

Quantitative Structure–Activity Relationship (QSAR) and Quantitative Structure–Property Relationship (QSPR) models are computational tools developed using machine learning algorithms to predict the biological or physicochemical properties of chemical substances from their molecular structures. However, these models may yield unreliable predictions outside the training space. To address this limitation, the concept of the applicability domain (AD) has been introduced, which defines the chemical and descriptor space within which the model's predictions are considered reliable. Traditional AD approaches map the input space based on the density of the training data, but they often face limitations when dealing with high-dimensional datasets, descriptor correlations, and internal empty spaces. This work introduces a data-driven AD framework that depends not only on the space covered by the training data, but also on the performance and predictions of the machine learning model. The framework maps the input space using fuzzy partitioning of the training data and further excludes regions with poor validation performance. The approach was evaluated across different modelling architectures using a systematic hyperparameter search, and the optimal ADs were finally benchmarked against conventional approaches using unseen data from the test set.

Materials and methods

The proposed AD method was developed as a post-hoc geometric layer using fuzzy partitioning of the input space (Sarimveis et al., 2002) through three stages:

1. Domain Initialization, where fuzzy centers are distributed across the chemical space based on training data density (governed by the spacing parameter: $\delta\alpha$)
2. Width Estimation, where the influence of each center is determined via a P-nearest neighbor approach (Leonard et al., 1991) (governed by the number of nearest neighbors: P)
3. Reliability Assessment, where centers and corresponding regions of the input space are removed if the mean average percentage error (MAPE) (Armstrong et al., 1992) of local validation data points exceeds a threshold (governed by a multiplier of the average MAPE in the validation dataset: m).

The proposed AD framework was applied on the Acute Toxicity LD50 dataset (7385 compounds) from the TDCommons public domain, originally curated by Zhu et al. (2019). Molecular descriptors were generated via the Jaqpot platform, and dimensionality reduction yielded 37 final features to train three machine learning models with distinct architectures: Random Forest Regressor (RFR), Support Vector Regressor (SVR), and k-Nearest Neighbors Regressor (kNN). A systematic hyperparameter search was performed across $\delta\alpha$, P, and m, documenting the validation coverage and validation accuracy R^2 inside the AD for all 2178 configurations. These metrics were used to construct a Pareto front of the optimal solutions, and the final AD was selected via the Tchebycheff criterion (Steuer et al., 1983) to balance data coverage and predictive accuracy.

Results and discussion

Table 1 presents the hyperparameters and performance metrics for each model's optimal AD. While retaining over 66.7% of test data, the ADs successfully improve model reliability within the trusted regions, as shown by the improvement in R^2 between all the test data points (baseline) and the test data points flagged inside the AD. To benchmark this method, conventional AD approaches were selected from literature (Gadaleta et al., 2016). These include bounding boxes (range-based), Mahalanobis distances

(distance-based), Hat Matrix diagonals (leverage-based), Isolation Forests (geometric), and Local Outlier Factors (density-based). For fair comparison, a hyperparameter search was conducted on each method to create a pool of configurations, from which the one with equivalent coverage to the proposed AD was selected. Figure 1 illustrates the predictive accuracy inside the AD for the test dataset for each model and approach. As indicated by the red bars, the proposed method outperforms all alternative approaches, while consistently improving predictive reliability compared to the model baseline (vertical dashed line).

Table 1. Hyperparameters and test metrics for optimal ADs of each predictive model.

Predictive Model	δα	P	M	Test R^2 (Baseline)	Test R^2 (Inside AD)	Test Coverage
RFR	0.050	14	0.7	0.5632	0.670 (+19.0%)	66.7%
SVR	0.020	20	0.7	0.4838	0.583 (+20.4%)	69.1%
kNN	0.001	20	0.7	0.5117	0.606 (+18.4%)	72.4%

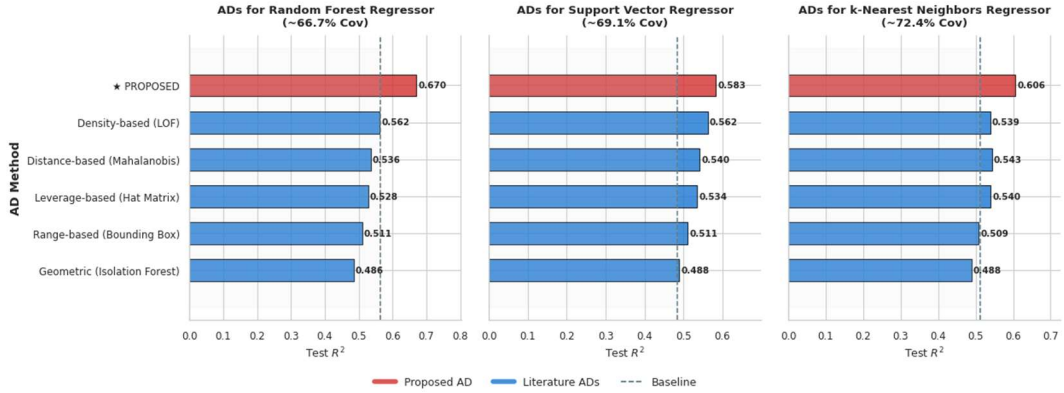


Figure 1. Comparison of the proposed ADs against conventional methods for RFR, SVR, and kNN at equivalent data coverage in the test dataset.

Conclusions

The proposed AD framework establishes a robust, data-driven approach for constructing ADs tailored to specific modeling architectures. Unlike traditional methods that rely solely on the geometry and distribution of the training set, this approach utilizes model performance in the validation dataset as a guideline to refine the trusted region. Our findings demonstrate that excluding areas where the model performs poorly increases predictive reliability without sacrificing excessive data, establishing this approach as a promising strategy for enhancing the reliability and trustworthiness of QSAR/QSPR modelling.

Acknowledgements: This research was funded by the European Union's H2020 Marie Skłodowska-Curie Actions *via* CompSafeNano under (grant agreement no. 101008099). AWS resources were provided by GRNET and funded by the EU Recovery and Resiliency Facility.

References

Zhu, H., Martin, T.M., Ye, L., Sedykh, A., Young, D.M., Tropsha, A., 2009: Quantitative structure- activity relationship modeling of rat acute toxicity by oral exposure. *Chemical research in toxicology.,* 22(12), 1913–1921

Sarimveis, H., Alexandridis, A., Tsekouras, G., Bafas, G., 2002: A fast and efficient algorithm for training radial basis function neural networks based on a fuzzy partition of the input space. *Industrial & engineering chemistry research* 41(4), 751–759

Leonard, J.A., Kramer, M.A., 1991: Radial basis function networks for classifying process faults. *IEEE Control Systems Magazine* 11(3), 31–38

Armstrong, J.S., Collopy, F., 1992: Error measures for generalizing about forecasting methods: Empirical comparisons. *International journal of forecasting* 8(1), 69–80

Steuer, R.E., Choo, E.-U., 1983: An interactive weighted tchebycheff procedure for multiple objective programming. *Mathematical programming* 26, 326–344

Gadaleta, D., Mangiatordi, G.F., Catto, M., Carotti, A., Nicolotti, O., 2016: Applicability domain for qsar models: where theory meets reality. *International journal of quantitative structure-property relationships (IJQSPR*) 1(1), 45–63

Cross-Omics Integration Reveals TBT-Induced Links Between Obesity and Neurological Disorders

D. R. Schultz[1,2], I.S. Frydas[1,2], N. Papaioannou[1,2], T. Papageorgiou[1,2], C. Gabriel[1,2], M. Wabitsch[3], J. Kucera[4,5], S. Karakitsios[1,2,6], D. Sarigiannis[1,2,6,7*]

[1] Environmental Engineering Laboratory, Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Greece

[2] HERACLES Research Center – CIRI, Aristotle University of Thessaloniki, Greece

[3] Division of Pediatric Endocrinology and Diabetes, Department of Pediatrics and Adolescent Medicine, University of Ulm

[4] Research Centre for Toxic Compounds in the Environment (RECETOX), Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech Republic

[5] Department of Physical Activities and Health Sciences, Faculty of Sports Studies, Masaryk University, Brno, Czech Republic

[6] National Hellenic Research Foundation, Athens, Greece

[7] Environmental Health Engineering, School for Advanced Study IUSS, Pavia, Italy

Corresponding author email: sarigiannis@eie.gr

keywords: *transcriptomics, untargeted metabolomics, endocrine disrupting compounds, environmental health.*

Introduction

Obesity is one of the largest preventable issues facing the public health field globally. Interestingly, while instances of obesity, and by association metabolic syndrome, have been steadily increasing in recent years, so too have instances of neurological disorders, such as cerebrovascular, neurodegenerative, autoimmune, and spinal cord and intracranial tumours and diseases. Using an adverse outcome pathway (AOP) framework, this study leverages an integrated multi-omic approach using transcriptomic and metabolomic data, and various computational techniques to visualise the intricate relationships between perturbed features (PFs), pathways, and disease associations.

Materials and methods

Simpson-Golabi-Behmel syndrome (SGBS) pre-adipocytes were exposed to tributyltin (TBT), a known lipogenic substance, to assess metabolite and transcript dysregulation. Cells were incubated in differentiation medium supplemented with 25nM TBT for 4 days and then cultivated in maintenance medium for 6 days. On day 10, TBT-exposed cells and differentiated controls were compared. Samples for untargeted metabolomics were analysed using Reversed Phase (RP) and Hydrophilic Interaction (HILIC) Liquid Chromatography in positive and negative ionisation modes while transcriptomic analysis was performed using Agilent microarrays.

Results and discussion

Data preprocessing, batch correction, and statistical analyses were conducted in R to identify perturbed features (PFs) associated with network-level perturbations. Pathway analysis was performed using KEGG,

WikiPathway, and RaMP-DB databases and disease associations implemented DisGeNet and HMDB. Cluster analysis was performed using Jaccard Similarity index to group diseases and pathways based on their PF fingerprints. Integrated conceptual AOPs (cAOPs) were developed to link disruptions in widespread pathway-level perturbances to adverse outcomes from the feature (transcript, metabolite) to the pathway, to the disease.

Conclusions

This novel approach was able to uncover subtle disturbances in adipocyte responses that translate into roles in neurological mechanisms. This method will be applied in future studies to explore environmental exposures and their contributions to various disorders.

Acknowledgements: This work was supported by the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation programme under Grant agreement no 825,712 (OBERON project) and Federal Ministry of Education and Research (Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF) as part of the German Center for Child and Adolescent Health (DZKJ) under the funding code 01GL2407A.

References

Schultz, D. R., et al. "Development of an integrative cross-omics approach for conceptual adverse outcome pathway network construction." Environment International (2026): 110171.

Multi-omics signatures of reduced urban environmental stress following a green-space walking intervention: Evidence from the Thessaloniki URBANOME Living Lab

I. S. Frydas[1,2], N. Papaioannou[1,2,5], T. Papageorgiou[1,2], C. Gabriel[1,2], Dayna R. Schultz[1,2], A. Chatzimpaloglou[1,2,5], F. Nikiforou[1,2], M. Kermenidou[1,2], A. Karakoltzidis[1,2], E. Feleki[1,2], A. Gotti[1,2,6], S. Karakitsios[1,2,3,5], D. A. Sarigiannis[1,2,3,4,5]

[1] Aristotle University of Thessaloniki, Department of Chemical Engineering, Environmental Engineering Laboratory, University Campus, Thessaloniki 54124, Greece

[2] HERACLES Research Center on the Exposome and Health, Center for Interdisciplinary Research and Innovation, Balkan Center, Bldg. B, 10th km Thessaloniki – Thermi Road, 57001, Greece

[3] EnvE.X, K. Palama 11, Thessaloniki, Greece

[4] School for Advanced Study (IUSS), Science, Technology and Society Department, Environmental Health Engineering, Piazza della Vittoria 15, Pavia 27100, Italy

[5] National Hellenic Research Foundation, Athens, Athens, Greece

[6] EUCENTRE, Via Adolfo Ferrata, 1, Pavia 27100, Italy

Corresponding author email: sarigiannis@eie.gr

Keywords: *Urban exposome; Multi-omics analysis; Green-space intervention; Air pollution; Noise pollution*

Introduction

Noncommunicable diseases (NCDs) such as cardiovascular, respiratory, metabolic and neuropsychiatric disorders are now the leading causes of morbidity and mortality worldwide (Frieden et al., 2020; Viegi et al., 2020). Mounting evidence implicates chronic exposure to urban environmental stressors—air pollution, noise, heat, and psychosocial pressures—in the onset and progression of these conditions (Kuntić et al., 2024; Münzel et al., 2024; Münzel et al., 2020). Yet, despite this recognized link, the mechanisms through which specific exposures translate into disease risk remain incompletely understood, and reliable prognostic biomarkers to gauge individual susceptibility and early health effects are lacking (Oliveira et al., 2023). The URBANOME project aimed to develop a framework for evaluating multi-sector urban policies aligned with the World Health Organization's *Health in All Policies* approach. Citizen engagement in the co-creation of the URBANOME prototype and its data acquisition processes enabled the establishment of a large-scale cohort. This cohort provides a unique opportunity to investigate causal links between environmental pollution exposures and vulnerability associated with chronic conditions using high-dimensional biological approaches.

Materials and methods

During Phase I of the URBANOME cohort, a total of 1,200 adults from selected areas of the Thessaloniki metropolitan area were recruited. Data were collected through standardized questionnaires and non-invasive medical examinations. Following risk assessment, a subset of participants (n = 246) progressed to Phase II, which included individualized interventions consisting of daily walking sessions of 45 minutes for five consecutive days in four urban green spaces, repeated medical examinations, and monitoring for air and noise pollution. Standardized surveys and biological samples were collected before and after the urban intervention period. In this study, we focus on the integration of transcriptomics and untargeted metabolomics results. Transcriptomic profiling was performed using the Agilent SureScan Microarray Scanner™ (G2600, Agilent Technologies, Inc., CA). Plasma untargeted metabolomics analysis was conducted using an Agilent 6540 UHD Accurate-Mass QTOF LC–MS in both positive and negative ionization modes.

Bioinformatics analyses for each omics layer, as well as their integrative analysis, were performed in R using well - established workflows (Papaioannou, 2023; Schultz et al., 2026).

Results and discussion

Multi-omics integration identified steroid hormone biosynthesis, ATP-binding cassette (ABC) transporters, and sphingolipid metabolism as core pathways responsive to reduced environmental stress. Notably, steroid hormone biosynthesis demonstrated significant enrichment (FDR < 0.05) across all study sites, with pathway impact values between 0.310 and 2.43. This enrichment was attributed to key metabolites such as cortisol, testosterone, and estrone. The ABC transporters pathway exhibited strong statistical significance among participants following the intervention (p-values from 1.43×10^{-5} to 4.97×10^{-10}), whereas sphingolipid metabolism was significantly enriched at two sites. A multivariate classification model demonstrated near-perfect discrimination between pre- and post-intervention states, identifying ascorbic acid, choline, coenzyme Q10, and L-tyrosine as the most robust prognostic markers. These metabolites collectively represent biological processes involving redox balance, membrane and methyl-group metabolism, mitochondrial function, and neuroendocrine regulation, thereby offering comprehensive insight into physiological responses to environmental and lifestyle modifications.

Conclusions

Short-term personal monitoring of particulate matter, noise, and microclimate, combined with pre- and post-intervention transcriptomic and metabolomic profiling, showed that a brief 45-minute walk each day for five consecutive weekdays in Thessaloniki's Urban Living Labs significantly reduced inhaled pollutants and altered gene expression and metabolite levels. This integrative approach provides a scalable framework for studying the urban exposome in large population cohorts.

Acknowledgements: The URBANOME project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under Grant Agreement Number 945391.

References

Frieden, T. R., Cobb, L. K., Leidig, R. C., Mehta, S., & Kass, D. (2020). Reducing Premature Mortality from Cardiovascular and Other Non-Communicable Diseases by One Third: Achieving Sustainable Development Goal Indicator 3.4.1. *Glob Heart*, *15*(1), 50. https://doi.org/10.5334/gh.531

Kuntić, M., Hahad, O., Al-Kindi, S., Oelze, M., Lelieveld, J., Daiber, A., & Münzel, T. (2024). Pathomechanistic synergy between particulate matter and traffic noise induced cardiovascular damage and the classical risk factor hypertension. *Antioxid Redox Signal*. https://doi.org/10.1089/ars.2024.0659

Münzel, T., Daiber, A., & Hahad, O. (2024). Air and noise pollution—influence on or cause of heart disease. *Die Kardiologie*. https://doi.org/10.1007/s12181-023-00657-6

Münzel, T., Steven, S., Frenis, K., Lelieveld, J., Hahad, O., & Daiber, A. (2020). Environmental Factors Such as Noise and Air Pollution and Vascular Disease. *Antioxid Redox Signal*, *33*(9), 581-601. https://doi.org/10.1089/ars.2020.8090

Oliveira, N., Júnior, P. B., Da Cunha Júnior, A. T., De Souza Bento, E., Tonholo, J., Aquino, T.,…Ferreira, M. (2023). Environmental Planning and Non-Communicable Diseases: A Systematic Review on the Role of the Metabolomic Profile. *Int J Environ Res Public Health*, *20*. https://doi.org/10.3390/ijerph20146433

Papaioannou, N. (2023). *High dimensional biology to assess the effects of the exposure to heavy metals, plasticizers and pesticides to child neurodevelopment* Aristotle University of Thessaloniki]. National Archive of PhD Theses (EADD / Didaktorika).

Schultz, D. R., Frydas, I. S., Papaioannou, N., Papageorgiou, T., Gabriel, C., Dallas, I.,…Sarigiannis, D. (2026). Development of an integrative cross-omics approach for conceptual adverse outcome pathway network construction. *Environment International*, 110171. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2026.110171

Viegi, G., Maio, S., Fasola, S., & Baldacci, S. (2020). Global Burden of Chronic Respiratory Diseases. *J Aerosol Med Pulm Drug Deliv*, *33*(4), 171-177. https://doi.org/10.1089/jamp.2019.1576

Metabolic Signatures of Air and Noise Pollution and Their Links to Cardiometabolic Health: Untargeted Metabolomics from the Thessaloniki URBANOME Living Lab

N. Papaioannou[1,2,5], C. Gabriel[1,2], I. S. Frydas[1,2], T. Papageorgiou[1,2], Dayna R. Schultz[1,2], A. Chatzimpaloglou[1,2,5], F. Nikiforou[1,2], M. Kermenidou[1,2], A. Karakoltzidis[1,2], E. Feleki[1,2], A. Gotti[1,2,6], S. Karakitsios[1,2,3,5], D. A. Sarigiannis[1,2,3,4,5]

[1] Aristotle University of Thessaloniki, Department of Chemical Engineering, Environmental Engineering Laboratory, University Campus, Thessaloniki 54124, Greece

[2] HERACLES Research Center on the Exposome and Health, Center for Interdisciplinary Research and Innovation, Balkan Center, Bldg. B, 10th km Thessaloniki – Thermi Road, 57001, Greece

[3] EnvE.X, K. Palama 11, Thessaloniki, Greece

[4] School for Advanced Study (IUSS), Science, Technology and Society Department, Environmental Health Engineering, Piazza della Vittoria 15, Pavia 27100, Italy

[5] National Hellenic Research Foundation, Athens, Athens, Greece

[6] EUCENTRE, Via Adolfo Ferrata, 1, Pavia 27100, Italy

Corresponding author email: sarigiannis@eie.gr

Keywords: *Urban exposome; cardiometabolic health; green-space intervention; untargeted metabolomics; exposome-wide association study (ExWAS)*

Introduction

Non-communicable diseases (NCDs) are the leading causes of morbidity and mortality worldwide with over 18 million deaths globally each year (Eroglu et al., 2024). While conventional risk factors such as insulin resistance, obesity, dyslipidemia, and hypertension play a major role in their development, increasing evidence highlights the contribution of urban environmental stressors (Bartoskova Polcrova et al., 2024). However, the specific biological pathways linking urban environmental exposures to metabolic alterations remain incompletely understood.This study investigated the metabolic pathways that link air and noise pollution to cardiometabolic health and assessed whether short-term exposure to green spaces modifies these relationships. More specifically, within the URBANOME Thessaloniki Urban Living Lab, an exposome-wide association study (ExWAS) was conducted by integrating personal air pollution and noise monitoring, untargeted plasma metabolomics, and cardiometabolic assessments.

Materials and methods

In Phase I of the URBANOME cohort, 1,200 adults from selected areas of the Thessaloniki metropolitan area were recruited. Data collection involved standardized questionnaires and non-invasive medical examinations. After risk assessment, a subset of participants (n = 246) were invited to Phase II, which comprised a five-day intervention with daily 45-minute walks in four urban green spaces. Medical examinations, exposure monitoring for air and noise pollution, standardized surveys, and biological sample collection were conducted before (Phase IIA) and after (Phase IIB) the intervention period. Untargeted metabolomics analysis was performed on plasma samples using an Agilent 6540 UHD Accurate-Mass QTOF LC–MS in both positive and negative ionization modes. Metabolomics data were analyzed using pathway enrichment and topology-based approaches. ExWAS models (Sarigiannis et al., 2026, Sarigiannis et al.,

2021, Anesti et al., 2022) were applied to assess associations between environmental, metabolic, lifestyle, and industrial-proximity exposures and cardiometabolic outcomes.

Results and discussion

Pathway analysis identified associations between sphingolipid, glycerophospholipid, fatty acid, and steroid hormone-related pathways and exposure to particulate matter and noise. In Phase IIA, ExWAS analyses demonstrated associations between environmental exposures and cardiometabolic markers, including an inverse relationship between noise (Lmean) and High-Density Lipoprotein cholesterol (HDL). Additional biologically plausible associations were observed involving blood pressure, triglycerides, HDL, and C-reactive protein, which were linked to folate, inositol phosphate, riboflavin, nitrogen, tyrosine, and glycolysis/gluconeogenesis pathways. In Phase IIB, most exposure-outcome associations were attenuated or became non-significant. Considerable inter-individual variability was noted, with a subset of participants displaying pronounced post-intervention metabolic changes.

Conclusions

Overall, these findings enhance understanding of the biological pathways linking urban environmental exposures to cardiometabolic health. The results support integrating green infrastructure into urban planning as a strategy to mitigate environmental health risks.

Acknowledgements: The URBANOME project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under Grant Agreement Number 945391.

References

Anesti, O., Papaioannou, N., Gabriel, C., Karakoltzidis, A., Dzhedzheia, V., Petridis, I., Stratidakis, A., Dickinson, M., Horvat, M., Snoj Tratnik, J., Tsatsakis, A., Karakitsios, S. & Sarigiannis, D. A. 2022. An exposome connectivity paradigm for the mechanistic assessment of the effects of prenatal and early life exposure to metals on neurodevelopment. *Front Public Health,* 10, 871218. 10.3389/fpubh.2022.871218.

Bartoskova Polcrova, A., Dalecka, A., Szabo, D., Gonzalez Rivas, J. P., Bobak, M. & Pikhart, H. 2024. Social and environmental stressors of cardiometabolic health. *Scientific Reports,* 14, 14179. 10.1038/s41598-024-64847-2.

Eroglu, T., Capone, F. & Schiattarella, G. G. 2024. The evolving landscape of cardiometabolic diseases. *eBioMedicine,* 109. 10.1016/j.ebiom.2024.105447.

Sarigiannis, D., Anesti, O., Papaioannou, N., Karakoltzidis, A. & Karakitsios, S. 2026. Computational standards and tools for exposome-wide association studies linking the human exposome with health outcomes. *Environment International,* 208, 110117. https://doi.org/10.1016/j.envint.2026.110117.

Sarigiannis, D. A., Papaioannou, N., Handakas, E., Anesti, O., Polanska, K., Hanke, W., Salifoglou, A., Gabriel, C. & Karakitsios, S. 2021. Neurodevelopmental exposome: The effect of in utero co-exposure to heavy metals and phthalates on child neurodevelopment. *Environmental Research,* 197, 110949. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110949.

Urban Exposome and Respiratory Health: ExWAS Evaluation of a Green-Space Walking Intervention in the Thessaloniki URBANOME Living Lab

T. Papageorgiou[1,2], N. Papaioannou[1,2,5], I. S. Frydas[1,2], C. Gabriel[1,2], Dayna R. Schultz[1,2], A. Chatzimpaloglou[1,2,5], F. Nikiforou[1,2], M. Kermenidou[1,2], A. Karakoltzidis[1,2], E. Feleki[1,2], A. Gotti[1,2,6], S. Karakitsios[1,2,3,5], D. A. Sarigiannis[1,2,3,4,5]

[1] Aristotle University of Thessaloniki, Department of Chemical Engineering, Environmental Engineering Laboratory, University Campus, Thessaloniki 54124, Greece

[2] HERACLES Research Center on the Exposome and Health, Center for Interdisciplinary Research and Innovation, Balkan Center, Bldg. B, 10th km Thessaloniki – Thermi Road, 57001, Greece

[3] EnvE.X, K. Palama 11, Thessaloniki, Greece

[4] School for Advanced Study (IUSS), Science, Technology and Society Department, Environmental Health Engineering, Piazza della Vittoria 15, Pavia 27100, Italy

[5] National Hellenic Research Foundation, Athens, Athens, Greece

[6] EUCENTRE, Via Adolfo Ferrata, 1, Pavia 27100, Italy

Corresponding author email: sarigiannis@eie.gr

Keywords: *Urban exposome; respiratory health; green-space intervention; exposome-wide association study (ExWAS).*

Introduction

Non-communicable diseases (NCDs) have been increasingly associated with chronic exposure to urban environmental stressors such as air pollution, noise, and built environment characteristics. However, the pathways and mechanisms underlying these exposures to health outcomes remain not well understood (Frieden et al., 2020; Kuntić et al., 2024; Münzel et al., 2024; Münzel et al., 2020; Viegi et al., 2020). The URBANOME project has established Urban Living Labs (ULLs) in European cities to co-create urban interventions that are implemented and evaluated using harmonized health, exposure, and environmental datasets. In the Thessaloniki ULL, participants underwent respiratory health assessments before and after a short-term green space walking intervention, aiming to investigate exposure–outcome relationships using an exposome-wide association study (ExWAS) approach (Sarigiannis et al., 2026).

Materials and methods

In the first phase, more than 1,000 participants were recruited and completed standardized, validated questionnaires, as well as underwent non-invasive clinical assessments. Of the 1000 people, 246 people were recruited for the second phase, which included pre- and post-intervention tests. Participants performed daily walking for five consecutive days in four urban green spaces (Lampraki Park, Eptapyrgio-Sykies area, Pavlou Mela area, and Vosporou Park).

Additionally, the study participants underwent clinical tests before and after the intervention, which included spirometry indices such as FEV_1, FEV_1/FVC, FEF25-75, airway inflammation such as fractional exhaled nitric oxide (FENO), oxygen saturation (SpO_2), and carbon monoxide exposure biomarkers such as carboxyhaemoglobin (COHB) and COPPM. Blood samples were collected to associate clinical biomarkers and metabolomics analyses with exposure and respiratory health outcomes. For that reason, personal exposure and behavioral data were collected using wearable technology and sensors measuring particulate

matter (PM_1, $PM_{2.5}$, PM_{10}), noise and physical activity. Associations between exposure and health outcomes were assessed using the Exposome-wide Association Study (ExWAS) model in R (Sarigiannis et al., 2026). The models adjusted for demographic and lifestyle factors such as intervention area, socioeconomic status, age, gender, BMI, active and passive smoking, e-cigarette use, alcohol consumption, sport participation, sleep factors, and chronic disease status. Multiple testing correction was done using the false discovery rate (Benjamini-Hochberg) and stratification was done by age, gender, BMI, and socioeconomic status.

Results and discussion

The ExWAS model revealed significant associations between urban environment exposures and health outcomes. At baseline (Phase IIa), increased exposure to particulate matter was associated with adverse respiratory outcomes. In particular, increased $PM_{2.5}$ exposure was associated with reduced FENO, whereas increased PM_{10} exposure was associated with increased COHB and breathlessness. Traffic exposure was associated with throat irritation and reduced environment-related quality of life, whereas perceived indoor air discomfort was strongly associated with several respiratory outcomes. After the five-day green space walking intervention (Phase IIb), some exposure-outcome associations were attenuated, while $PM_{2.5}$ intake remained negatively associated with small airway function (FEF25-75). Vigorous physical activity was associated with improved lung function (FEV_1), reduced COHB, and reduced COPPM. Stratified analyses revealed continued susceptibility patterns to particulate matter and environmental exposures across age, sex, BMI, and socioeconomic status groups, affecting respiratory symptoms, lung function indicators, and exposure-related biomarkers. For example, younger participants showed stronger associations between particulate matter exposure and respiratory symptoms such as wheezing and breathlessness, whereas older participants exhibited associations with oxygen saturation and lung function changes.

Conclusions

In the Thessaloniki ULL, the integration of sensor-based exposure monitoring, clinical assessments, and ExWAS analysis was used to identify the main urban exposome determinants of respiratory health and assess the effect of a short-term intervention of walking in green spaces. Overall, the results indicate the potential attenuation of some exposure-respiratory health associations after intervention. However, particulate air pollution, traffic, and indoor air discomfort are still significant exposure factors in determining respiratory health. Stratified analyses showed susceptibility patterns, emphasizing the importance of exposure monitoring and intervention in urban planning.

Acknowledgements: The URBANOME project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under Grant Agreement Number 945391.

References

Frieden, T. R., Cobb, L. K., Leidig, R. C., Mehta, S., & Kass, D. (2020). Reducing Premature Mortality from Cardiovascular and Other Non-Communicable Diseases by One Third: Achieving Sustainable Development Goal Indicator 3.4.1. *Glob Heart*, *15*(1), 50. https://doi.org/10.5334/gh.531

Kuntić, M., Hahad, O., Al-Kindi, S., Oelze, M., Lelieveld, J., Daiber, A., & Münzel, T. (2024). Pathomechanistic synergy between particulate matter and traffic noise induced cardiovascular damage and the classical risk factor hypertension. *Antioxidants & redox signaling*. https://doi.org/10.1089/ars.2024.0659

Münzel, T., Daiber, A., & Hahad, O. (2024). Air and noise pollution—influence on or cause of heart disease. *Die Kardiologie*. https://doi.org/10.1007/s12181-023-00657-6

Münzel, T., Steven, S., Frenis, K., Lelieveld, J., Hahad, O., & Daiber, A. (2020). Environmental Factors Such as Noise and Air Pollution and Vascular Disease. *Antioxid Redox Signal*, *33*(9), 581-601. https://doi.org/10.1089/ars.2020.8090

Sarigiannis, D., Anesti, O., Papaioannou, N., Karakoltzidis, A., & Karakitsios, S. (2026). Computational standards and tools for exposome-wide association studies linking the human exposome with health outcomes. *Environ Int*, *208*, 110117. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2026.110117

Viegi, G., Maio, S., Fasola, S., & Baldacci, S. (2020). Global Burden of Chronic Respiratory Diseases. *J Aerosol Med Pulm Drug Deliv*, *33*(4), 171-177. https://doi.org/10.1089/jamp.2019.1576

Biological and Environmental Monitoring of Occupational Exposure to Metal Compounds in Recycling Facilities in Greece

A. Kevrekidou[1,2], C. Gabriel[1,2], M. Kermenidou[1,2], A. Chatzimpaloglou[1,2,4], N. Papaioannou[1,2,4], E. Renieri[1,2], S. Karakitsios[1,2,4] and D. Sarigiannis[1,2,3,4]

[1]*Aristotle University of Thessaloniki, Department of Chemical Engineering, Environmental Engineering Laboratory, University Campus, Thessaloniki 54124, Greece*

[2] *HERACLES Research Center on the Exposome and Health, Center for Interdisciplinary Research and Innovation, Balkan Center, Bldg. B, 10th km Thessaloniki – Thermi Road, 57001, Greece*

[3]*University School of Advanced Study IUSS, Pavia, Italy*

[4]*National Hellenic Research Foundation, Athens, Greece*

Corresponding author email: alkistiskebrek@gmail.com

keywords: *Occupational exposure; Risk assessment; Metal compounds; Human Biomonitoring; Environmental monitoring*

Introduction

Workers in recycling companies processing plastic and electronic waste are potentially exposed to hazardous substances, including metals, flame retardants, plasticizers, per- and polyfluoroalkyl substances, and polycyclic aromatic hydrocarbons (Julander et al., 2014; Parvez et al., 2021). Long-term exposure to these chemicals may pose health risks, yet comprehensive biomonitoring data are limited (Grant et al., 2013). As part of the European Partnership for the Assessment of Risks from Chemicals (PARC), this study aims to assess occupational exposure in Greece through biological and environmental monitoring. Biological samples and personal exposure samples from workers and environmental samples from workplaces were collected at multiple recycling plants. Samples were analyzed for the determination of mercury (Hg), lead (Pb) and cadmium (Cd) in blood, cadmium (Cd), cobalt (Co), chromium (Cr), mercury (Hg), lead (Pb), antimony (Sb), aluminium (Al), nickel (Ni), total arsenic (As), and zinc (Zn) in urine and Al, Cd, Co, Cr, Hg and Pb in dermal wipes.

Materials and methods

Sample collection was performed at four recycling companies, with a total of 55 participants, of which 35 were directly exposed workers and 20 were office workers in the same industries, used as a control group. Biological samples, blood, pre- and post-shift urine samples, and dermal wipes were collected for metal analysis, transferred to the laboratory at proper conditions and stored at -80 ^{o}C and room temperature, respectively. To proceed with the analysis, all vials used were cleaned with 5% HNO_3 and rinsed with ultra-pure water to avoid contamination. Biological samples were homogenized using a vortex mixer and diluted to 1:5 for urine and 1:20 for blood samples. For dermal wipes, microwave digestion was performed using MARS 6 method (CEM), by adding 5 mL HNO_3 65% to the wipes. After digestion, samples were diluted to 50 mL with ultra-pure water. All the samples were analyzed on Agilent 7500ce Inductively Coupled Plasma Mass Spectometer (ICP-MS)- Octopole Reaction System (ORS). Statistical analysis of the results was performed in R studio.

Results and discussion

Characteristics of the participants were derived from the questionnaires and showed that recycling workers were mainly male (85.7 %), while the control group consisted of male and female participants equally (50.0 %). Regarding the work activities of participants, out of 35 recycling workers, 19 were involved in the plastic handling industry, 14 worked in industries handling both e-waste and plastic waste and 2 of them were exclusively in e-waste handling plants. Workers had significantly higher ($p<0.05$) levels of lead (median concentrations of workers 0.44; controls 0.22 μg/g creatinine), zinc (median concentrations of workers 365.67; controls 260.02 μg/g creatinine) and antimony (median concentrations of workers 0.17; controls 0.11 μg/g creatinine) in pre-shift urine samples and lead in post-shift urine (median concentrations of workers 0.54; controls 0.23 μg/g creatinine) and blood (median concentrations of workers 13.09; controls 5.5 μg/L) compared to the control group. Moreover, metal concentrations were found to be increased during the work week, with significantly higher results ($p<0.05$) of As total, Ni and Sb in workers and Cr, Zn, Ni and Sb in controls in the post-shift urine, compared to pre-shift. Furthermore, current smokers were found to have higher lead and cadmium values in blood (median concentration 14.7; 0.9 μg/L, respectively), pre-shift (median concentration 0.5; 0.51 μg/g crt, respectively) and post-shift urine samples (median concentration 0.74; 0.63 μg/g crt, respectively) compared to non-smokers (median concentration of blood 5.96; 0.10 μg/L, pre-shift urine 0.26; 0.33 μg/g crt & post-shift 0.26; 0.33 μg/g crt, respectively) and former smokers (median concentration of blood 5.62; 0.12 μg/L, pre-shift 0.21; 0.37 μg/g crt & post-shift 0.34; 0.32 μg/g crt, respectively). Results for dermal wipes concentrations showed that workers had significantly higher values of all the metals examined, except mercury (Table 1).

Table 1. Workers' and Controls' median values (ng/cm²) of dermal wipes.

Sample	Metal	Exposed Workers-Median (ng/cm²)	Control Group Median (ng/cm²)	p-value
Dermal Wipes	**Al**	**37.78**	**12.29**	**0.00002**
	Cd	**0.03**	**0.019**	**0.00498**
	Co	**0.052**	**0.003**	**0.00002**
	Cr	**0.789**	**0.296**	**0.00002**
	Pb	**1.462**	**0.164**	**$2.32 * 10^{-7}$**
	Hg	**0.027**	**0.026**	**0.168**

Conclusions

Preliminary statistical analysis provides an initial overview of the occupational exposure to metal compounds in the waste management sector in Greece indicating increased levels of internal metal concentrations. Further analysis is required to identify sources of exposure and to explore associations with effect biomarkers in order to establish causal relationships between exposure levels and induction of adverse outcome pathways.

Acknowledgements: This project has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under Grant Agreement No 101057014

References

Grant, K., Goldizen, F. C., Sly, P. D., Brune, M.-N., Neira, M., van den Berg, M., & Norman, R. E. (2013). Health consequences of exposure to e-waste: a systematic review. *The lancet global health*, 1(6), e350-e361.

Julander, A., Lundgren, L., Skare, L., Grandér, M., Palm, B., Vahter, M., & Lidén, C. (2014). Formal recycling of e-waste leads to increased exposure to toxic metals: an occupational exposure study from Sweden. *Environ Int*, 73, 243-251. https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.07.006

Parvez, S. M., Jahan, F., Brune, M.-N., Gorman, J. F., Rahman, M. J., Carpenter, D., Islam, Z., Rahman, M., Aich, N., & Knibbs, L. D. (2021). Health consequences of exposure to e-waste: an updated systematic review. *The Lancet Planetary Health*, 5(12), e905-e920.

An adverse outcome pathway network for co-exposure to 1,4-dioxane and inorganic arsenic leading to carcinogenicity: Toward quantitative mixture risk assessment

D. A. Sarigiannis[1,2,3,4]

[1] National Hellenic Research Foundation, Athens, Greece

[2] School of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Greece

[3] School of Public Health, Yale University, New Haven, CT, USA

[4] Center for Complex Risk and Data Analysis, University School of Advanced Studies IUSS, Italy

Corresponding author email: sarigiannis@eie.gr

Keywords: Adverse outcome pathways; Mixture toxicity; 1,4-dioxane; Arsenic; Carcinogenicity; qAOP

Introduction

Chemical co-exposures challenge conventional single-substance carcinogenicity assessment because convergence across molecular pathways may amplify downstream adverse outcomes. Inorganic arsenic is an established human carcinogen with strong epidemiological evidence for cancers of the lung, urinary bladder and skin, while 1,4-dioxane is characterized as likely carcinogenic to humans primarily on the basis of animal evidence and mechanistic data (IARC, 2012; U.S. EPA, 2013; U.S. EPA, 2025). Mechanistic synthesis suggests that the two agents can be integrated within a common adverse outcome pathway (AOP) network in which oxidative stress, oxidative DNA damage, chronic tissue injury/inflammation and sustained cell proliferation act as shared key events, while inorganic arsenic further functions as a co-carcinogenic modifier through inhibition of DNA repair and epigenetic dysregulation (Cho et al., 2023; Tam et al., 2020; Webster et al., 2021). The aim of the present work was to construct an AOP network for co-exposure to 1,4-dioxane and inorganic arsenic and assess its potential value for mechanism-based mixture risk assessment.

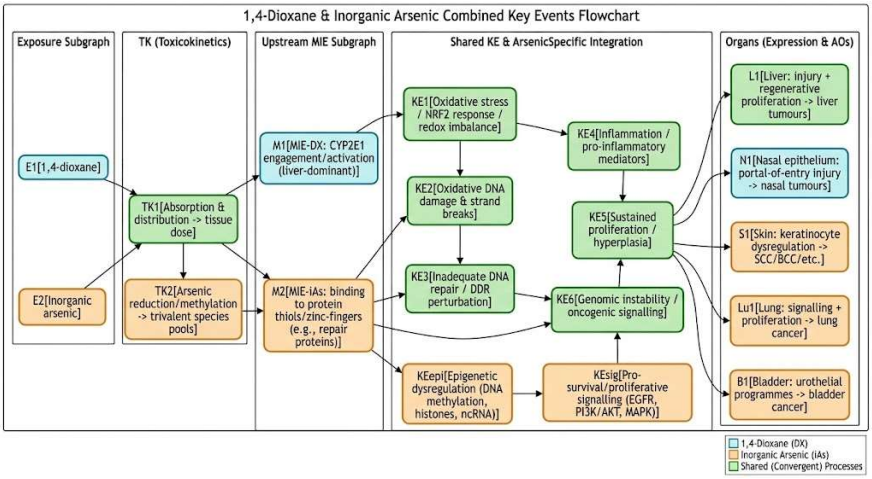
Materials and methods

A structured evidence synthesis was used to assemble a conceptual AOP network for simultaneous or temporally overlapping exposure to 1,4-dioxane and inorganic arsenic. Evidence was prioritized from OECD AOP 220 on Cyp2E1 activation leading to liver cancer and OECD AOP 296 on oxidative DNA damage leading to chromosomal aberrations and mutations, complemented by IARC and IRIS hazard evaluations and peer-reviewed mechanistic literature on oxidative stress, DNA repair inhibition and non-genotoxic carcinogenesis (Webster et al., 2021; Cho et al., 2023; Tam et al., 2020; Veltman et al., 2023). Agent-specific upstream molecular initiating events were mapped to shared downstream carcinogenic key events and organ-specific expression nodes in liver, bladder, lung, skin and nasal epithelium. Evidence strength was considered qualitatively in terms of biological plausibility, empirical support, dose-response information, temporal concordance, species concordance and the availability of mixture-specific data.

Results and discussion

The resulting network combines two mechanistic backbones. For 1,4-dioxane, the dominant module is liver-centered and consistent with a threshold-like mode of action: exceedance of metabolic clearance is followed by prolonged Cyp2E1 engagement, oxidative stress, hepatocytotoxicity, regenerative proliferation and eventual tumor formation (Lafranconi et al., 2023; Webster et al., 2021). For inorganic arsenic, the critical upstream interaction is the binding of trivalent arsenicals to protein thiols and zinc-finger domains, disrupting DNA repair proteins and redox homeostasis and thereby promoting oxidative DNA damage,

inflammatory signaling, altered methylation and proliferative adaptation (IARC, 2012; Tam et al., 2020; U.S. EPA, 2025). Integration of these two modules identifies the strongest putative synergy at the interface between 1,4-dioxane-driven oxidative DNA lesions and arsenic-mediated suppression of repair capacity, a combination expected to increase lesion persistence, mutation fixation and clonal expansion. The framework also supports a broader oxidative-stress carcinogenesis network in which tissue injury, inflammatory mediators and sustained proliferation support malignant progression (Cho et al., 2023; Veltman et al., 2023). Accordingly, the lesion formation-repair imbalance emerges as the highest-priority co-exposure key event relationship for quantitative development, while internal dose reconstruction, target-tissue arsenic speciation and time-resolved biomarkers of oxidative stress, DNA damage, repair capacity and proliferation remain the most critical data needs. The liver appears to be the most mature entry point for qAOP development because the causal chain is already formalized. Nonetheless, direct epidemiological or chronic bioassay evidence for the specific binary mixture remains limited; therefore, the proposed network should be interpreted as a biologically grounded hypothesis framework rather than a confirmed mixture-specific carcinogenicity model.



Conclusions

This work indicates that co-exposure to 1,4-dioxane and inorganic arsenic can be represented in a unified AOP network that links agent-specific upstream events with shared hallmarks of carcinogenesis. The most decision-relevant interaction is the DNA damage-repair interface, where arsenic may shift the effective threshold for persistence of oxidative lesions generated under 1,4-dioxane exposure. This creates a clear agenda for chemical engineering and systems toxicology: factorial co-exposure studies, target-tissue arsenic speciation, time-resolved biomarkers of oxidative stress and DNA repair, and integration with PBPK/PBTK, dynamic redox and clonal expansion models. Such a framework can support the next generation of mechanism-based cumulative carcinogenic risk assessment tools.

Acknowledgements: This work was funded by the European Commission's Horizon Europe R&I framework program under the grant ENVESOME.

References

Cho, E., Allemang, A., Audebert, M., Chauhan, V., Dertinger, S., Hendriks, G., Luijten, M., Marchetti, F., Minocherhomji, S., Pfuhler, S., Roberts, D. J., Trenz, K., & Yauk, C. L. (2023). Oxidative DNA damage leading to chromosomal aberrations and mutations. *OECD Series on Adverse Outcome Pathways, No. 29*. OECD Publishing. https://doi.org/10.1787/399d2c34-en

International Agency for Research on Cancer. (2012). Arsenic and arsenic compounds. In *Arsenic, metals, fibres, and dusts* (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 100C).

Lafranconi, M., Anderson, J., Budinsky, R., Corey, L., Forsberg, N., Klapacz, J., & LeBaron, M. J. (2023). An integrated assessment of the 1,4-dioxane cancer mode of action and threshold response in rodents. *Regulatory Toxicology and Pharmacology, 142*, 105428. https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2023.105428

Tam, L. M., Price, N. E., & Wang, Y. (2020). Molecular mechanisms of arsenic-induced disruption of DNA repair. *Chemical Research in Toxicology, 33*(3), 709-726. https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.9b00464

United States Environmental Protection Agency. (2013). *Toxicological review of 1,4-dioxane (with inhalation update)*. Integrated Risk Information System (IRIS).

United States Environmental Protection Agency. (2025). *IRIS toxicological review of inorganic arsenic (final report)*. Integrated Risk Information System (IRIS).

Veltman, C. H. J., Pennings, J. L. A., van de Water, B., & Luijten, M. (2023). An adverse outcome pathway network for chemically induced oxidative stress leading to (non)genotoxic carcinogenesis. *Chemical Research in Toxicology, 36*(6), 805-817. https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.2c00396

Webster, F., Lambert, I. B., & Yauk, C. L. (2021). Adverse outcome pathway on Cyp2E1 activation leading to liver cancer. *OECD Series on Adverse Outcome Pathways, No. 19*. OECD Publishing. https://doi.org/10.1787/56e9bbf0-en

15°
ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ
ΣΥΝΕΔΡΙΟ
ΧΗΜΙΚΗΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΧΑΝΙΑ | 3-5 Ιουνίου 2026

Άλλο

Ανίχνευση και εκτίμηση επικινδυνότητας των ESKAPE παθογόνων βακτηρίων σε επιφανειακό νερό

Χριστόφορος Σηφάκης, Ιωσηφίνα Γουνάκη, Δανάη Βενιέρη
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 73100
Corresponding author email: dvenieri@tuc.gr

***Λέξεις κλειδιά**: αντιβιοτικά, γονίδια ανθεκτικότητας, δημόσια υγεία, βακτηριοφάγοι*

Εισαγωγή

Το νερό είναι θεμελιώδης λίθος για τη διατήρηση της ζωής και της ανθρώπινης ευημερίας. Περίπου το 2,5% της συνολικής υδατικής μάζας της Γης (~1,4 × 10^9 km^3) αντιστοιχεί σε γλυκό νερό. Οι ποταμοί και οι λίμνες γλυκού νερού είναι αναμφισβήτητα οι πιο προσβάσιμες πηγές νερού και αποθηκεύουν περίπου το 0,007% του συνολικού διαθέσιμου νερού για ανθρώπινη κατανάλωση. Τα υδάτινα αυτά οικοσυστήματα κρύβουν αμέτρητους μικροοργανισμούς, όπως και τα ESKAPE παθογόνα βακτήρια (Aguilar-Salazar et al., 2023).

Το ESKAPE είναι ένα ακρωνύμιο που περιλαμβάνει τα επιστημονικά ονόματα έξι εξαιρετικά παθογόνων και ανθεκτικών στα αντιβιοτικά βακτηρίων, τα οποία είναι τα *Enterococcus faecium, Staphylococcus aureus, Klebsiella pneumoniae, Acinetobacter baumannii, Pseudomonas aeruginosa* και *Enterobacter* sp. Το ακρωνύμιο επεκτείνεται μερικές φορές σε ESKAPE(E), για να συμπεριλάβει και το *Escherichia coli*. Τα παθογόνα βακτήρια ESKAPE(E) διακρίνονται από άλλους παθογόνους μικροοργανισμούς λόγω της αυξημένης ανθεκτικότητάς τους στα αντιβιοτικά (De Oliveira et al., 2020). Η κλινική σημασία αυτών των βακτηρίων στον ιατρικό τομέα, καθιστά απαραίτητη την κατανόηση των μηχανισμών ανθεκτικότητας με στόχο την καταπολέμησή τους. Λόγω φυσικών και τεχνητών επιλεκτικών πιέσεων, η ανθεκτικότητα στα αντιβιοτικά στα βακτήρια συνήθως εμφανίζεται είτε μέσω γενετικής μετάλλαξης είτε μέσω οριζόντιας γονιδιακής μεταφοράς (horizontal gene transfer), μια διαδικασία γενετικής ανταλλαγής μέσω της οποίας μπορεί να εξαπλωθεί η ανθεκτικότητα.

Στόχος της εργασίας ήταν η ανίχνευση και η εκτίμηση της επικινδυνότητας για τη δημόσια υγεία των ESKAPE(E) παθογόνων βακτηρίων από συγκεκριμένες τοποθεσίες σε δείγματα από επιφανειακό νερό του ποταμού Κυλιάρη (Νομός Χανίων). Τα επιλεγμένα σημεία από τα οποία έγιναν δειγματοληψίες είναι κοντά σε βοσκοτόπια, οικισμό, άντληση, από τις εκβολές, από τις πηγές, από λιμνάζοντα νερά και από καθαρή ροή.

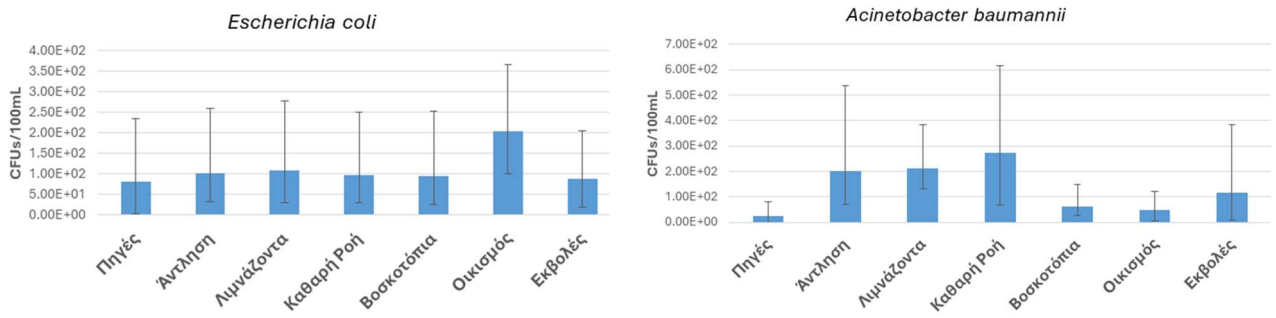
Υλικά και Μέθοδοι

Η ανίχνευση των ESKAPE παθογόνων πραγματοποιήθηκε από δείγματα επιφανειακού ύδατος της ευρύτερης περιοχής του ποταμού Κυλιάρη στον Νομό Χανίων. Οι μικροβιολογικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τα πρότυπα ISO και μέσω διήθησης των δειγμάτων ύδατος υπό κενό. Γι' αυτόν τον σκοπό χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα νιτροκυτταρίνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm. Κατόπιν, τα φίλτρα τοποθετήθηκαν σε εκλεκτικά θρεπτικά υλικά και ακολούθησε επώαση σε συγκεκριμένες συνθήκες, ανάλογα με την ανίχνευση του εκάστοτε βακτηριακού παθογόνου. Η εκτίμηση της επικινδυνότητας έγινε περαιτέρω μέσω εκτίμησης ανθεκτικότητας των ESKAPE παθογόνων σε επιλεγμένα αντιβιοτικά, μετρώντας την ελάχιστη ανασταλτική συγκέντρωσή τους (Minimum Inhibitory Concentration - MIC). Η εξέταση ανθεκτικότητας στα αντιβιοτικά έγινε για τα βακτήρια *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* και *Acinetobacter baumannii* για τα δείγματα από τις τοποθεσίες κοντά στον οικισμό, από τις εκβολές και από τις πηγές του ποταμού Κυλιάρη. Εξετάστηκαν τα τρία προαναφερθέντα βακτήρια ως προς την ανθεκτικότητά τους στο Imipenem και το Ciprofloxacin με στόχο τον καθορισμό της ευαισθησίας των βακτηρίων στα συγκεκριμένα αντιβιοτικά και συγκρίθηκαν τα αντιβιοτικά ως προς την δραστικότητά τους.

Τα συγκεκριμένα δείγματα ύδατος μελετήθηκαν, επίσης για την ύπαρξη βακτηριοφάγων των βακτηρίων *E. coli* και *K. pneumoniae*. Σκοπός της ανίχνευσης βακτηριοφάγων είναι η ανάδειξη παρουσίας κοπρανώδους μόλυνσης στο επιφανειακό νερό του ποταμού Κυλιάρη και η χρήση των συγκεκριμένων δεικτών (φάγοι) για την αξιόπιστη αξιολόγηση του επιφανειακού νερού.
Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανίχνευση γονιδίων ανθεκτικότητας σε αντιβιοτικά στα δείγματα ύδατος (antibiotic resistance genes – ARGs) με την απομόνωση κυτταρικού DNA (bacterial - bDNA) και εξωκυτταρικού DNA (eDNA). Τα γονίδια που εξετάστηκαν ήταν τα bla-OXA και Intl1 μέσω της real-time PCR.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα ESKAPE παθογόνα ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα νερού και σε πολλές περιπτώσεις ξεπέρασαν τα 10^2 CFUs/100ml. Το *P. aeruginosa* είναι το μόνο παθογόνο που ανιχνεύτηκε σε πολύ λίγα δείγματα, ενώ όλα τα υπόλοιπα ESKAPE(E) παθογόνα βακτήρια ανιχνεύτηκαν σε σχεδόν όλα τα δείγματα με μικρές διαφορές στο μέγεθος του μικροβιακού τους φορτίου. Οι ενδείξεις υποδεικνύουν ότι το μικροβιακό φορτίο στις πηγές είναι αρκετά μειωμένο (εικόνα 1), αλλά προσπαθώντας να γίνει κατανόηση σε σχέση με τον τόπο προέλευσης των δειγμάτων τα αποτελέσματα είναι αποπροσανατολιστικά. Οι ενδείξεις δείχνουν ότι μικροβιακό φορτίο άγνωστης ποσότητας του κάθε ESKAPE(E) παθογόνου βακτηρίου δύναται να είναι παρόν σε όλο το μήκος του ποταμού Κυλιάρη, στην υδάτινη μάζα, σε λιμνάζοντα νερά ή σε τρεχούμενο νερό.



Εικόνα 1. Συνολική παρουσία *E. coli* και *A. baumannii* στα σημεία δειγματοληψίας

Επίσης, στα περισσότερα από τα εξεταζόμενα δείγματα ανιχνεύθηκαν και οι δύο επιλεγμένοι βακτηριοφάγοι. Η παρουσία φάγων στο υδάτινο σώμα του ποταμού Κυλιάρη αποδεικνύει την ύπαρξη των ίδιων των ESKAPE παθογόνων, αλλά και φυσικών θηρευτών των δύο παθογόνων βακτηρίων και την μερική μικροβιακή αποφόρτιση του υδάτινου όγκου.
Τα εξεταζόμενα ESKAPE παθογόνα βακτήρια ως προς την ανθεκτικότητα τους στα αντιβιοτικά επέδειξαν ιδιαίτερα μεγάλη αντοχή στο Ciprofloxacin. Επίσης, τα περισσότερα στελέχη του *A. baumannii* ήταν ανθεκτικά στο Ciprofloxacin & Imipenem, γεγονός που υποδεικνύει την επικινδυνότητά του για τη δημόσια υγεία.
Επίσης, ανιχνεύτηταν στα περισσότερα δείγματα το bla OXA γονίδιο ανθεκτικότητας σε bDNA (βακτηριακό DNA) και σε eDNA (εξωκυτταρικό DNA) με τιμές να ξεπερνούν τα 10^3 gene copies/mL. Το intl1 clinical γονίδιο ανθεκτικότητας ανιχνεύτηκε μόνο σε bDNA, με μέγιστες τιμές ~2 x 10^3 gene copies/mL.

Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, όλα τα ESKAPE(E) παθογόνα βακτήρια ανιχνεύτηκαν στον ποταμό Κυλιάρη και η ισχυρή ανθεκτικότητα στα αντιβιοτικά επιβεβαιώθηκε ξανά μέσω των MIC και RT-PCR. Η ύπαρξη βακτηριοφάγων ιών είναι δείκτης ύπαρξης των παθογόνων βακτηρίων, ενώ παράλληλα έχει θετικό πρόσημο ως προς την μείωση του μικροβιακού φορτίου των ESKAPE(E) παθογόνων.

Αναφορές

De Oliveira, D. M., Forde, B. M., Kidd, T. J., Harris, P. N., Schembri, M. A., Beatson, S. A., ... & Walker, M. J. (2020). Antimicrobial resistance in ESKAPE pathogens. *Clinical microbiology reviews*, *33*(3), 10-1128.

Aguilar-Salazar, A., Martínez-Vázquez, A. V., Aguilera-Arreola, G., de Jesus de Luna-Santillana, E., Cruz-Hernández, M. A., Escobedo-Bonilla, C. M., ... & Bocanegra-Garcia, V. (2023). Prevalence of ESKAPE bacteria in surface water and wastewater sources: Multidrug resistance and molecular characterization, an updated review. Water, 15(18), 3200.

Machine Learning-Based Prediction of Power Loss in Mn–Zn Ferrites Using Experimental Data

Georgios Gravanis[1], Georgios Kogias[1], Vasiliki Tsakaloudi[1], Simira Papadopoulou[1,2], Spyros Voutetakis[1] and Vasileios Zaspalis[1,3]

[1]Chemical Process Engineering Research Institute, CERTH, Thessaloniki, Greece

[2]Department of Industrial Engineering and Management, IHU, Thessaloniki, Greece

[3]Department of Chemical Engineering, AUTH, Thessaloniki, Greece

Corresponding author email: ggravanis@certh.gr

keywords: *Machine Learning, Mn-Zn ferrites, power loss prediction*

Introduction

It is well known that Machine Learning (ML) has proven to be a powerful tool in chemical engineering applications such as process monitoring and fault detection in complex systems [1], property prediction through surrogate modelling [2] and others. In parallel, materials informatics has shown that ML can accelerate materials development by developing ML models that can link material recipes and processing conditions to measured performance and final product behavior [3], [4]. To this advance, an interesting but not yet explored in detail domain is the exploration of ML applicability in the prediction of Mn-Zn ferrites properties. In this work, we develop an ML framework tailored to ferrite manufacturing data and demonstrate it on a specific Mn–Zn ferrite family. Moreover, we aim to provide a practical tool that will support chemical engineering-driven ferrites material development, reducing the reliance on complex physics-based equations and trial-and-error experimentation.

Dataset and problem formulation

A well-structured experimental dataset for Mn–Zn ferrites is used to develop the ML surrogate model. The dataset combines manufacturing parameters collected across the main Mn-Zn ferrite production steps (Figure 1) with power loss measurements acquired under multiple operating conditions.

Figure 1. *Solid state processing of ferrite manufacturing.*

The input variables are organized into parameter groups corresponding to each production step, and the groups considered most relevant for efficient ML training are summarized in Table 1. Each group is further decomposed into specific descriptors, resulting in a final set of 40 engineered features that are used to predict the power loss.

Table 1. *Experimental dataset group parameters per ferrite manufacturing steps.*

Raw materials synthesis	Prefiring	Milling	Sintering
Base material synthesis %	Time	Stages (#)	Time
Dopants %	Max temperature	Hours (per stage)	Temperature

	Temperature ramp	Ball diameter (mm)	
		Ball quantity (kg)	

However, the experimental dataset has to be reformatted to be usable within an ML workflow. After the refactoring process, the final dataset comprises ~3,700 measurements from ~60 distinct ring samples, spanning six (frequency, flux-density) operating points and ten temperature setpoints between 25 and 160 °C. For most rings, the data form a relatively dense measurement grid with approximately 60 measurements per sample (6 operating points × 10 temperatures), while a subset of rings includes additional repeated measurements beyond this standard matrix. Then, this final dataset is fed into the proposed ML workflow to predict final product properties – in this case the volumetric power loss. As such the specific task is formulated as a supervised regression problem:

$$\widehat{pv} = f(\text{composition, process parameters , pv measurement parameters })$$

Results and discussion

The experimental dataset used for this study provides a quite dense coverage across operating conditions and captures recipe-level variability in composition, dopants, milling, and sintering conditions. The proposed Machine Learning workflow includes several data preprocessing steps such as noise removal, data normalization, and 5-fold cross validation to conclude to optimal ML algorithm parameters. In Figure 2 are depicted the results of a preliminary experiment utilizing the Support Vector Regressor (SVR) algorithm for power loss prediction. In order to capture the non-linearities of the process a Radial Basis Function (RBF) kernel is selected.

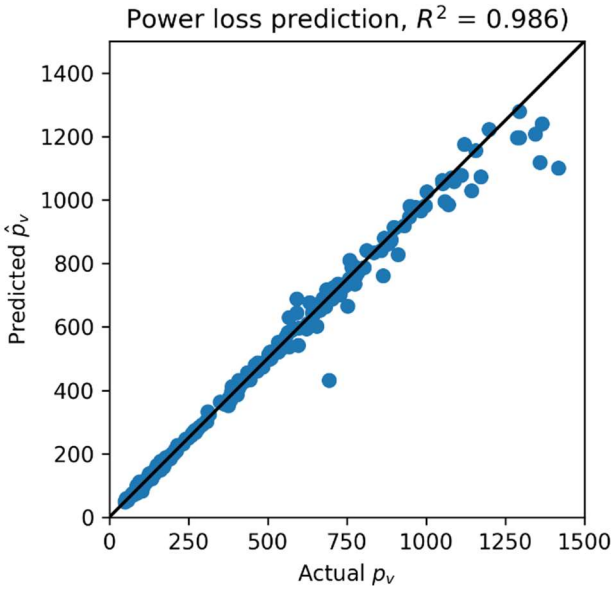


Figure 2. *Preliminary results for power loss prediction using a Support Vector Regressor (SVR).*

Conclusions

With this work we introduce a ML workflow that predicts the power loss utilizing the Mn–Zn ferrites manufacturing parameters. The preliminary tests demonstrate that ML can provide valuable insights to the material R&D process helping engineers to define crucial parameters such as base composition, dopants, prefiring and milling parameters and sintering conditions in order to get final products with predictable behavior. Ongoing work extends to other product families in order to create a ML based framework that will

produce accurate predictions for a wide spectrum of materials and manufacturing conditions and parameters.

References

[1] Gravanis, G., Dragogias, I., Papakiriakos, K., Ziogou, C. and Diamantaras, K., 2022. Fault detection and diagnosis for non-linear processes empowered by dynamic neural networks. Computers & Chemical Engineering, 156, p.107531.

[2] Gravanis, G., Papadopoulou, S., Voutetakis, S., Diamantaras, K. and Tsimpanogiannis, I.N., 2025. A machine learning approach to predict CO2 diffusivity in liquid H2O over a wide pressure and temperature range. *Fluid Phase Equilibria*, *592*, p.114325.

[3] Milyutin, V.A., Bureš, R., Fáberová, M., Birčáková, Z., Molčanová, Z., Kunca, B., Stashkova, L.A., Kollár, P. and Füzer, J., 2024. Machine learning assisted optimization of soft magnetic properties in ternary Fe–Si–Al alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, *29*, pp.5060-5073.

[4] Lu, C., Meng, F., Zhang, J. and Zhang, Z., 2025. Core Loss Prediction Model of High-Frequency Sinusoidal Excitation Based on Artificial Neural Network. *Magnetochemistry*, *11*(11), p.93.

Προσομοίωση και Βελτιστοποίηση του Υδροφορέα της λίμνης της Αγυάς στην Κρήτη

Α. Ζέρβα[1], Ν. Α. Διαγγελάκης[1,2], Γ. Π. Καρατζάς[1]

[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Γεωενέργειας, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Χανιά, Ελλάδα

Corresponding author email: gkaratzas@tuc.gr

Λέξεις κλειδιά: *διαχείριση υπόγειων υδάτων, αριθμητική προσομοίωση, βελτιστοποίηση αντλήσεων, βιώσιμη υδατική διαχείριση.*

Εισαγωγή

Η περιοχή της λίμνης της Αγυάς και των υπόγειων υδροφορέων της αποτελεί την κύρια πηγή πόσιμου νερού για την πόλη των Χανίων. Η αυξανόμενη ζήτηση νερού, ιδιαίτερα κατά τη θερινή περίοδο, σε συνδυασμό με την έντονη εποχιακή μεταβολή της διαθεσιμότητας των υδατικών πόρων, καθιστούν απαραίτητη τη συστηματική διαχείριση των υπόγειων υδάτων της περιοχής. Η ανεξέλεγκτη εκμετάλλευση των γεωτρήσεων μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική πτώση της στάθμης του υδροφορέα, αυξημένο ενεργειακό κόστος άντλησης και ενδεχόμενη υποβάθμιση του υδρογεωλογικού συστήματος.

Συνεπώς, για την αντιμετώπιση του προβλήματος εφαρμόζεται συνδυασμένη προσέγγιση προσομοίωσης και βελτιστοποίησης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται το αριθμητικό μοντέλο Princeton Transport Code (PTC) (Babu and Pinder, 1984)(1) για την προσομοίωση της ροής των υπόγειων υδάτων και την εκτίμηση της επίδρασης των αντλήσεων στη χωρική κατανομή του υδραυλικού φορτίου στον υδροφορέα. Το μοντέλο προσομοίωσης βαθμονομείται με διαθέσιμα υδρογεωλογικά δεδομένα και στη συνέχεια συνδέεται με πρόγραμμα βελτιστοποίησης (Gurobi), στοχεύοντας στον προσδιορισμό των βέλτιστων παροχών άντλησης από τις διαθέσιμες γεωτρήσεις. Επιδιώκεται η μεγιστοποίηση της αντλούμενης ποσότητας νερού (max pumping) από το υδρογεωλογικό σύστημα της Αγυάς και η ελαχιστοποίηση του συνολικού κόστους άντλησης (min cost), διασφαλίζοντας παράλληλα ότι τα υδραυλικά φορτία στους κόμβους παρατήρησης παραμένουν εντός αποδεκτών ορίων.

Υλικά και Μέθοδοι

Ο υδροφορέας διαχωρίστηκε σε δύο στρώσεις προκειμένου να προσομοιωθούν οι εκφορτίσεις υπόγειου νερού από πηγές και γεωτρήσεις άντλησης σε διαφορετικά βάθη. Η βαθμονόμηση του μοντέλου βασίστηκε σε πραγματικά δεδομένα υδραυλικών φορτίων της περιόδου 2017-2021. Οι χρησιμοποιούμενοι παράμετροι για τη βαθμονόμηση του μοντέλου του PTC είναι οι οριακές συνθήκες, η υδραυλική αγωγιμότητα και το πορώδες.

Η περίοδος προσομοίωσης χωρίστηκε σε δύο περιόδους «καταπόνησης» (stress periods), θερινή και χειμερινή, κατά τις οποίες επιβλήθηκαν διαφορετικά δεδομένα ως προς τη ζήτηση νερού, τον ρυθμό κατακρημνίσεων και τη φυσική εισροή από το νότιο όριο του μοντέλου.

Η μαθηματική διατύπωση του προβλήματος βελτιστοποίησης συνοψίζεται ως εξής:

$$max \sum_{i=1}^{n} q_i + min \sum_{i=1}^{n} q_i \, C_0 (H_i - h_i) T_{sp}$$

Η αντικειμενική συνάρτηση μετασχηματίζεται στην ακόλουθη μορφή:

$$max\left[\alpha\sum_{i=1}^{n}q_i-(1-\alpha)\sum_{i=1}^{n}q_i\,C_0(H_i-h_i)T_{sp}\right]$$

όπου:

- α είναι παράμετρος στο διάστημα [0,1], η οποία προσδιορίζεται είτε εμπειρικά είτε μέσω μετώπου Pareto,
- q_i είναι η παροχή άντλησης της γεώτρησης i (μεταβλητές απόφασης),
- C_0 είναι το κόστος άντλησης ανά μονάδα βάθους,
- H_i είναι το υψόμετρο της θέσης της γεώτρησης i,
- h_i είναι το υδραυλικό φορτίο/ ύψος στη θέση i στο τέλος της περιόδου καταπόνησης,
- T_{sp} είναι η διάρκεια της περιόδου καταπόνησης.

Οι περιορισμοί του προβλήματος είναι:

$$h_j \geq H_{ref,j}\ , j=1,\dots,J$$

$$\sum_{i=1}^{n}q_i \geq Q_{needs}$$

$$0 \leq q_i \leq Q_i$$

Για την επίλυση του προβλήματος διαχείρισης χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Gurobi Optimization (Gurobi Optimization, LLC, 2024)[(2)], το οποίο επιλύει προβλήματα γραμμικού, τετραγωνικού και μικτού ακέραιου προγραμματισμού. Η διασύνδεση του Gurobi με το περιβάλλον MATLAB επιτρέπει τη διαμόρφωση του μοντέλου βελτιστοποίησης, την επίλυσή του, καθώς και την εξαγωγή των αποτελεσμάτων εντός του ίδιου υπολογιστικού περιβάλλοντος.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η βαθμονόμηση του αριθμητικού μοντέλου υπόγειας ροής παρουσιάζει ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των υπολογισμένων και των μετρούμενων υδραυλικών φορτίων στα σημεία παρατήρησης της περιοχής μελέτης για την περίοδο αναφοράς. Με τη χρήση του μοντέλου βελτιστοποίησης, προσδιορίζονται οι βέλτιστες παροχές άντλησης από τα υπό εξέταση πηγάδια, έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η συνολική διαθέσιμη ποσότητα αντλούμενου νερού, ενώ ταυτόχρονα να περιορίζεται το ενεργειακό κόστος άντλησης. Παράλληλα το μοντέλο διασφαλίζει ότι οι στάθμες των υπόγειων υδάτων στους κόμβους παρατήρησης δεν θα υποχωρούν κάτω από προκαθορισμένα όρια ασφαλείας.

Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου πλαισίου προσομοίωσης και βελτιστοποίησης για τη διαχείριση του υδροφορέα της Αγυάς, μέσω της σύζευξης ενός αριθμητικού μοντέλου υπόγειας ροής με τεχνικές μαθηματικής βελτιστοποίησης. Τα αποτελέσματα της μελέτης συμβάλουν στον προσδιορισμό βέλτιστων στρατηγικών άντλησης που θα ικανοποιούν τη ζήτηση νερού, διασφαλίζοντας παράλληλα τη βιωσιμότητα του υδρογεωλογικού συστήματος.

Ευχαριστίες: This study is supported by the OurMED PRIMA Program project funded by the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation programme under grant agreement No. 2222.

Αναφορές

(1) Babu DK, Pinder GF, 1984. A Finite Element – Finite Difference Alternating Direction Algorithm for 3-Dimensional Groundwater Transport. Advances in Water Resources 7(3): 116-119

(2) Gurobi Optimization, LLC, 2024. Gurobi Optimizer Reference Manual, https://www.gurobi.com

Neurosymbolic Data and Knowledge Architecture for Digital Twin Applications in the Building Sector

F. Lygerakis[1], A. Malisovas[1], E. Tsekerri[1], A. Lilli[1], N.A. Diaggelakis[1], D. Kolokotsa[1]

[1]School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece
Corresponding author email: flygerakis1@tuc.gr

keywords: *Digital Twins; Knowledge Graphs; Interoperability; Ontologies; Sustainability.*

Introduction

Improving the energy performance and sustainability of buildings is a key challenge of the energy transition. Digital Twins (DTs) have emerged as an important technological approach for integrating heterogeneous data sources and developing models that represent the behavior of physical systems in real time. By leveraging data from sensors, energy systems, and building models, Digital Twins support monitoring, prediction, and decision-making. Despite their potential, the implementation of DT systems in the building sector remains challenging due to the heterogeneity and fragmentation of data generated across the different phases of the building lifecycle. These datasets are often structured using different standards, tools, and data models, which creates significant interoperability challenges. To address these issues, this work proposes a neurosymbolic data and knowledge architecture that combines semantic knowledge representation through ontologies and knowledge graphs (KGs) with a neural analytics layer capable of supporting advanced data analysis services.

Materials and methods

The proposed architecture follows a multi-layer data integration approach designed for DT applications (Figure 1). The first layer consists of data originating from the physical environment, including building characteristics, equipment specifications, sensor measurements, energy consumption data, and performance indicators.

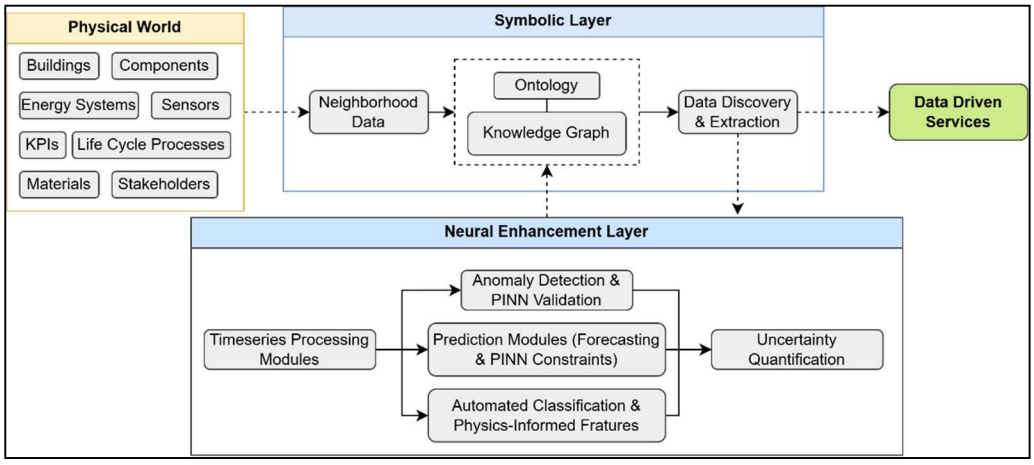


Figure 1. Neurosymbolic data and knowledge architecture for Digital Twin applications.

These data are integrated into a symbolic knowledge representation layer (Symbolic Layer) where semantic interoperability is achieved through the use of ontologies and KGs. In this layer, widely adopted standards from the building domain are utilized, including Industry Foundation Classes (IFC), Brick Schema, and SAREF, enabling a standardized representation of building elements, systems, and sensors. On top of the symbolic layer, a Neural Enhancement Layer is implemented. This layer incorporates data analytics and machine learning techniques, including time-series analysis, energy consumption forecasting, and anomaly detection, enabling the development of advanced analytical services within the DT environment.

Results and discussion

The proposed architecture is illustrated in Figure 1, presenting the neurosymbolic approach that integrates a symbolic knowledge layer with a neural analytics layer. Within the symbolic layer, heterogeneous datasets are semantically integrated using KGs, allowing structured representation of building systems, operational data, and lifecycle information. The neural enhancement layer then applies advanced analytics techniques to support predictive services such as energy demand forecasting and anomaly detection in operational data streams. The analysis of data requirements demonstrated that no single data model or standard is capable of representing the complete range of information required for DT applications. Therefore, a mapping of key data categories to existing interoperability standards was performed (Table 1).

Table 1. Mapping of data categories to interoperability standards

Data Category	Main Standard	Supporting Standards	Mapping Objective
Stakeholder roles and access needs	Digital Building Logbook	bSDD, IFC	Definition of user access and data governance
Lifecycle workflows	IFC	Brick, BIMERR	Representation of structured lifecycle information
Operational data and system monitoring	Brick Schema	SAREF	Organization of sensor and system data
Energy performance data	IFC, Brick	SAREF	Linking building properties with operational measurements
Sustainability and material circularity data	IFC, BIMERR	bSDD, Digital Building Logbook	Representation of material and lifecycle information
Performance indicators and KPIs	BIMERR	Brick	Support for energy and environmental performance evaluation
Data quality and validation	bSDD, Digital Building Logbook	–	Ensuring data consistency and traceability
Regulatory compliance	Digital Building Logbook	IFC, BIMERR	Support for reporting and regulatory requirements

The mapping highlights that different standards address complementary aspects of building data representation. IFC is primarily used for the structured representation of building components, while Brick Schema focuses on the representation of building systems and sensors. SAREF supports interoperability between smart devices and energy services, whereas the Digital Building Logbook contributes to the management of lifecycle-related information. The integration of these standards through KG technologies enables the creation of a unified semantic data model capable of supporting DT applications across the building lifecycle.

Conclusions

This study presents a neurosymbolic data and knowledge architecture for DT applications in the building sector. The proposed framework combines semantic knowledge representation through KGs with data analytics and machine learning techniques to enable advanced analytical services. The architecture contributes to addressing interoperability challenges between heterogeneous data sources and standards, while establishing the foundation for scalable data-driven services within DT environments. Future research will focus on implementing and validating the architecture in real building and energy system environments.

Acknowledgements: This work was conducted as part of the INTELLIGENT DIGITAL TOOLS FOR GREEN RENOVATION, ASSESSMENT, TRANSFORMATION, EFFICIENCY AND SUSTAINABILITY (INTEGRATES) project, which has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under grant agreement No. 101235856.

References

Benfer, R., Müller, J., 2024. Semantic digital twin creation of building systems through time series based metadata inference – A review. *Energy and Buildings.*

Teclaw, W., O'Donnell, J., Kukkonen, V., Pauwels, P., Labonnote, N., Hjelseth, E., 2024. Federating cross-domain BIM-based knowledge graph. *Advanced Engineering Informatics.*

Neural Enhancement Layer for Time-Series Intelligence in Neighborhood-Scale Digital Twin Environments

A. Malisovas[1], F. Lygerakis[1], E. Tsekeri[1], A. Lilli[1], N.A. Diaggelakis[1],D. Kolokotsa[1]

[1]School of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece
Corresponding author email: tucsolar@gmail.com

keywords: *Neural Network; Anomaly Detection; Time-series Prediction.*

Introduction

Neighborhood-scale built environments generate large volumes of sensor data describing electricity consumption, environmental conditions, and system operation. These data streams are central to Digital Twin (DT) services, yet their exploitation remains challenging due to noise, irregular sampling, sensor faults, and heterogeneous infrastructures. While neural network (NN) models have demonstrated strong performance in forecasting and anomaly detection, most approaches operate on raw or lightly processed time-series and lack structured mechanisms for handling unreliable measurements and reconstructing expected system behavior. Existing DT analytics therefore do not provide structured neural pipelines capable of filtering unreliable data and generating robust behavioral baselines under noisy multi-year sensor streams, limiting reliability and interpretability. To address this, this work focuses on the Neural Enhancement Layer, a modular analytical component for scalable time-series intelligence. The proposed methodology combines anomaly-filtered training with Δt-aware autoregressive prediction to enable robust sensor reliability assessment, extending forecasting toward diagnostic-oriented analytics.

Materials and methods

The Neural Enhancement Layer is implemented as a modular pipeline including: (i) time-series preprocessing, (ii) classification, (iii) anomaly detection, (iv) prediction, and (v) uncertainty-aware interpretation. In this study, the workflow focuses on anomaly filtering and neural prediction. The case study is conducted at the Technical University of Crete (TUC) campus, using multi-year electricity consumption data from 19 meters combined with environmental variables (temperature, humidity, wind speed, rainfall) for the period 02/01/2017–15/05/2023. Time-series are normalized to a one-minute resolution, and missing data are handled through interpolation. A regression-based anomaly detection model identifies deviations from expected behavior. Data are split into training and validation sets (80–20%), and performance is evaluated using classification metrics, emphasizing the True Negative rate, i.e. the data that both is and is expected to be reliable. Filtered data are used to train a neural prediction model with six inputs: four environmental variables, Δt between observations, and previous power (autoregressive input). The NN consists of two hidden layers (128 neurons each) and one output neuron. Performance is evaluated using RMSE, MAE, and R^2. The overall methodology is illustrated in **Figure 1**.

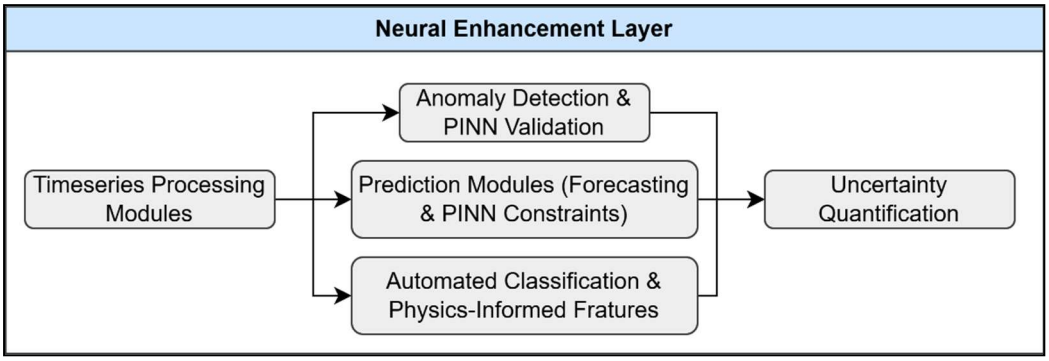
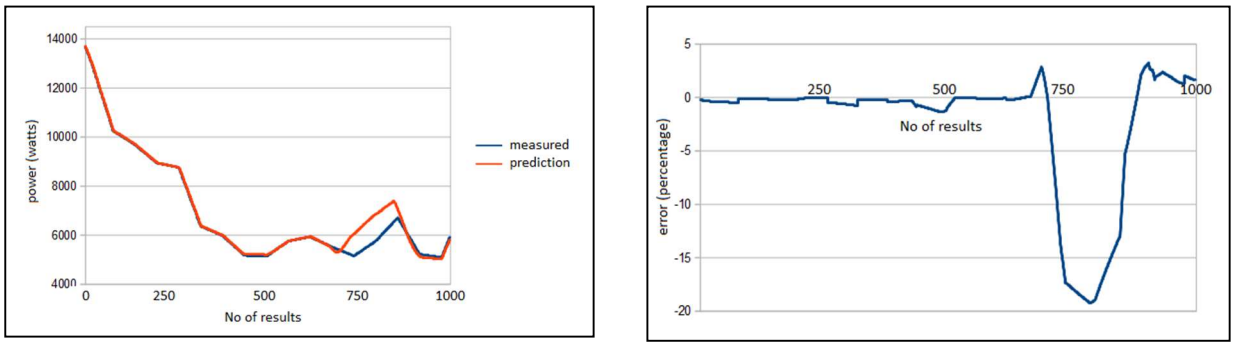


Figure 1. Neural Enhancement Methodology.

Results and discussion

The Neural Enhancement Layer demonstrated strong performance in anomaly detection and prediction. The anomaly filtering stage achieved True Negative rates between 96.02% and almost 100%, confirming reliable preservation of normal operational behavior. This aligns with studies emphasizing the importance of preprocessing for robust ML performance. The neural model achieved high accuracy, with validation R^2 values exceeding 0.9995 and low RMSE and MAE values. As shown in **Figure 2(a)**, predicted power closely follows measured values, capturing both baseline behavior and short-term variations, consistent with state-of-the-art NN approaches. Unlike conventional forecasting, the proposed method uses prediction as a behavioral baseline for diagnostics. As illustrated in **Figure 2(b)**, relative error remains low under normal conditions, while localized spikes indicate potential anomalies or measurement inconsistencies. This enables prediction error to act as a reliability indicator, bridging forecasting and fault detection. The combined interpretation of prediction accuracy (Fig. 2a) and error patterns (Fig. 2b) demonstrates the capability of the framework for fault-aware monitoring.



(a) (b)

Figure 2. (a) Measured and predicted values for Sensor 1, and (b) Fault percentage of the difference between the predicted and the measured power to the measured power for Sensor 1.

This approach responds to limitations identified in recent literature, where neural models often lack mechanisms for interpreting deviations in the context of sensor reliability and data quality. By explicitly linking prediction error to diagnostic interpretation, the Neural Enhancement Layer enables a more actionable form of time-series intelligence suitable for DT applications. The combination of accurate prediction (Fig. 2a) and interpretable error patterns (Fig. 2b) demonstrates the capability of the proposed framework to support both forecasting and fault-aware monitoring within a unified analytical pipeline.

Conclusions

This study presents a Neural Enhancement Layer for DT environments, combining anomaly-filtered learning with Δt-aware prediction for sensor reliability assessment. Results demonstrate high predictive accuracy and robust anomaly filtering across multi-year datasets. The key contribution is the use of neural prediction as a diagnostic baseline for identifying measurement irregularities in real-world infrastructures. This positions the approach as a scalable analytical component for intelligent DT monitoring. Future work will extend the methodology toward advanced neural architectures and uncertainty quantification.

Acknowledgements: This work was conducted as part of the INTEGRATES project, which has received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under grant agreement No. 101235856.

References

Tian, C., Li, M., Yan, A., Zhang, H., Liu, Q., 2026. Research on anomaly detection of building energy consumption integrating density-aware oversampling and improved positional encoding. *Energy and Buildings*, 353, 116922.

Pereira, E.L., Celeste, W.C., Silvestre, L.J., Fardin, J.F., Rocha, H.R.D., 2025. Deep learning for multi-class electrical load detection in smart X-energy systems on edge computing devices. *Expert Systems with Applications*, 292, 128461.

---

[i] Wu, H., Cui, Y., 2012. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today*, 7, 414-429.

[ii] Nobakht, N., Etghani, S.A., Hosseini, M., Aboutalebi, S.H., 2024. Two-dimensional MOF-based materials: Preparations and applications as electrodes in Li-ion batteries. *J. Energy Chem.*, 97, 388-418.

[iii] Zhang, F., Jia, Z., Wang, C., Feng, A., Wang, K., Hou, T., Liu, J., Zhang, Y., Wu, G., 2020. Sandwich-like silicon/Ti_3C_2Tx MXene composite by electrostatic self-assembly for high performance lithium ion battery, *Energy*, 195, 117047.