



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ *E.coli* ΣΕ ΝΕΡΟ ΚΑΙ
ΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**

ΕΚΠΟΝΗΣΗ :ΚΩΣΤΑΔΗΜΑ ΜΑΡΙΑ ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:ΒΕΝΙΕΡΗ ΔΑΝΑΗ

Χανιά, 2013

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	iv
Περίληψη	v
Εισαγωγή.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	2
Τεχνολογίες Απολύμανσης.....	2
1.1. Ορισμός Απολύμανσης.....	2
1.2. Μηχανισμοί Απολύμανσης.....	3
1.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την δράση των απολυμαντικών	4
1.4. Τύποι απολυμαντικών μέσων.....	7
1.5. Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού απολυμαντικού	8
1.6. Συμβατικές Μέθοδοι Απολύμανσης.....	9
1.6.1 Χλωρίωση.....	10
1.6.2 Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV)	13
1.6.3 Όζόνωση	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	20
Ετερογενής Φωτοκατάλυση.....	20
2.1. Εισαγωγή στις Εξελιγμένες Διεργασίες Οξειδωσης.....	20
2.1.1. Γενικά.....	20
2.1.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης	23
2.2. Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση	24
2.3. Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο	25
2.4. Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης	26
2.5. Ημιαγώγιμοι καταλύτες – TiO_2	29
2.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης.....	30
2.7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης	34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	37
Τα βακτήρια ως μικροοργανισμοί - δείκτες.....	37
3.1. Γενικά.....	37
3.2. <i>Escherichia coli</i> (<i>E.coli</i>).....	38
3.3. Μέθοδοι ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης <i>E.coli</i>	40
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	 42
Πειραματική Διαδικασία.....	42
4.1. Υλικά	42
4.2. Προετοιμασία Πειράματος.....	44
4.3. Ετερογενής Φωτοκατάλυση	46
4.4. Καλλιεργητική Μέθοδος.....	47
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	 49
Συζήτηση Αποτελεσμάτων	49
5.1. Επίδραση του τύπου του καταλύτη.....	49
5.2. Επίδραση της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων καταλυτών TiO_2	50
5.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη	52
5.4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των βακτηρίων <i>E.coli</i> στην απόδοση της φωτοκατάλυσης.....	53
5.5. Επίδραση καταλυτών TiO_2 εμπλουτισμένων με Co.....	54
5.6. Επίδραση καταλυτών TiO_2 εμπλουτισμένων με Mn.....	55
5.7. Επίδραση εμπλουτισμένων καταλυτών TiO_2 με Mn και Co	56
5.8. Επίδραση εμπορικών καταλυτών TiO_2	57
5.9. Επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας	58
5.10. Επίδραση της πηγής της ακτινοβολίας.....	59
5.11. Επίδραση της υδατικής μήτρας	60
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	 63
Συμπεράσματα.....	63
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	 65
Βιβλιογραφία	65

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης με τίτλο Υγειονομική και Ενεργειακή Μηχανική. Διεκπεραιώθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας και Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών & Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Βενιέρη Δανάη για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής και για την άριστη συνεργασία μας όλον αυτό τον καιρό.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τον καθηγητή κ. Μαντζαβίνο Διονύσιο και προς την Δρ. Χατζησυμεών Θάλεια για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στήριξε καθ όλη την διάρκεια φοίτησης μου στα Χανιά.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η απολύμανση του πόσιμου νερού όσο και του νερού που προέρχεται από την έξοδο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων από τον παθογόνο μικροοργανισμό *E.coli* με την μέθοδο της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Το βακτήριο *E.coli* θεωρείται ως ο καλύτερος βιολογικός δείκτης κοπρανώδους μόλυνσης και δύναται να προκαλέσει μεγάλη ποικιλία εντερικών και εξωεντερικών λοιμώξεων στον ανθρώπινο οργανισμό.

Κατά την ετερογενή φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli* χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι ημιαγωγοί ως φωτοκαταλύτες, οι οποίοι μελετήθηκαν ως προς την απόδοση τους όσον αφορά στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του συγκεκριμένου βακτηρίου. Η ανίχνευση και η καταμέτρηση του βακτηρίου στο διάλυμα της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική των διαδοχικών αραιώσεων και την επίστρωση των δειγμάτων σε θρεπτικό υλικό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε διαγράμματα όπου απεικονίζεται σε λογαριθμική κλίμακα η αδρανοποίηση των βακτηρίων *E.coli* σε CFU/mL, συναρτήσει του χρόνου.

Αναλυτικότερα πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δεκαπέντε συνολικά καταλύτες TiO_2 υπό μορφή αιωρήματος ημιαγώγιμης κόνεως. Οι δώδεκα από αυτούς ήταν καταλύτες TiO_2 εμπλουτισμένοι άλλοι με Mn άλλοι με Co και δυο με ανάμιξη και των δυο μετάλλων. Οι υπόλοιποι τρεις ήταν εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες ο Degussa P25, ο Hombikat και ο Trolox. Ο σκοπός των εμπλουτισμένων καταλυτών TiO_2 ήταν για να απορροφούν και στο ορατό φως και όχι μόνο στην υπεριώδη ακτινοβολία. Όπως φαίνεται όμως στα αποτελέσματα κάτι τέτοιο δεν συνέβη καθώς το ποσοστό αδρανοποίησης των *E.coli* δεν μειώθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία. Παρόλα αυτά παρατηρήθηκε ότι οι εμπλουτισμένοι καταλύτες TiO_2 επέφεραν πιο γρήγορη θανάτωση των *E.coli* σε σχέση με τους εμπορικούς καταλύτες TiO_2 το οποίο είναι αρκετά ενδιαφέρον καθώς οι εμπορικοί καταλύτες TiO_2 σημειώνουν μεγάλες αποδόσεις στην ετερογενή φωτοκατάλυση και πιο συγκεκριμένα ο Degussa P25. Επομένως οι εμπλουτισμένοι καταλύτες TiO_2 πιθανότατα να αυξάνουν την απόδοση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Τα καλύτερα αποτελέσματα επέφερε ο καταλύτης PC-140 (0,1 Mn doped TiO_2) με πλήρη αδρανοποίηση των *E.coli* στα πρώτα 10 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Ακολούθησαν οι καταλύτες PC-146 (1 Co doped TiO_2) και PC-139 (0,04 Mn doped TiO_2) με πλήρη απολύμανση στα 15 min της διεργασίας. Στη συνέχεια ακολούθησαν οι υπόλοιποι εμπλουτισμένοι καταλύτες TiO_2 από τους οποίους κάποιοι είχαν παρόμοια συμπεριφορά με τους εμπορικούς καταλύτες TiO_2 . Ο Degussa P25 επέφερε πλήρη απολύμανση στα 30 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Πιο συνοπτικά στην εργασία έγιναν πειράματα όπου μελετήθηκε η επίδραση του τύπου του καταλύτη, η επίδραση της προσροφητικής ικανότητας, η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των *E.coli*, η επίδραση καταλυτών εμπλουτισμένων με Co, με Mn και τον συνδυασμό τους, η επίδραση της έντασης και της πηγής της ακτινοβολίας και η επίδραση της υδατικής μήτρας.

Εισαγωγή

Το νερό αποτελεί βασικό στοιχείο ανάπτυξης και διατήρησης της ζωής στον πλανήτη. Η επιβάρυνση της κατάστασης του τις τελευταίες δεκαετίες με ανόργανους και οργανικούς ρύπους, κάνουν επιτακτική την ανάγκη, εκτός από την πιο σωστή διαχείριση των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων, την εύρεση μεθόδων ικανών να επιλύουν τα προβλήματα της ρύπανσης και μόλυνσής του. Για τον λόγο αυτό η απολύμανση έχει καταστεί αναγκαία στην σύγχρονη κοινωνία σε παγκόσμιο επίπεδο (Τσώνης, 2004).

Η απολύμανση του πόσιμου νερού μπορεί να θεωρηθεί το σημαντικότερο μέτρο για την προστασία της δημόσιας υγείας. Η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών στο πόσιμο νερό έχει συμβάλει στην δραστική μείωση των ασθενειών που μεταδίδονται από το νερό στις αναπτυσσόμενες κυρίως χώρες, ενώ η έλλειψη του μέτρου αυτού σε ορισμένες αναπτυσσόμενες χώρες είναι η αιτία χιλιάδων θανάτων.

Το πρόβλημα των επικίνδυνων παραπροϊόντων που μπορεί να σχηματιστούν κατά την διάρκεια της απολύμανσης ανέκυψε στα μέσα της δεκαετίας του 70. Από τότε αποτελεί ένα από τα πλέον συζητημένα και ερευνούμενα ζητήματα της βιομηχανίας πόσιμου νερού στον κόσμο τοποθετώντας το ζήτημα αυτό αλλά και την επεξεργασία του πόσιμου νερού γενικότερα σε νέες βάσεις. Σε ορισμένες βιομηχανικές χώρες υπήρξε μία τάση πλήρους εγκατάλειψης του χλωρίου σαν κύριο απολυμαντικό, ενώ σε άλλες επιδιώχθηκε η σημαντική ελάττωση των χρησιμοποιούμενων ποσοτήτων (Σκληβανιώτης Μ.).

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων "Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes)". Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση (O_3 , O_3 /UV-B, O_3 / H_2O_2), H_2O_2 /UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2 /UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo - Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση, κ.α.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Τεχνολογίες Απολύμανσης

1.1. Ορισμός Απολύμανσης

Απολύμανση είναι η επεξεργασία εκείνη του νερού που έχει ως σκοπό την καταστροφή ή την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών που τυχόν περιέχει, ώστε να μην είναι ικανοί για την μετάδοση των αντίστοιχων ασθενειών και να προστατευτεί η δημόσια υγεία. Γενικότερα, ως απολύμανση ορίζεται η επεξεργασία εκείνη που έχει ως σκοπό τη διατήρηση των μικροοργανισμών ενός ανοικτού ή κλειστού δικτύου νερού σε επίπεδα που παρέχουν τη βεβαιότητα ότι το νερό είναι ασφαλές για αστική κατανάλωση. Στην περίπτωση των αποβλήτων η απολύμανση αποβλέπει στην προστασία των υδάτινων αποδεκτών. Είναι ουσιώδες να διευκρινισθεί η διαφορά μεταξύ της αποστείρωσης, η οποία σημαίνει πλήρη καταστροφή όλων των μικροοργανισμών και της απολύμανσης, η οποία χαρακτηρίζεται ως η εκλεκτική ελάττωση σε ανεκτά επίπεδα των μικροοργανισμών. (Palaiologou et al., 2007)

Η απολύμανση είναι συνήθως το τελευταίο στάδιο στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και έχει ως στόχο την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, πριν την τελική τους διάθεση. Όλες οι μέθοδοι απολύμανσης που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα, στοχεύουν στην καταστροφή των βακτηριδίων, ιών και των λοιπών μικροοργανισμών που πιθανόν να είναι μολυσματικοί, ή μπορούν να εξελιχθούν σε τέτοιους (Δελημπασής Κ., 2001).

Το πρόβλημα των επικινδύνων παραπροϊόντων που μπορεί να σχηματιστούν κατά την διάρκεια της απολύμανσης ανέκυψε στα μέσα της δεκαετίας του 70. Έκτοτε αποτελεί ένα από τα πλέον συζητημένα και ερευνούμενα ζητήματα της βιομηχανίας επεξεργασμένου νερού στον κόσμο, τοποθετώντας το γενικότερα σε νέες βάσεις (http://www.deyap.gr/environment/apolimansi_nerou.pdf).

1.2. Μηχανισμοί Απολύμανσης

Οι πέντε βασικοί μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την επεξήγηση της δράσης των απολυμαντικών είναι (1) φθορά του κυτταρικού τοιχώματος, (2) μεταβολή της κυτταρικής διαπερατότητας, (3) μεταβολή της κολλοειδούς φύσης του πρωτοπλάσματος, (4) μεταβολή του γενετικού υλικού των μικροοργανισμών και (5) παρεμπόδιση της ενζυματικής δράσης.

Η φθορά ή η καταστροφή του κυτταρικού τοιχώματος θα έχει σαν αποτέλεσμα τη λύση και το θάνατο του κυττάρου. Ορισμένες ενώσεις, όπως η πενικιλίνη παρεμποδίζουν τη σύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος των βακτηρίων.

Απολυμαντικά μέσα όπως οι φαινολικές ενώσεις και τα απορρυπαντικά μεταβάλουν τη διαπερατότητα της κυτταροπλάσματικής μεμβράνης. Αυτές οι ενώσεις καταστρέφουν την εκλεκτική διαπερατότητα της μεμβράνης και επιτρέπουν τη διαφυγή ζωτικών συστατικών όπως το άζωτο και ο φώσφορος.

Η θερμότητα, η ακτινοβολία και τα ισχυρά οξέα ή τα αλκαλικά μέσα μετατρέπουν την κολλοειδή φύση του πρωτοπλάσματος. Η θερμότητα προκαλεί πήξη στην κυτταρική πρωτεΐνη και τα οξέα ή οι βάσεις μετουσιώνουν τις πρωτεΐνες, προκαλώντας θανατηφόρες επιπτώσεις.

Η ακτινοβολία UV μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό διπλών δεσμών στους μικροοργανισμούς και να προκαλέσει ρήξη ορισμένων κλώνων DNA. Όταν απορροφώνται UV φωτόνια από το DNA βακτηρίων και πρωτόζωων και το DNA και RNA ιών, μπορεί να σχηματισθούν ομοιοπολικά διμερή (covalent dimers) από τις παρακείμενες θυμίνες του DNA ή τις ουρακίλες (uracils) του RNA. Ο σχηματισμός διπλών δεσμών διακόπτει τη διαδικασία αντιγραφής, ο οργανισμός δεν μπορεί πλέον να αναπαραχθεί και παραμένει έτσι ανενεργός.

Άλλος τύπος απολύμανσης είναι η παρεμπόδιση της ενζυματικής δράσης. Οξειδωτικά μέσα όπως το χλώριο, μπορούν να μεταβάλλουν τη χημική διευθέτηση των ενζύμων και να απενεργοποιήσουν τα ένζυμα. (Palaiologou et al., 2007).

Η αποτελεσματικότητα του εκάστοτε μηχανισμού απολύμανσης μετριέται ευρέως με ένα λογαριθμικό δείκτη απομάκρυνσης του παθογόνου μικροοργανισμού, (LRV), και δίνεται από τη σχέση (Bennett A., 2008):

$$LRV = \log_{10} \frac{C_{in}}{C_{out}}$$

Όπου: C_{in} = η αρχική συγκέντρωση (τροφοδοσία) του παθογόνου μικροοργανισμού στο δείγμα

C_{out} = η συγκέντρωση του παθογόνου μικροοργανισμού μετά τη δράση του μηχανισμού απολύμανσης στο διήθημα

Έτσι για ένα δοσμένο παθογόνο μικροοργανισμό, ο δείκτης LRV 2 αναφέρεται σε 99% απομάκρυνση, ενώ ο δείκτης LRV 4 αναφέρεται σε 99,99% απομάκρυνση αντίστοιχα.

1.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την δράση των απολυμαντικών

Η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης, η οποία δηλώνει την ικανότητα των απολυμαντικών να επιδρούν στο κυτταρικό υλικό και να παρεμποδίζουν τους μηχανισμούς λειτουργίας του κυττάρου, εξαρτάται από τους εξής βασικούς παράγοντες (Φεσά Μ., 2009) :

- το είδος του απολυμαντικού
- το είδος και την κατάσταση του μικροοργανισμού
- την συγκέντρωση του απολυμαντικού
- τον χρόνο επαφής
- το pH
- τη θερμοκρασία
- τη θολερότητα
- το διαλυτό οργανικό υλικό

Είδος του μικροοργανισμού

Η απόδοση της απολύμανσης επηρεάζεται από τη φύση, τον τύπο και την κατάσταση των μικροοργανισμών. Τα πρωτόζωα είναι πιο δύσκολο να καταπολεμηθούν και ακολουθούν τα βακτήρια και οι ιοί. Μερικοί μικροοργανισμοί εμφανίζονται με ανθεκτικές μορφές (π.χ. κύστες, σπόρια), οπότε και αδρανοποιούνται δυσκολότερα. Η επιλογή του κατάλληλου απολυμαντικού γίνεται ανάλογα με την εκάστοτε περίπτωση (Πολίτη Ε., 2012).

Συγκέντρωση απολυμαντικού

Ο Watson (1908) πρότεινε μια εμπειρική λογαριθμική σχέση που συσχετίζει τη σταθερά ρυθμού αδρανοποίησης k με την συγκέντρωση του απολυμαντικού C :

$$k = C^n t$$

Όπου :

k η σταθερά ρυθμού αδρανοποίησης των μ/ο

C η συγκέντρωση του απολυμαντικού

t ο χρόνος

n ο συντελεστής αραιώσης του απολυμαντικού

$n > 1$ σημαίνει ότι η συγκέντρωση του απολυμαντικού είναι πιο σημαντική από τον χρόνο επαφής

$n = 1$ σημαίνει ότι η συγκέντρωση και ο χρόνος έχουν την ίδια βαρύτητα

$n < 1$ σημαίνει ότι ο χρόνος είναι πιο σημαντικός από την συγκέντρωση του απολυμαντικού

Συνήθως, χρησιμοποιείται η σταθερά k που αντιστοιχεί σε 99 % αδρανοποίηση των μικροοργανισμών.

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι για μεγάλες συγκεντρώσεις απολυμαντικού απαιτούνται μικροί χρόνοι επαφής, ενώ για μικρές συγκεντρώσεις μεγάλοι χρόνοι επαφής και συνεπώς μεγάλες δεξαμενές απολύμανσης (Λέκκας Θ., 2005).

Χρόνος επαφής

Ο χρόνος επαφής αποτελεί ίσως μία από τις σημαντικότερες μεταβλητές στη διεργασία της απολύμανσης. Η Harriet Chick, εργαζόμενη στην Αγγλία στις αρχές του 1900, παρατήρησε ότι για μία συγκεκριμένη συγκέντρωση απολυμαντικού, όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος επαφής τόσο μεγαλύτερη είναι η θανάτωση των παθογόνων μικροοργανισμών. Αυτή η παρατήρηση αναφέρθηκε για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία το 1908 και σε διαφορετική μορφή ο νόμος της Chick είναι (Metcalf and Eddy, 2007; Haas and Karra, 1984; Lambert and Johnston, 2000) :

$$\frac{dN}{dt} = -kN$$

Όπου :

$\frac{dN}{dt}$ είναι ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών με τον χρόνο

k η σταθερά ταχύτητας αδρανοποίησης των μικροοργανισμών, [T^{-1}]

N ο αριθμός των μικροοργανισμών σε χρόνο t

t ο χρόνος

Αν N_0 είναι ο αριθμός των μικροοργανισμών για $t=0$ τότε :

$$\frac{N}{N_0} = e^{-kt} \Rightarrow \ln \frac{N}{N_0} = -kt$$

Η τιμή της σταθεράς k λαμβάνεται από το διάγραμμα $-\ln \frac{N}{N_0}$ ως προς τον χρόνο t

Θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό θανάτωσης των μικροοργανισμών με χημικά απολυμαντικά μπορεί να προσδιορισθεί από μια μορφή της εξίσωσης *van't Hoff – Arrhenius*. Η σχέση για τον απαιτούμενο χρόνο t , ώστε να επιτευχθεί συγκεκριμένο ποσοστό θανάτωσης είναι (Metcalf and Eddy, 2007) :

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

Όπου :

t_1, t_2 ο χρόνος για δεδομένο ποσοστό θανάτωσης σε θερμοκρασίες T_1 και T_2 , αντίστοιχα

E η ενέργεια ενεργοποίησης, J/mole (ή cal/mole)

R η σταθερά των αερίων, 8.3144 J/mole·K (ή 1.99 cal/mole·K)

Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα μια πιο γρήγορη θανάτωση των μικροοργανισμών.

Θολερότητα

Η θολερότητα χρησιμοποιείται ευρέως ως μέτρο της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στο νερό. Έχει αποδειχθεί ότι επιδρά αρνητικά στη διαδικασία απολύμανσης, επειδή τα σωματίδια που τη δημιουργούν μπορεί να περιβάλλουν και να προστατεύουν τους παθογόνους μικροοργανισμούς από τη δράση του απολυμαντικού. Επιπλέον, το υλικό από το οποίο αποτελούνται τα σωματίδια αυτά απαιτεί αυξημένες δόσεις απολύμανσης, προκαλώντας έτσι μεγαλύτερη κατανάλωση απολυμαντικού (Πολίτη Ε., 2012).

Διαλυτό οργανικό υλικό

Το διαλυτό οργανικό υλικό που περιέχεται στο υπό επεξεργασία υγρό είναι δυνατόν να καταναλώσει απολυμαντικό και να οδηγήσει στη δημιουργία ενώσεων με μικρή ή καθόλου απολυμαντική ικανότητα. Επιπλέον, η παρουσία αυτού του υλικού οδηγεί στη δημιουργία ανεπιθύμητων παραπροϊόντων απολύμανσης (Πολίτη Ε., 2012).

1.4. Τύποι απολυμαντικών μέσων

Η απολύμανση συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση (1) χημικών αντιδραστηρίων, (2) φυσικών αντιδραστηρίων, (3) μηχανικών μέσων και (4) ακτινοβολίας. Στη συνέχεια εξετάζεται εν συντομία κάθε μια από τις παραπάνω τεχνικές.

Τα χημικά αντιδραστήρια που έχουν χρησιμοποιηθεί ως απολυμαντικά περιλαμβάνουν (1) το χλώριο και τις ενώσεις του, (2) το βρώμιο, (3) το ιώδιο, (4) το όζον, (5) τη φαινόλη και φαινολικές ενώσεις, (6) αλκοόλες, (7) βαρέα μέταλλα και σχετικές ενώσεις, (8) χρωστικές ενώσεις/βαφές, (9) σαπούνια και συνθετικά απορρυπαντικά, (10) ενώσεις τεταρτοταγούς αμμωνίου, (11) το υπεροξείδιο του υδρογόνου, (12) το υπεροξικό οξύ, (13) διάφορα αλκάλια και (14) διάφορα οξέα. Ισχυρά όξινο ή αλκαλικό νερό έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την καταστροφή

παθογόνων μικροοργανισμών, δεδομένου ότι το νερό με τιμή pH μεγαλύτερη από 11 ή μικρότερη από 3 είναι σχετικά τοξικό για τα περισσότερα βακτήρια. Από αυτά τα πιο κοινά απολυμαντικά μέσα είναι οξειδωτικά χημικά, ενώ το χλώριο είναι αυτό που χρησιμοποιείται περισσότερο παγκοσμίως.

Τα φυσικά απολυμαντικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι η θερμότητα, το φως και τα ηχητικά κύματα. Θερμαίνοντας το νερό στο σημείο βρασμού του για παράδειγμα, θα καταστραφούν τα κυριότερα βακτήρια που προκαλούν ασθένειες και δε βρίσκονται σε μορφή σπόρων. Η θερμότητα χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία ποτών και γαλακτοκομικών, αλλά δεν είναι κατάλληλο μέσο για την απολύμανση μεγάλων ποσοτήτων υγρών αποβλήτων λόγω του υψηλού κόστους. Ωστόσο, η παστερίωση ιλύος χρησιμοποιείται ευρέως στην Ευρώπη.

Το φως του ήλιου αποτελεί επίσης ένα καλό απολυμαντικό, κατά κύριο λόγο εξαιτίας της υπεριώδους ακτινοβολίας του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η αποσύνθεση των μικροοργανισμών που παρατηρείται στις δεξαμενές οξείδωσης οφείλεται κατά ένα μέρος στην έκθεσή τους στην ακτινοβολία UV του ηλιακού φωτός. Έχουν αναπτυχθεί ειδικές λυχνίες οι οποίες εκπέμπουν υπεριώδεις ακτίνες και έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την απολύμανση νερού και υγρών αποβλήτων. Η αποδοτικότητα της διεργασίας εξαρτάται από τη διείσδυση των ακτινών στο νερό. Η γεωμετρία επαφής μεταξύ πηγής υπεριώδους ακτινοβολίας και του νερού είναι εξαιρετικά σημαντική δεδομένου ότι τα αιωρούμενα στερεά, διαλυμένα οργανικά μόρια και το νερό το ίδιο μπορούν να απορροφήσουν την ακτινοβολία εκτός από τους μικροοργανισμούς.

Τα βακτήρια και άλλοι μικροοργανισμοί απομακρύνονται επίσης με μηχανικά μέσα κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Τέτοια μέσα μπορεί να είναι οι σχάρες, οι εξαμμητές, η καθίζηση, χημική κατακρήμνιση, βιολογικά φίλτρα, ενεργός ιλύς. Οι τρεις πρώτες διεργασίες μπορούν να θεωρηθούν ως φυσικές (Μήτρακας Μ., 2001).

1.5. Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού απολυμαντικού

Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την απολύμανση του νερού πρέπει να πληρούν κάποια κριτήρια ώστε τα αποτελέσματα να είναι επιθυμητά. Η απολυμαντική ικανότητα, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και το κόστος είναι τα πλέον

σημαντικά κριτήρια. Στην συνέχεια αναφέρονται τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει το ιδανικό απολυμαντικό (Πίνακας 1.5).

Πίνακας 1.5. Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού απολυμαντικού (Μήτρακας Μ., 2001)

Χαρακτηριστικά	Ιδιότητες / Απόκριση
Διαθεσιμότητα	Πρέπει να είναι διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες και σε λογικές τιμές
Ικανότητα εξουδετέρωσης οσμών	Πρέπει να εξουδετερώνει τις οσμές ενώ απολυμαίνει
Ομοιογένεια	Οι αραιώσεις του πρέπει να είναι ομοιόμορφες στην σύσταση
Αλληλεπίδραση με ξένα υλικά	Δεν πρέπει να απορροφάται από άλλα οργανικά υλικά εκτός από τα κύτταρα των βακτηρίων
Μη διαβρωτικό και μη χρωστικό	Δεν πρέπει να παραμορφώνει τα μέταλλα ή να λεκιάζει τα ρούχα
Μη τοξικό στις ανώτερες μορφές ζωής	Πρέπει να είναι τοξικό στους μικροοργανισμούς και μη τοξικό στους ανθρώπους και τα ζώα
Διεισδυση	Πρέπει να έχει την ικανότητα να διεισδύει δια μέσω επιφανειών
Ασφάλεια	Πρέπει να είναι ασφαλές κατά την μεταφορά, την αποθήκευση, το χειρισμό και την χρήση
Διαλυτότητα	Πρέπει να είναι διαλυτό στο νερό και στους κυτταρικούς ιστούς
Σταθερότητα	Πρέπει να έχει χαμηλή απώλεια την μικροβιοκτόνου δράσης με το χρόνο
Τοξικότητα στους μικροοργανισμούς	Πρέπει να είναι αποτελεσματικό σε υψηλές αραιώσεις
Τοξικότητα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος	Πρέπει να είναι αποδοτικό σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος

Όπως φαίνεται, ένα ιδανικό απολυμαντικό θα πρέπει να παρουσιάζει μια ευρεία ποικιλία χαρακτηριστικών. Παρόλο που μια τέτοια είδους ένωση μπορεί να μην υπάρχει, τα χαρακτηριστικά του Πίνακα 1.5 θα έπρεπε να εξετάζονται για την αξιολόγηση προτεινόμενων απολυμαντικών. Είναι επίσης σημαντικό το απολυμαντικό να είναι ασφαλές στη διαχείριση και εφαρμογή και η ισχύς ή η συγκέντρωσή του στα επεξεργασμένα νερά να είναι μετρήσιμο μέγεθος. Ο τελευταίος παράγοντας είναι ένα ζήτημα που αφορά την απολύμανση με όζον και ακτινοβολία UV διότι δεν μετράται καθόλου υπολειμματική συγκέντρωση (Μήτρακας Μ., 2001).

1.6. Συμβατικές Μέθοδοι Απολύμανσης

Κοινός στόχος όλων των μεθόδων απολύμανσης που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα είναι η καταστροφή των βακτηρίων, ιών και άλλων μικροοργανισμών

που πιθανόν να είναι φορείς ασθενειών ή μπορούν να εξελιχθούν σε παθογόνους. Σήμερα οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι απολύμανσης είναι οι εξής (Πολίτη Ε., 2012):

- **Χλωρίωση** (αέριο χλώριο, υποχλωριώδες νάτριο, διοξείδιο του χλωρίου)
- **Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV)**
- **Οζόνωση** (με παραγωγή όζοντος από ατμοσφαιρικό αέρα ή οξυγόνο)

1.6.1 Χλωρίωση

Η χλωρίωση είναι η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την απολύμανση τόσο των υγρών αποβλήτων όσο και του πόσιμου νερού και αποτελεί την πιο συνηθισμένη σήμερα τεχνολογία απολύμανσης. Τα πρώτα προβλήματα που παρουσιάστηκαν στις αρχές της δεκαετίας του '40 στις Η.Π.Α. και συνδέονταν με τη δυσάρεστη γεύση και οσμή του νερού έγιναν αφορμή για την προσπάθεια βελτίωσης της μεθόδου. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, αλλά και θεμάτων που σχετίζονται με την ασφαλή διαχείριση των εγκαταστάσεων απολύμανσης, την ελάττωση των επιπτώσεων των παραπροϊόντων απολύμανσης, τη μείωση του λειτουργικού κόστους και φυσικά τη βελτίωση της απολυμαντικής δράσης, αναπτύχθηκαν παράλληλα και με τις τεχνολογικές εξελίξεις νέες μέθοδοι χλωρίωσης ή και παραλλαγές της απολύμανσης με χλώριο (διοξείδιο του χλωρίου, υποχλωριώδες νάτριο) (Parsons et al., 2004).

Το χλώριο (Cl_2) είναι ουσία τοξική για τον άνθρωπο και τα ζώα, όμως σε χαμηλές συγκεντρώσεις οι οποίες απαιτούνται για την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών είναι αβλαβές. Πέραν της μικροβιοκτόνου του ικανότητας, το χλώριο ενεργεί και σαν οξειδωτικός παράγοντας και διασπά τις οργανικές ουσίες.

Η χλωρίωση επιτυγχάνεται με προσθήκη στο νερό είτε ελεύθερου χλωρίου είτε χημικών ενώσεων του χλωρίου. Συγκεκριμένα, οι βασικές μορφές με τις οποίες χρησιμοποιείται το χλώριο ως απολυμαντικό είναι :

- υγρό – αέριο χλώριο (Cl_2)
- υποχλωριώδη άλατα (υποχλωριώδες νάτριο NaOCl ή ασβέστιο Ca(OCl)_2)
- διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2)

Η ποσότητα του χλωρίου που απαιτείται για απολύμανση εξαρτάται από την περιεκτικότητα των οργανικών ουσιών στο νερό. Σε συνήθεις περιπτώσεις, πλήρης απολύμανση επιτυγχάνεται όταν, μετά την ανάμειξη και οξείδωση, η περιεκτικότητα

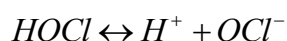
του ελεύθερου διαθέσιμου χλωρίου, στο οποίο γίνεται αναφορά παρακάτω, είναι περίπου 0.2 ppm. Περισσότερη χλωρίωση προσδίδει στο νερό οσμή και γεύση, ενώ για περιεκτικότητα μικρότερη του ορίου των 0.2 ppm δεν εξασφαλίζεται πλήρης απολύμανση. Για να μην επιδρά δυσμενώς το ελεύθερο χλώριο στον φυσικό αποδέκτη πρέπει να ελέγχεται η περιεκτικότητά του και αυτή η μέτρηση δείχνει παράλληλα αν η χλωρίωση που γίνεται είναι επαρκής. Επιπλέον, το ποσοστό καταστροφής των βακτηρίων εξαρτάται από τον χρόνο επαφής τους με το χλώριο και σαν ελάχιστος χρόνος χλωρίωσης στην καλύτερη των περιπτώσεων θεωρούνται τα 15-30 λεπτά (Νταράκας Ε., 2009).

Αν και ο τρόπος με τον οποίο το χλώριο καταστρέφει τους παθογόνους μικροοργανισμούς δεν είναι απόλυτα εξακριβωμένος, για τα βακτήρια η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι το χλώριο διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη τους και αδρανοποιεί ορισμένα ένζυμα που είναι απαραίτητα για την επιβίωσή τους. Επειδή η αντίδραση χλωρίου-ενζύμων είναι αντιστρέψιμη, σε χαμηλές συγκεντρώσεις χλωρίου είναι δυνατόν τα ένζυμα να επανασχηματιστούν και να συνεχίσουν τη λειτουργία τους (Μάρακας Χ., 2006).

Όταν το αέριο χλώριο αναμιγνύεται με το νερό σχηματίζεται υποχλωριώδες οξύ (HOCl) :



Το υποχλωριώδες οξύ είναι ασθενές και διασπάται στη συνέχεια σε ιόντα υδρογόνου (H^+) και υποχλωριώδη ιόντα (OCl^-) :



Ανάλογα με την τιμή του pH στο νερό υπερισχύει το HOCl (χαμηλό pH) ή τα υποχλωριώδη ιόντα OCl^- (υψηλό pH). Αξίζει να σημειωθεί ότι η απολυμαντική δράση του HOCl είναι ισχυρότερη από αυτήν των OCl^- (Νταράκας Ε., 2009). Αυτό οφείλεται στο ότι οι περισσότεροι μικροοργανισμοί έχουν μέσα στο νερό αρνητικό φορτίο με αποτέλεσμα τα OCl^- , λόγω του ομώνυμου φορτίου, να απωθούνται και να διεισδύουν δύσκολα στο κύτταρο, ενώ το HOCl πλησιάζει, διεισδύει ευκολότερα στο κύτταρο και αδρανοποιεί τα ένζυμα (Μάρακας Χ., 2006).

Το τμήμα του συνολικά υπάρχοντος ενεργού χλωρίου, το οποίο βρίσκεται σε μορφή υποχλωριώδους οξέως HOCl και υποχλωριωδών ιόντων OCl^- είναι γνωστό ως ελεύθερο διαθέσιμο χλώριο ή υπολειμματικό χλώριο. Σημειώνεται ότι ενεργό

χλώριο θεωρείται το άθροισμα όλων των ενώσεων χλωρίου που υπάρχουν σε κάποια χρονική στιγμή στο νερό και έχουν απολυμαντική δράση.

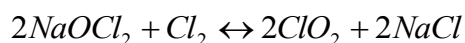
Όταν χρησιμοποιείται υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl) προκύπτει HOCl που για υψηλές τιμές του pH μετατρέπεται σε υποχλωριώδη ιόντα OCl⁻, των οποίων η απολυμαντική δράση δεν είναι αποτελεσματική :



Σε περίπτωση υψηλού pH απαιτείται διόρθωσή του για να γίνει μικρότερο του 7.5.

Για μικρές εγκαταστάσεις είναι οικονομικότερη η χρήση υποχλωριώδους ασβεστίου Ca(OCl)₂ αντί του χλωρίου. Η ουσία αυτή αντιδρά με το νερό και απελευθερώνεται χλώριο.

Το διοξείδιο του χλωρίου ClO₂ δεν διατίθεται σε εμπορεύσιμη μορφή και πρέπει να παράγεται στο σημείο χρήσης κάτω από αυστηρές συνθήκες ασφαλείας :



Έχει καλή απολυμαντική δράση και δημιουργεί πολύ λίγα παραπροϊόντα, όπως τριαλομεθάνια. Το ClO₂ είναι αέριο που παραμένει σαν υπόλειμμα στο νερό για μικρό χρονικό διάστημα και σε σύγκριση με το ελεύθερο χλώριο παρουσιάζει καλύτερη δράση έναντι παθογόνων βακτηρίων, αλλά μικρότερη έναντι ιών (Πολίτη Ε., 2012).

Πλεονεκτήματα χλωρίωσης (Δρούμπαλη Α., 2010):

- Ευκολία χρήσης της
- Χαμηλό κόστος
- Ισχυρή δραστηριότητα σε ευρύ φάσμα παθογόνων μικροοργανισμών
- Υπολειμματική δράση (το χλώριο παραμένει σαν προστατευτικός παράγοντας για αρκετό χρονικό διάστημα μέσα στο νερό)

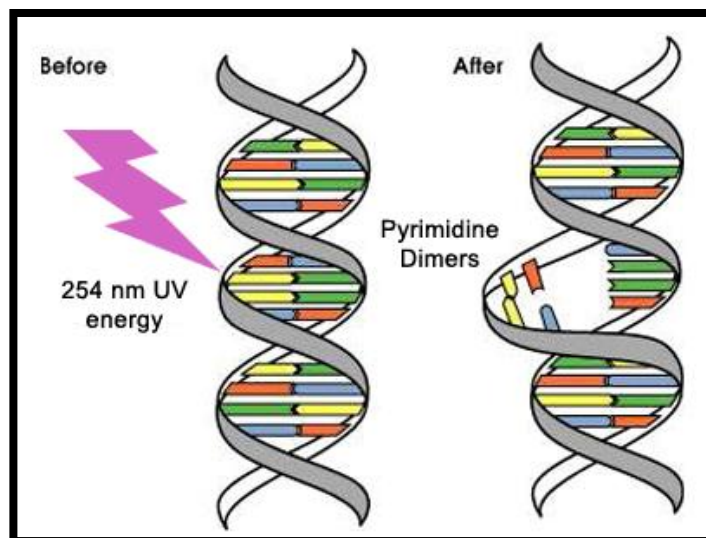
Παρόλο που η χρήση του χλωρίου για την απολύμανση του πόσιμου νερού και των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων είναι ιδιαίτερης σημασίας για τη δημόσια υγεία, η συνεχής χρήση του έχει προκαλέσει προβληματισμό και ανησυχία. Τα βασικότερα μειονεκτήματα της χλωρίωσης είναι τα ακόλουθα (Δρούμπαλη Α., 2010):

- Αντίδραση του χλωρίου με ορισμένες χημικές ενώσεις που περιέχονται στο νερό και δημιουργία επικίνδυνων παραπροϊόντων όπως τα τριαλομεθάνια, που θεωρούνται ύποπτα για καρκινογένεση
- Η χλωρίωση προσδίδει χαρακτηριστική έντονη οσμή και γεύση στο νερό, η οποία οφείλεται όχι μόνο στο χλώριο αλλά και σε διάφορα παραπροϊόντα απολύμανσης
- Απαιτείται ένα ακόλουθο βήμα αποχλωρίωσης του χλωριωμένου νερού, με στόχο να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανές τοξικές επιδράσεις των υπολειμμάτων χλωρίου καθώς και των παραπροϊόντων απολύμανσης στους υδρόβιους οργανισμούς, ειδικά στην περίπτωση που το νερό αυτό προορίζεται για επαναχρησιμοποίηση
- Η χλωρίωση δεν καθιστά το νερό απολύτως καθαρό, καθώς αρκετοί μικροοργανισμοί, όπως ιοί και παθογόνα βακτήρια, είναι ανθεκτικοί στο χλώριο, γεγονός που εγκυμονεί κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία καθιστώντας απαραίτητη τη χρήση εναλλακτικών μεθόδων απολύμανσης. Για παράδειγμα, παράσιτα όπως η *Giardia* και το *Cryptosporidium* ευθύνονται για αρκετές γαστρεντερικές παθήσεις.

1.6.2 Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV)

Η υπεριώδης (UV) ακτινοβολία βρίσκεται στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα μεταξύ του ορατού φωτός και των ακτίνων X και μπορεί καλύτερα να περιγραφεί ως αόρατη ακτινοβολία. Αυτή η μέθοδος απολύμανσης νερού και υγρών αποβλήτων είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην καταστροφή μονοκύτταρων μικροοργανισμών, όπως είναι οι παθογόνοι ιοί. Η UV ακτινοβολία δε σκοτώνει άμεσα τους μικροοργανισμούς, αλλά αδρανοποιεί το πυρηνικό DNA τους με αποτέλεσμα να παύει να λειτουργεί ο αναπαραγωγικός μηχανισμός. Η καταστροφή των μικροοργανισμών επιτυγχάνεται με την απορρόφηση της ακτινοβολίας από το γενετικό υλικό των κυττάρων τους. Η μέγιστη καταστροφική ικανότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας επιτυγχάνεται σε μήκος κύματος 250 – 265 nm, όπου αναφέρεται η μέγιστη απορρόφησή της από τα νουκλεϊνικά οξέα. Όταν το γενετικό υλικό των κυττάρων απορροφά την ενέργεια από την υπεριώδη ακτινοβολία σχηματίζονται διμερή πυριμιδίνης μεταξύ γενετικών βάσεων πυριμιδίνης στην ίδια αλυσίδα DNA, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (Μήτρακας Μ., 2001). Χάρη σε αυτό το δεσμό διμερών στην αλυσίδα του DNA, οι μικροοργανισμοί προσβάλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε ο διαχωρισμός των κυττάρων και επομένως ο

πολλαπλασιασμός τους να είναι αδύνατος : ο μικροοργανισμός γίνεται αβλαβής και θανατώνεται (Λέκκας Θ., 2005).



Εικόνα 1.6.2. Μηχανισμός δράσης της UV ακτινοβολίας (Μήτρακας Μ., 2001).

Αν και όλοι οι μικροοργανισμοί προσβάλλονται από την υπεριώδη ακτινοβολία, η ευαισθησία τους ποικίλλει, καθώς εξαρτάται από την αντίσταση στη διείσδυση της UV ακτινοβολίας. Η χημική σύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος και το πάχος του καθορίζουν την αντίσταση των μικροοργανισμών στην UV ακτινοβολία. Έκθεση των μορίων με προσβεβλημένο λόγω έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία DNA σε ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού γαλάζιου φωτός (310 – 510 nm), μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την επανόρθωση της βλάβης και πρέπει να αποφεύγεται. Αυτό το φαινόμενο αφορά ορισμένους μόνο μικροοργανισμούς και γενικά δεν αφορά τους ιούς. Για παράδειγμα, ο *Streptococcus* δεν φωτοεπισκευάζεται, ενώ αντίθετα η *Shigella* φωτοεπισκευάζεται (Νταρακάς Ε., 2009).

Η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης με υπεριώδη ακτινοβολία επηρεάζεται από την ποσότητα – δόση της UV ενέργειας που απορροφάται από το μικροοργανισμό. Η δόση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας (ενέργεια, mW), τον χρόνο κατά τον οποίο ο μικροοργανισμός εκτίθεται σε αυτήν (διάρκεια ακτινοβολίας, sec) και είναι αντιστρόφως ανάλογη με την επιφάνεια του υγρού στο οποίο εφαρμόζεται (cm²).

Επομένως, η δόση μετριέται σε $\left[\frac{mW \cdot s}{cm^2} \right]$. Παρόλα αυτά, αύξηση της δόσης οδηγεί

συχνά σε μειωμένη απολυμαντική δράση λόγω προσρόφησης των βακτηρίων στα αιωρούμενα σωματίδια. Μια άλλη παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη

είναι ότι ορισμένες ανόργανες και οργανικές ενώσεις απορροφούν στο μήκος κύματος της εκπεμπόμενης UV ακτινοβολίας (Νταρακάς Ε., 2009).

Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι μη-ιονίζουσα και περιλαμβάνει ένα εύρος μήκους κύματος από 100 – 400 nm. Με βάση τη Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού, CIE, αυτά τα μήκη κύματος ταξινομούνται σε 4 ζώνες : UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm), UV-C (200-280 nm) και V-UV (100-200 nm) (Paul Chen et al., 2007).

Το πιο σημαντικό μήκος κύματος της UV ακτινοβολίας για την απολύμανση του πόσιμου νερού είναι η UV-C, καθώς διαθέτει ισχυρή απολυμαντική δράση. Μικροοργανισμοί όπως οι ιοί, τα βακτήρια και οι μύκητες απενεργοποιούνται χάρη στη φωτοχημική δράση που παρέχει η υπεριώδης ακτινοβολία UV-C. Η πιο κοινή πηγή αυτής της ακτινοβολίας είναι ένας λαμπτήρας ατμών υδραργύρου κατασκευασμένος από χαλαζία ή από παρόμοιο υλικό, που δεν απορροφάει στο έντονο και καταστρεπτικό μη ορατό φως των 254 nm. Η UV ακτινοβολία εκπέμπεται από τη δημιουργία ενός τόξου εντός της λάμπας ατμών υδραργύρου εξαιτίας ηλεκτρικής εκκένωσης. Για να εξασφαλιστεί η απολύμανση το νερό πρέπει να είναι κατά το δυνατόν απαλλαγμένο από αιωρούμενα στερεά και ουσίες που απορροφούν το φως (Μάρακας Χ., 2006).

Η χρήση UV ακτινοβολίας είναι μια φυσική διαδικασία απολύμανσης και συνεπώς έχει χαρακτηριστικά που τη διαφοροποιούν από τις χημικές μεθόδους απολύμανσης, όπως η χλωρίωση. Η υπεριώδης ακτινοβολία επιτυγχάνει την απολύμανση προκαλώντας φωτο-βιοχημικές αλλαγές μέσα στους μικροοργανισμούς. Για να πραγματοποιηθεί μια φωτοχημική αντίδραση, 2 τουλάχιστον προϋποθέσεις πρέπει να πληρούνται :

- πρέπει να είναι διαθέσιμη ακτινοβολία ικανοποιητικής ενέργειας, ώστε να μπορέσει να αλλάξει τους χημικούς δεσμούς
- η ακτινοβολία πρέπει να απορροφηθεί από το μόριο – στόχο (μικροοργανισμό).

Έχει διαπιστωθεί ερευνητικά ότι τα νουκλεϊνικά οξέα (DNA και RNA) και οι πρωτεΐνες απορροφούν έντονα και αποτελεσματικά την υπεριώδη ακτινοβολία εντός των μηκών κύματος 250 – 265 nm. Επειδή οι χαμηλής πίεσεως λαμπτήρες τόξων υδραργύρου εκπέμπουν το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας τους σε ένα μήκος κύματος μέσα σε αυτό το εύρος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για

να προκαλέσουν μια φωτο-βιοχημική αλλαγή στους μικροοργανισμούς (μετάλλαξη για την περίπτωση του DNA) (Parsons et al., 2004).

Πλεονεκτήματα απολύμανσης με UV ακτινοβολία (Tchobanoglous, 2006) :

- Αποδοτικό απολυμαντικό
- Μη υπολειμματική τοξικότητα
- Περισσότερο αποδοτικό από το χλώριο στην απενεργοποίηση των περισσότερων ιών, σπόρων, κυστών
- Μη σχηματισμός DBP (υπο-προϊόντα απολύμανσης) στις δοσολογίες που χρησιμοποιούνται για την απολύμανση
- Δεν αυξάνει το επίπεδο των TDS (ολικά διαλυμένα στερεά) στην επεξεργασμένη εκροή
- Αποδοτικό στην καταστροφή των ανθεκτικών οργανικών συστατικών όπως η NDMA (N- νιτροσοδιμεθυλαμίνη)
- Βελτιωμένη ασφάλεια σε σχέση με την χρήση χημικών απολυμαντικών
- Απαιτεί μικρότερο χώρο από την απολύμανση με χλώριο
- Σε υψηλότερες δόσεις UV από αυτές που απαιτούνται, η ακτινοβολία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειώσει τη συγκέντρωση ιχνο-ποσοτήτων οργανικών συστατικών (π.χ. NDMA, νιτροσοδιμεθυλαμίνη)

Μειονεκτήματα απολύμανσης με UV ακτινοβολία (Tchobanoglous, 2006) :

- Μη άμεση μέτρηση για τον έλεγχο της επιτυχίας της απολύμανσης
- Δεν παρέχει υπολειμματική συγκέντρωση
- Λιγότερο αποδοτικό στην απενεργοποίηση κάποιων ιών, σπόρων και κυστών στις χαμηλές δοσολογίες που χρησιμοποιούνται για κολοβακτηρίδια
- Καταναλώνει ενέργεια
- Είναι κρίσιμος ο υδραυλικός σχεδιασμός του UV συστήματος
- Σχετικά ακριβό
- Απαιτείται μεγάλος αριθμός UV λυχνιών όταν χρησιμοποιούνται συστήματα χαμηλής – πίεσης χαμηλής- έντασης
- Οι λυχνίες χαμηλής-πίεσης χαμηλής-έντασης απαιτούν καθαρισμό με οξύ για να απομακρυνθούν οι επικαθίσεις αλάτων
- Διαθεσιμότητα του χημικού συστήματος για βοηθητικές χρήσεις, όπως ο έλεγχος οσμών.

1.6.3 Οζόνωση

Η επεξεργασία νερού και λυμάτων με αέριο όζον (O_3), κερδίζει συνεχώς έδαφος τα τελευταία 20 χρόνια ειδικότερα στις βιομηχανικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας σταδιακά και σταθερά το χλώριο. Το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και ασφαλέστερο στην χρήση συγκρινόμενο με άλλα οξειδωτικά μέσα, όπως του διοξειδίου του χλωρίου (ClO_2) (Δελημπασής Κ., 2001). Η διεθνής εμπειρία έχει καταδείξει ότι η χρήση του όζοντος αποτελεί ιδανική λύση για προχωρημένη επεξεργασία υγρών αποβλήτων με στόχο την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση.

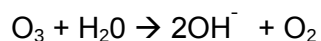
Το όζον είναι ένα άχρωμο αέριο με έντονη οσμή το οποίο σχηματίζεται κατά την έκθεση του οξυγόνου σε ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης ή από την υπεριώδη ακτινοβολία. Στο επίπεδο της θάλασσας είναι πολύ δύσκολο να βρεθεί και σε περίπτωση που υπάρχει είναι εξαιρετικά ασταθές. Οι συνήθεις συγκεντρώσεις ανίχνευσης όζοντος είναι 0.1 ppm έχοντας χρόνο ζωής γύρω στα 30 λεπτά και στη συνέχεια μετατρέπεται σε οξυγόνο.

Έτσι λοιπόν το όζον παράγεται βιομηχανικά από ατμοσφαιρικό αέρα που έχει υποστεί κατάλληλη επεξεργασία ή από καθαρό οξυγόνο. Το αέριο όζον παράγεται με ηλεκτρική εκκένωση ανάμεσα σε 2 ηλεκτρόδια τάσης 10 – 20 KV. Η αντίδραση παραγωγής όζοντος λαμβάνει χώρα σε κατάλληλο αντιδραστήρα που ονομάζεται οζονιστήρας. Λόγω του μικρού χρόνου ζωής, το όζον πρέπει να χρησιμοποιείται αμέσως μετά την παραγωγή του.

Το όζον έχει πολύ ισχυρή και γρήγορη απολυμαντική δράση επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα καταστροφή των ιών. Η ποσότητα όζοντος που απαιτείται για την απολύμανση βιολογικά κατεργασμένων λυμάτων είναι 15 – 20 gr/m^3 λυμάτων και η διάρκεια της αντίδρασης είναι 15-30 λεπτά. Για πλήρη καταστροφή των κυτταρικών δεσμών ακόμη και στην περίπτωση των ιών απαιτούνται υπολειμματικές συγκεντρώσεις από 0.2 – 0.5 mg/L με χρόνο επαφής 6 λεπτά (Νταρακάς Ε., 2009).

Η αστάθεια του μορίου του όζοντος συντελεί στο να βρίσκει εφαρμογή στην επεξεργασία λυμάτων. Το δυναμικό οξειδωσης του όζοντος είναι 2,07 V. Αυτό του επιτρέπει να διασπά τις οργανικές ενώσεις τις οποίες άλλα οξειδωτικά αδυνατούν να οξειδώσουν.

Σε θερμοκρασίες αέρα περιβάλλοντος, 30°-35°C, το όζον αποσυντίθεται σε οξυγόνο και ρίζες υδροξυλίου, κάθε ένα από τα οποία έχει ένα δυναμικό οξειδωσης υψηλότερο από αυτό του όζοντος.



Αν και οι ομάδες ελεύθερων ριζών έχουν χρόνο ζωής πολύ μικρό, η δράση τους συντελεί στην ολική δράση του όζοντος (Δελημπασής Κ., 2001).

Το όζον μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και για την απόσμιση του νερού. Μικρές ποσότητες όζοντος της τάξης των 1 – 2 mg/L , προστιθέμενες στο νερό, είναι ικανές να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις που περιέχουν θείο και άζωτο και είναι οι κύριες αιτίες των οσμών. Παράλληλα με την αφαίρεση των οσμών, η χρήση όζοντος εμποδίζει την επανεμφάνισή τους. Οι αερόβιες συνθήκες που δημιουργούνται κατά την επεξεργασία με όζον αποκλείουν το σχηματισμό οσμών. Η ικανότητα απόσμισης του όζοντος στηρίζεται αφενός στην αντιμικροβιακή δράση μέσω οξείδωσης των πρωτεϊνικών δομών βακτηρίων ή ιών και αφετέρου στην οξείδωση των οσμηρών ενώσεων ή στο σχηματισμό ασταθών ενώσεων με τους φορείς των οσμών (ουρία, φαινόλες κ.λ.π.) (Νταρακάς Ε., 2009).

Πλεονεκτήματα απολύμανσης με όζον (Νταρακάς Ε., 2009) :

- Απουσία προβλημάτων ασφάλειας σε σχέση με τη μεταφορά και την αποθήκευση
- Εξαιρετικές απολυμαντικές ιδιότητες. Καταστρέφει ταχύτατα μικροοργανισμούς ανθεκτικούς στο χλώριο ή άλλα απολυμαντικά, όπως αμοιβάδες, κόκκους, μύκητες, μυξομύκητες, φύκια, σπόρους και κύστες
- Μικροί χρόνοι εφαρμογής (ο οζονισμός απαιτεί περίπου 10 min, ενώ η χλωρίωση 30-35 min). Η απολύμανση πραγματοποιείται σχεδόν ακαριαία
- Μικρότερη ευαισθησία της μεθόδου στο pH και τη θερμοκρασία. Η απολυμαντική δράση μένει αναλλοίωτη για 2-30 °C και pH 6-10
- Βελτίωση της ποιότητας του υδάτινου αποδέκτη λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου στο αέριο εξόδο
- Δεν προκαλείται αύξηση των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) στα επεξεργασμένα απόβλητα
- Επιτυγχάνεται μείωση του χρώματος και της θολότητας των αποβλήτων
- Το υπολειμματικό O_3 μιας διεργασίας απολύμανσης είναι εξίσου τοξικό με το υπολειμματικό Cl_2 , αλλά αποσυντίθεται πολύ γρήγορα, οπότε δεν δημιουργεί προβλήματα στον υδάτινο αποδέκτη

Μειονεκτήματα απολύμανσης με όζον (Νταρακάς Ε., 2009) :

- Υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος

- Ορισμένα βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν ρύπους που καταναλώνουν οξειδωτικό ανταγωνιστικά, γεγονός που μπορεί να καταστήσει τον οζονισμό ασύμφορο
- Απαιτείται πιλοτική εγκατάσταση για να βρεθεί η βέλτιστη δόση όζοντος
- Σχηματίζονται ενώσεις επικίνδυνες για την υγεία όπως εποξειδία, βρωμικά και βρωμιωμένες οργανικές ενώσεις

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ετερογενής Φωτοκατάλυση

2.1. Εισαγωγή στις Εξελιγμένες Διεργασίες Οξειδωσης

2.1.1. Γενικά

Η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων, όπως ο ευτροφισμός, η ρύπανση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών αποτελούν απειλή τόσο για την οικονομική ευημερία, όσο και για την ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη. Ταυτόχρονα το φαινόμενο της λειψυδρίας, που μαστίζει περίπου το 1/5 του παγκόσμιου πληθυσμού, απαιτεί τη δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού, τουλάχιστον για μια σειρά από χρήσεις όπως για παράδειγμα την άρδευση. Μια τέτοια εναλλακτική πηγή νερού είναι και τα κατάλληλα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (Μάνιος, 2003).

Η έντονη βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών έχει οδηγήσει στη δημιουργία ή/και χρήση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, τα κατάλοιπα των οποίων καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Οι βιολογικές διεργασίες δεν είναι αρκετά αποτελεσματικές για την επεξεργασία τέτοιων βιομηχανικών αποβλήτων, διότι σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντισυμβατικές λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν αποδομούνται ή αποδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. τασιενεργές χρωστικές ουσίες, απόβλητα ελαιοτριβείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων κ.α.). Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας νερού και στα υγρά απόβλητα, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες και οργανικούς μικρορύπους (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές, φαρμακευτικές ενώσεις κ.τ.λ.) (Ince et al., 2000).

Η ανάγκη αντιμετώπισης της ρύπανσης των επιβαρημένων επιφανειακών και υπογείων υδάτων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πληθώρας μεθόδων για τον καθαρισμό τους. Ωστόσο, οι μέθοδοι που συνήθως εφαρμόζονται (φυσικές, χημικές, βιολογικές) δεν έχουν την απαιτούμενη αποτελεσματικότητα (Δραγανίγος, 2009).

Τα τελευταία χρόνια μελετάται η χρήση των λεγόμενων «Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης» (Advanced Oxidation Processes – AOPs). Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), ο οζονισμός (O_3 , O_3 /UV-B, O_3 / H_2O_2), H_2O_2 /UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2 /UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton (ομογενής φωτοκατάλυση), η υγρή οξειδωση, η ηλεκτροχημική οξειδωση κ.α. Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία δραστικών ενδιάμεσων, κατά κύριο λόγο ριζών υδροξυλίου ($OH^\bullet$) οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, με τη βοήθεια των οποίων γίνεται η ανοργανοποίηση των ρύπων (Αλμπάνης και Σακκάς).

Η ραγδαία ανάπτυξη των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση και αφετέρου στους ολόένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Οι φωτοχημικές αυτές τεχνολογίες είναι απλές και καθαρές, οικονομικά αποτελεσματικές και σε πολλές περιπτώσεις παρέχουν περιβαλλοντική διαχείριση των ρυπαντών και συγχρόνως απολύμανση (Δραγανίγος, 2009).

Είναι γνωστό ότι η οξειδωτική καταστροφή των βακτηριδίων προκαλείται από την έκθεση τους σε στοιχεία όπως τα ανιόντα υπεροξειδίων ($O_2^{\bullet-}$), το υπεροξείδιο υδρογόνου (H_2O_2) και οι ρίζες υδροξυλίου ($OH^\bullet$), τα οποία μπορούν να βλάψουν τις πρωτεΐνες, τα νουκλεϊνικά οξέα και τις μεμβράνες των κυττάρων. Η αθροιστική ζημία που προκαλείται από τη δράση των παραπάνω στοιχείων (Reactive Oxygen Species - ROS) μπορεί να οδηγήσει τα κύτταρα στο θάνατο. Αρκετή δουλειά έχει γίνει εξετάζοντας τη βακτηριοκτόνο επίδραση του φωτοκαταλύτη TiO_2 μέσα από ένα ευρύ φάσμα οργανισμών συμπεριλαμβανομένων ιών, βακτηριδίων, μυκήτων, αλγών και καρκινικών κυττάρων. Εντούτοις, η κατανόηση του φωτοχημικού μηχανισμού της βιοκτονίας – βακτηριοκτονίας δράσης του παραμένει κατά ένα μεγάλο μέρος ασαφής. Ειδικότερα, η ταυτότητα των κύριων φώτο-οξειδωτικών μέσων και των ρόλων τους στο μηχανισμό της βιοκτονίας δράσης τους στους μικροοργανισμούς είναι κάτω από συνεχή έρευνα. Εντούτοις, γενικά γίνεται αποδεκτό ότι τα στοιχεία ROS όπως οι ρίζες υδροξυλίου διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο (Rincon and Pulgarin, 2005).

Σημαντικότερο από τα δραστικά ενδιάμεσα αποτελούν οι ρίζες υδροξυλίου ($OH^\bullet$), οι οποίες με δυναμικό οξειδωσης 2.8V αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα (αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, Πίνακας 2.1.1.), και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Πίνακας 2.1.1. Δυναμικό οξειδωσης διαφόρων χημικών οξειδωτικών ουσιών (Πούλιος).

Οξειδωτικό	(V)	Οξειδωτικό	(V)
F ₂	3,03	MnO ₄	1,68
OH[•]	2,80	ClO ₂	1,57
O	2,42	HClO	1,49
O ₃	2,07	Cl ₂	1,36
H ₂ O ₂	1,78	Br ₂	1,09

Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξειδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H⁺ και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανοιγμένες ενώσεις χωρίς κάποιο περιορισμό στην κλάση ή την ομάδα των ενώσεων σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά. Για παράδειγμα, στα αρωματικά συστατικά, ο αρωματικός δακτύλιος υδροξυλιώνεται και ανοίγει. Στις AOPs οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποικοδομούνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε άλλη φάση. Δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικών (Πούλιος).

Οι σταθερές ταχυτήτων αντιδράσεων (relative rate constants) οξειδωσης για μια σειρά οργανικών μορίων σε σχέση με το όζον παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.2. Αυτές οι ταχύτητες επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα του μηχανισμού της αντίδρασης μέσω ριζών υδροξυλίου (Δραγανίγος, 2009).

Πίνακας 2.1.2. Σταθερές ταχυτήτων αντίδρασης (k : $d^{-3}mol^{-1}s^{-1}$) οξείδωσης ριζών υδροξυλίου και όζοντος σε ποικιλία οργανικών ενώσεων (Δραγανίγος, 2009).

Ενώσεις	O^3	$OH^\bullet$
Χλωριωμένα αλκύνια	$10^{-1} - 10^3$	$10^9 - 10^{11}$
Φαινόλες	10^3	$10^9 - 10^{10}$
Οργανικές ενώσεις που περιέχουν Άζωτο	$10 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Αρωματικές	$1 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Κετόνες	1	$10^9 - 10^{10}$
Αλκοόλες	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$
Αλκένια	10^{-2}	$10^6 - 10^9$

2.1.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Εξελεγμένων Διεργασιών Οξείδωσης

Τα πλεονεκτήματα των Εξελεγμένων Διεργασιών Οξείδωσης είναι τα ακόλουθα:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Σημαντικό πλεονέκτημα των $OH^\bullet$ είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις AOPs διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.

- Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.
- Παρέχουν δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.

Τα μειονεκτήματα που θα μπορούσαμε να αναφέρουμε σχετικά με τις εξελιγμένες διεργασίες οξειδωσης είναι:

- Στις διάφορες μεθόδους χρησιμοποιούνται σχετικά ακριβά αντιδραστήρια.
- Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας (Πούλιος).

2.2. Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση

Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη, «φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη» (Mills and Hunte, 1997). Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσφέροντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την πραγματοποίηση της χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται.

Τη φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως $\text{OH}^\bullet$) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός καταλύτη (κόκκοι ημιαγώγιμης κόνεως) ο οποίος ενεργοποιείται από ακτινοβολία υπεριώδη (UVA) ή ορατή. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο μετατρέπει τη φωτεινή ενέργεια σε ηλεκτρική ή χημική. Ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , BiVO_4) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά την φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (Μάνιος, 2003).

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη (Πούλιος).

Η ανάπτυξη της την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με άλλες μεθόδους στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα και στον αέρα. Η ανάμιξη του

προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ. TiO_2), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο απορρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση (Dalrymple et al., 2007).

2.3. Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο

Γενικά ως φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο ορίζεται το φαινόμενο εκείνο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοιχτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένα στοιχεία βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός τους, η διαφορετικότητά τους αυτή αντικατοπτρίζεται στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτρικές ιδιότητές τους.

Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από την θερμοκρασία. Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει την συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που το περιβάλλουν.

Οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, ενώ ημιαγωγοί έχουν διαφορές από τους μονωτές περισσότερο ποσοτικής φύσης και λιγότερο ποιοτικής. Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μια σημαντική παράμετρο, η οποία και καθορίζει την συμπεριφορά των υλικών, σχετικά με τις φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονιακής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Η εμφάνιση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου προϋποθέτει την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγώγιμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και

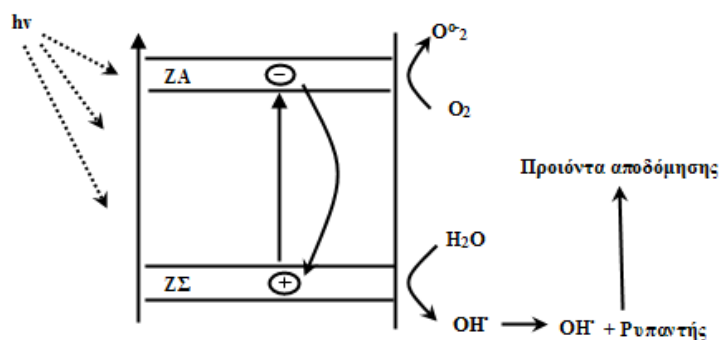
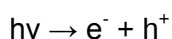
να την μετατρέψουν σε φορέα του ηλεκτρικού ρεύματος (e^-/h^+) καθώς επίσης την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα (Παλαιολόγου, 2007).

2.4. Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων, όπως αναφέρεται και παραπάνω, βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική.

Κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση ένα ημιαγώγιμο υλικό αποτελεί το στοιχείο αυτό που απορροφά την ακτινοβολία. Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονική δομή των περισσοτέρων ημιαγώγιμων υλικών περιλαμβάνει μια μέγιστα κατειλημμένη ζώνη από ηλεκτρόνια e^- , η οποία ονομάζεται ζώνη σθένους (ZS) και μια μη κατειλημμένη ζώνη η οποία ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (ZA). Οι ζώνες αυτές χωρίζονται από μία περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων η οποία ονομάζεται ενεργειακό χάσμα και η ενεργειακή διαφορά των ζωνών ονομάζεται ενέργεια χάσματος E_g .

Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος ($h\nu > E_g$) με τεχνητό ή ηλιακό φως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$) και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας (Εικόνα 2.4.1.). Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (holes, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη:



Εικόνα 2.4.1.

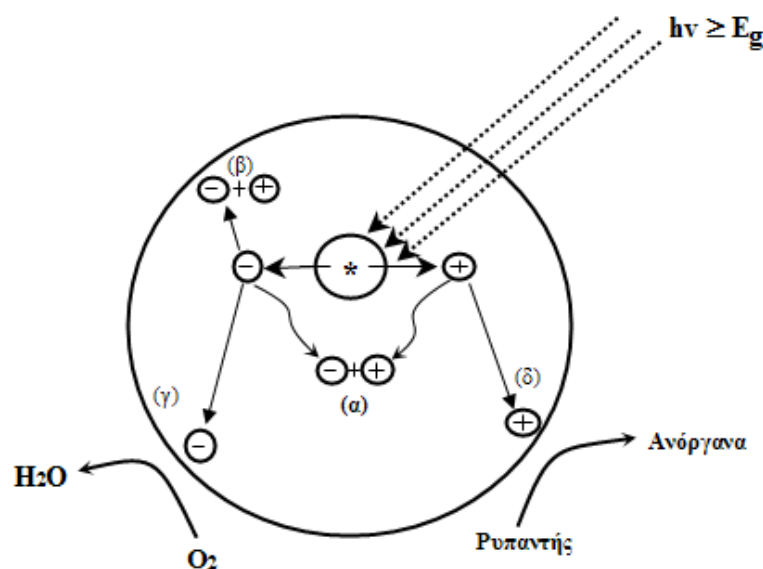
Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξείδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+/e^-) (Parsons, 2004).

Τα ζεύγη αυτά μπορούν είτε να επανασυνδυαστούν απελευθερώνοντας ενέργεια με μορφή θερμότητας, είτε να ακολουθήσουν διαφορετικές κατευθύνσεις και να μεταφερθούν στη επιφάνεια του ημιαγωγικού υλικού και να αντιδράσουν με μόρια τα οποία έχουν ροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη (Parsons, 2004).

Η επανασύνδεση, είτε στην επιφάνεια είτε στο κύριο μέρος του καταλύτη, είναι η συνήθης κατάληξη των φωτοενεργοποιημένων ζευγών οπών - ηλεκτρονίων. Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθήσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης του φωτοκαταλύτη (Ξυνίδης, 2009).

Η ενεργειακή διαφορά E_g καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών σε σχέση με την φωτοκατάλυση. Η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη (Τσίμας, 2007).

Οι σημαντικότερες διαδικασίες που συμβαίνουν σε ένα ημιαγωγικό φωτοκαταληγμένο μόριο κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε ένα υδατικό διάλυμα οξειδώσιμου ρύπου και διαλυμένου οξυγόνου φαίνονται στην Εικόνα 2.4.2. (Parsons, 2004).

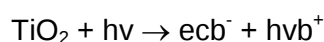


Εικόνα 2.4.2. Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγικής σκόνης με μικροφωτο-ηλεκτροχημικό στοιχείο (Parsons, 2004).

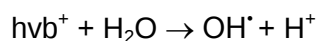
- (α) Επανασύνδεση ζεύγους οπής - ηλεκτρονίου στο εσωτερικό του κόκκου.
- (β) Επανασύνδεση ζεύγους οπής - ηλεκτρονίου στην επιφάνεια.
- (γ) Μείωση του οξυγόνου ή των οξειδωτικών ενδιάμεσων από τα φωτοδημιουργημένα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του καταλύτη.
- (δ) Οξειδωση του ρύπου ή ενός οξειδωμένου ενδιάμεσου από τις αυτοδημιουργημένες οπές στην επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας προφανώς στην ελαχιστοποίησή του.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ετερογενή φωτοκαταλυτική διεργασία είναι οι εξής (Ξεκουκουλωτάκης, 2008) :

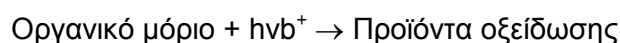
Ακτινοβόληση καταλύτη TiO_2 και φωτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων:



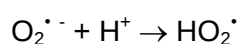
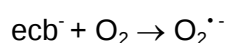
Το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό της οπής (h^+) οξειδώνει άμεσα την οργανική ένωση σε ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα και συγκεκριμένα, οι ιδιαίτερα ενεργές ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται με την αντίδραση των θετικά φορτισμένων οπών είτε μέσω της διάσπασης των μορίων νερού είτε μέσω της αντίδρασης των ανιόντων υδροξυλίου OH^- με τις οπές σε αλκαλικό περιβάλλον:



Οξειδωση προσροφώμενων οργανικών μορίων, από τις φωτοδημιουργημένες οπές, στην επιφάνεια του καταλύτη σε διάφορα οξειδωτικά προϊόντα:



Τα ηλεκτρόνια στην ταινία αγωγιμότητας (e^-) της επιφάνειας του καταλύτη ανάγουν το μοριακό οξυγόνο σε ανιόν ρίζας υπεροξειδίου. Το O_2 , προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη ή διαλυμένο στο νερό, λειτουργεί ως δέκτης e^- :



Αντίδραση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων με τα προσροφώμενα οργανικά συστατικά στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω αναγωγικών αντιδράσεων:

Οργανικό μόριο + $ecb^- \rightarrow$ Προϊόντα Αναγωγής

Επανασύνδεση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων και των φωτοδημιουργημένων οπών :

$ecb^- + h\nu^+ \rightarrow$ Θερμότητα + $h\nu'$

Ετερογενής TiO_2 φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων από τις ρίζες TiO_2 :

Ρίζες ($OH^\cdot$, $HO_2^\cdot$) + Οργανικά συστατικά $\rightarrow$ Προϊόντα Αποδόμησης

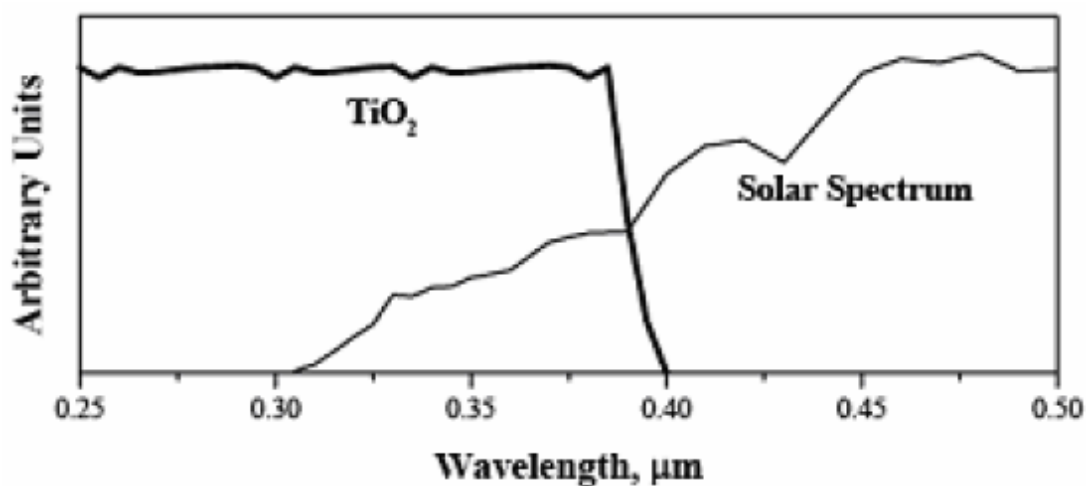
Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, TiO_2 και ακτινοβολήση του διαλύματος η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μπορεί να παρασταθεί ως εξής:

Οργανικές ενώσεις + $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O +$ Ανόργανα ιόντα

2.5. Ημιαγώγιμοι καταλύτες – TiO_2

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές όσο και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες, που επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στο περιβαλλοντικό όσο και τον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες: TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$, WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS (Παλαιολόγου, 2007), $BiVO_4$.

Ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης για την εξυγίανση υδάτων πρέπει να είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, φωτοκαταλυτικά ενεργός, εύκολος στην παραγωγή και τη χρήση και τέλος, θα πρέπει να μπορεί να ενεργοποιηθεί από το ηλιακό φως. Δυστυχώς κανένα υλικό δεν ικανοποιεί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις. Το υλικό που τις προσεγγίζει περισσότερο είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου, το διοξείδιο του τιτανίου (Titanium Dioxide – TiO_2). Μόνο πρόβλημά του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος $<388nm$). Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5-6% - Διάγραμμα 2.5.) (Parsons, 2004).



Διάγραμμα 2.5. Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και φάσμα εκπομπής του ήλιου (Rincon and Pulgarin, 2005).

Μελέτες που έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διαφόρων φωτοκαταλυτών έδειξαν επίσης ότι το TiO_2 παρουσιάζει, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Επιπλέον είναι βιολογικά αδρανές υλικό (Πούλιος).

Παρολ' αυτά η υποχρέωση του διαχωρισμού του από το αιώρημα μετά την επεξεργασία περιορίζει την πρόοδο της διαδικασίας. Βέβαια ο καταλύτης αυτής της μορφής μπορεί να ακινητοποιηθεί σε ένα κατάλληλο αδρανές υλικό το οποίο εξαλείφει το στάδιο απομάκρυνσης του καταλύτη. Σαν συνέπεια όμως αυτού η επιφάνεια του καταλύτη μειώνεται (Aguedach et al., 2004).

2.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης

Παρακάτω ακολουθεί μια εκτενής αναφορά στην επίδραση που έχει η μεταβολή μιας σειράς παραμέτρων στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας της φωτοκατάλυσης:

Συγκέντρωση καταλύτη

Η βιβλιογραφία είναι πλούσια σε μελέτες που μελετούν την επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απόδοση της διεργασίας. Αν και τα αποτελέσματα ποικίλουν, σαν γενικό συμπέρασμα προκύπτει ότι η προσπίπτουσα στον

αντιδραστήρα ακτινοβολία, η γεωμετρία του, αλλά και ο τύπος της πηγής υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ιδιαιτέρως σημαντικά στον προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης. Το σχήμα του αντιδραστήρα έχει ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση που η ακτινοβολήση γίνεται από πηγή έξω από αυτόν (π.χ. ηλιακή ακτινοβολία) (Malato, 2004).

Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση της δραστηριότητας της διεργασίας της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας ενεργών κέντρων. Ωστόσο, όταν η βέλτιστη αυτή συγκέντρωση ξεπεραστεί, η περίσσεια καταλύτη αρχικά δεν μεταβάλλει και στη συνέχεια μειώνει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που αυτά προκαλούν. Έχει επίσης παρατηρηθεί και καθίζηση του φωτοκαταλύτη σε περίπτωση υπερβολικής φόρτισης.

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η βέλτιστη τιμή εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του ρύπου, καθώς επίσης και από τον ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (που εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα). Για την επιλογή της συγκέντρωσης που θα χρησιμοποιηθεί, ιδίως εάν πρόκειται για διεργασία μεγάλης κλίμακας, απαιτούνται αποτελέσματα μετρήσεων σε εργαστηριακή κλίμακα καθώς επίσης και εκτενής ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, για διεργασίες σε αντίστοιχες συνθήκες (Gogate et al., 2004).

Οξυγόνο

Στις διεργασίες που χρησιμοποιούν την ετερογενή φωτοκατάλυση για καθαρισμό νερού, οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί και η συνολική αντίδραση ανοργανοποίησής τους περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία O_2 .

Η παρουσία αέριου ρεύματος επίσης παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθάει την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος (Malato, 2004).

pH

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, καθώς επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη επηρεάζοντας την φόρτιση της επιφάνειας του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (zero point charge - ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε $pH < pH_{rzc}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για $pH > pH_{rzc}$ είναι αρνητικά φορτισμένη. Ακόμα πολλές φορές τα προϊόντα που παράγονται από την αλλοίωση του ρύπου εξαρτώνται από το pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή του pH (Dutta et al, 2004).

Θερμοκρασία

Συνήθως τα συστήματα φωτοκατάλυσης λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου. Βέβαια η διαδικασία επανασύνδεσης των οπών με τα ηλεκτρόνια προκαλεί έκλυση ενέργειας που μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας. Στο θερμοκρασιακό εύρος 20-80 °C, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής (Τσίμας, 2007).

Μήκος κύματος της ακτινοβολίας

Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί, όπως έχει προαναφερθεί στο ενεργειακό κενό μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Εξαρτάται λοιπόν από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη. Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται TiO_2 ως φωτοκαταλύτης, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πρέπει να είναι μικρότερο των 388nm. Η χρησιμοποίηση ηλιακής ακτινοβολίας στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα της (Gogate et al, 2004).

Τύπος του αντιδραστήρα

Συνήθως ο τύπος του αντιδραστήρα είναι τέτοιος που να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του συνόλου του καταλύτη, ακόμα και στην περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το παραπάνω αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα κυρίως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Στην περίπτωση που ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια (Gogate et al, 2004).

Αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού $\text{OH}^\bullet$ στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των $\text{OH}^\bullet$ με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέρα του σημείου αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών $\text{OH}^\bullet$. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες $\text{OH}^\bullet$ παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Για υψηλής συγκέντρωσης εκροές, μπορεί να μην παρατηρηθεί απολύτως καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου και η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη (Konstantinou and Albanis, 2004).

Ένταση της ακτινοβολίας

Σε χαμηλές εντάσεις ($0\text{--}20 \text{ mW/cm}^2$), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου 25 mW/cm^2), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας.

Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής – ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν

ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου (Gogate et al., 2004).

Παρουσία ιόντων

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, μιας και πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, άλατα τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή.

Εν γένει μπορεί να ειπωθεί ότι τα ιόντα CO_3^{3-} , HC^{3-} (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης) και Cl^- (που επηρεάζει έντονα την προσρόφηση, ενώ επίσης απορροφά και υπεριώδες φως) επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα.

Αναφορικά με τα κατιόντα, τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα και η περαιτέρω έρευνα του θέματος είναι απαραίτητη προτού προκύψουν γενικευμένα αποτελέσματα (Gogate et al., 2004).

2.7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας με φωτοκατάλυση συνοψίζονται παρακάτω:

- Η καταστροφή οργανικών μορίων: Πολύ συχνά τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς περιέχουν και μια σειρά από οργανικά συνήθως μόρια τοξικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο όπως τα φυτοφάρμακα. Η χρήση της φωτοκατάλυσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών των μορίων.

- Χαμηλό κόστος: Το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιείται ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και το σχετικά χαμηλό κόστος των φωτοκαταλυτών. Επίσης η δυνατότητα ανάκτησης του, που συνεπάγεται την επαναχρησιμοποίησή του, έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του κόστους

εφαρμογής της μεθόδου αλλά και συγχρόνως και την διαφύλαξη του περιβάλλοντος από επιπλέον χημικούς ρύπους (Μάνιος, 2003).

- Το TiO_2 που χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης στην διαδικασία δεν είναι τοξικό.
- Το O_2 που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, για περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
- Η λειτουργία της φωτοκατάλυσης μπορεί να γίνει σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- Η φωτοκατάλυση είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου.
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου (Ξεκουκουλωτάκης, 2008).
- Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση: Η δράση των υδροξυλίων, που κυρίως παράγονται από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξειδωση και συνεπώς καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού (Μάνιος, 2003).

Τα μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης κυρίως στην εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα είναι τα εξής:

- Στα μεγάλης κλίμακας συστήματα ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια καταλύτη αυξάνεται, με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης μπορούν να έχουν το πλεονέκτημα της αλλοίωσης πολύ γρηγορότερα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι ρυπογόνες ενώσεις δεν αλλοιώνονται καθόλου ή αρκετά.
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.

- Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός από το υγρό, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.

- Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, η διήθηση του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία (Gogate et al., 2004).

Ωστόσο οι ερευνητές έχουν μελετήσει τρόπους να αυξήσουν το μέγεθος του μορίου καταλυτών έτσι ώστε είναι ευκολότερο να συγκρατηθούν σε φίλτρο ή να συσκευάσουν σε μια σταθερή στήλη. Ακόμα έχουν ερευνήσει τις μεθόδους για να αλλάξουν τις μαγνητικές ιδιότητες του μορίου καταλυτών έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να ανακτηθούν. Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να ακινητοποιήσουν τον καταλύτη σε στερεές επιφάνειες όπως οι ίνες πυριτίου, γυαλιού και άνθρακα, πλεγμένο ύφασμα ινών, κεραμικά υλικά, ή γύρω από το περίβλημα της πηγής φωτός (Dalrymple et al., 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Τα βακτήρια ως μικροοργανισμοί - δείκτες

3.1. Γενικά

Η διατήρηση της μικροβιολογικής ποιότητας του υδάτινου περιβάλλοντος είναι ύψιστης σημασίας δεδομένων των κινδύνων που ενέχονται για τη δημόσια υγεία. Τα υδάτινα συστήματα (πόσιμο νερό, νερά αναψυχής) πρέπει να πληρούν ορισμένες προδιαγραφές όσον αφορά στο μικροβιολογικό φορτίο που φέρουν, ώστε να διασφαλίζεται η ανθρώπινη υγεία (Παπαδάκη Μ., 2011).

Μέρος των μικροοργανισμών που απαντώνται στα υγρά απόβλητα και στους υδάτινους φορείς είναι παθογόνοι. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί είναι κυρίως βακτηρίδια αλλά και πρωτόζωα και ιοί. Επειδή βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις αλλά σε μεγάλη ποικιλία ειδών, η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός τους προσδιορισμός κάθε είδους παθογόνων μικροοργανισμών είναι πρακτικά αδύνατος. Έτσι, αντί για τον προσδιορισμό κάθε είδους παθογόνων μικροοργανισμών γίνεται ο προσδιορισμός ενδεικτικών μικροοργανισμών, η παρουσία των οποίων σημαίνει και την πιθανή μόλυνση από παθογόνους μικροοργανισμούς.

Ως τέτοιοι ενδεικτικοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούνται τα κολοβακτηρίδια, που βρίσκονται σε μεγάλους αριθμούς στα έντερα του ανθρώπου ($100-400 \times 10^9$ ανά άτομο την ημέρα) και των θερμόαιμων ζώων και κατ' επέκταση στα ανθρώπινα και ζωικά απόβλητα.

Τα βακτηρίδια είναι ετερότροφοι ή αυτότροφοι (συνήθως χημειοσυνθετικοί) οργανισμοί, αερόβιοι, αναερόβιοι ή επαμφοτερίζοντες. Βρίσκονται στον αέρα, στο νερό, σε οργανικές ουσίες ή σε ζωντανούς οργανισμούς των φυτών και των ζώων. Ζουν κάτω από μεγάλη ποικιλία συνθηκών θερμοκρασίας, οξυγόνου, pH και αναπτύσσονται ταχύτατα όταν υπάρχει επαρκής τροφή και τα αναγκαία θρεπτικά συστατικά. Τα ετερότροφα βακτηρίδια παίζουν σημαντικό ρόλο στις διαδικασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, γιατί καταναλώνουν ως τροφή τις οργανικές ουσίες των αποβλήτων, συμβάλλοντας έτσι στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων (Μαντζαβίνος Δ., 2003).

Η ανίχνευση των ανθρώπινων εντερικών παθογόνων καθίσταται δύσκολη καθώς οι παθογόνοι αυτοί μικροοργανισμοί βρίσκονται στο υδάτινο περιβάλλον σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ η μολυσματική τους δόση κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα. Για τον προσδιορισμό της προέλευσης των εντερικών παθογόνων σε κάποιο υδάτινο σύστημα καταφεύγουμε στον προσδιορισμό συγκεκριμένων δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης. Οι συνήθεις δείκτες που χρησιμοποιούνται σε μελέτες που αφορούν στο πόσιμο και θαλασσινό νερό είναι οι κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι, οι εντερόκοκκοι και η *Escherichia coli* (Βενιέρη Δ., 2005).

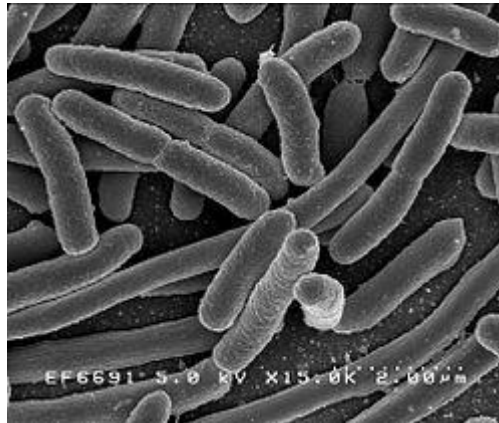
3.2. *Escherichia coli* (E.coli)

Η *Escherichia coli* ανήκει στα κοπρανώδη κολοβακτηριοειδή. Το γένος *Escherichia* ανήκει στην οικογένεια των εντεροβακτηριακών, η οποία περιλαμβάνει κυρίως κινητά Gram-αρνητικά βακτήρια. Η *E.coli* είναι το τυπικό είδος του γένους και το πιο αντιπροσωπευτικό είδος της οικογένειας των εντεροβακτηριακών, καθώς διαθέτει όλους τους γενικούς χαρακτήρες της (Βενιέρη Δ., 2005).

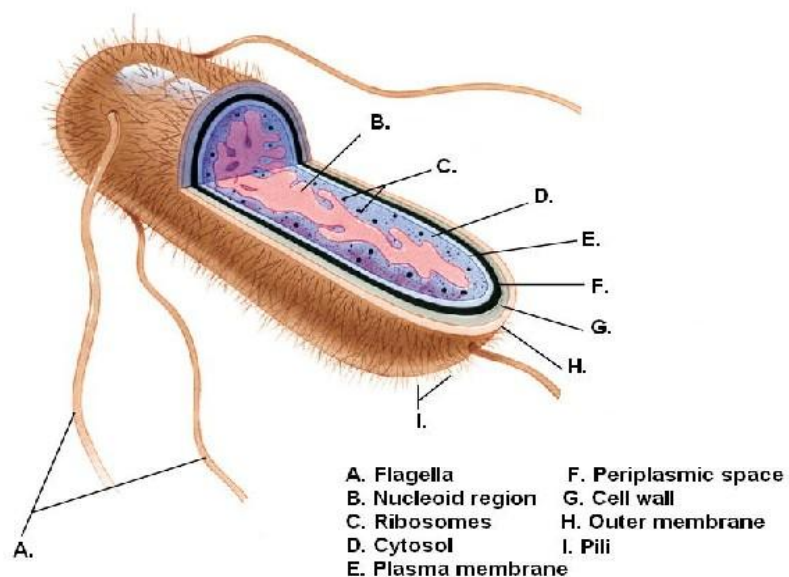
Θεωρείται ο βασικός δείκτης κοπρανώδους μόλυνσης, τόσο του πρωτογενούς όσο και του επεξεργασμένου νερού. Πρόκειται για ευρέως διαδεδομένο μικροοργανισμό, καθώς είναι το κυρίαρχο δυνητικά αναερόβιο βακτήριο της ανθρώπινης εντερικής χλωρίδας. Διαβιώνει μόνιμα τόσο στον εντερικό σωλήνα του ανθρώπου όσο και των θερμόαιμων ζώων (βοοειδή, αιγοπρόβατα, σκύλοι κ.α.), όπου μπορεί να υπάρχει σε μεγάλους αριθμούς και μπορεί να αντιπροσωπεύει το 95% των εντεροβακτηριακών που απαντώνται στα κόπρανα. Η *E.coli* διαβιώνοντας στο εντερικό σύστημα συνήθως δεν αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, εκτός εάν πρόκειται για εξασθενημένα άτομα ή όταν ο πληθυσμός του βακτηρίου υπερβεί κάποια ανώτατα όρια. Όσον αφορά τα παθογόνα στελέχη του είδους, αυτά δύνανται να προκαλέσουν μεγάλη ποικιλία εντερικών και εξωεντερικών λοιμώξεων, οι οποίες περιορίζονται στις βλεννογόνες επιφάνειες ή εξαπλώνονται σε ολόκληρο το σώμα. Τα χαρακτηριστικά επιβίωσης και η ευαισθησία της στα απολυμαντικά είναι όμοια με εκείνα πολλών παθογόνων μικροβίων, ιδιαίτερα δε με την *Salmonella* και την *Shigella*. Λόγω των ιδιοτήτων αυτών, η *E.coli* είναι ο καλύτερος βιολογικός δείκτης κοπρανώδους μόλυνσης του νερού.

Η απομόνωσή της από δείγματα νερού αποδεικνύει πέρα από κάθε αμφιβολία την πρόσμιξη του νερού με περιττωματικές ουσίες, υποδηλώνοντας ότι και οποιοσδήποτε άλλος μικροοργανισμός που τυχόν βρίσκεται στο έντερο των ανθρώπων και των ζώων μπορεί να εισχωρήσει στο νερό και κατά επέκταση και

παθογόνοι μικροοργανισμοί, επισημαίνοντας τους δυνητικούς κινδύνους μετάδοσης λοιμωδών νοσημάτων. Η μολυσματική δόση για τον άνθρωπο ποικίλλει από 1 μικροβιακό κύτταρο μέχρι πολλές χιλιάδες και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του δέκτη (φύλο, ηλικία, φυσική κατάσταση κλπ.) (Δρούμπαλη Α., 2010).



Εικόνα 3.1.1. http://en.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli



Εικόνα 3.2.2.

http://www.steadyhealth.com/articles/Escherichia_coli_infection_Symptoms_Treatment_a146.html

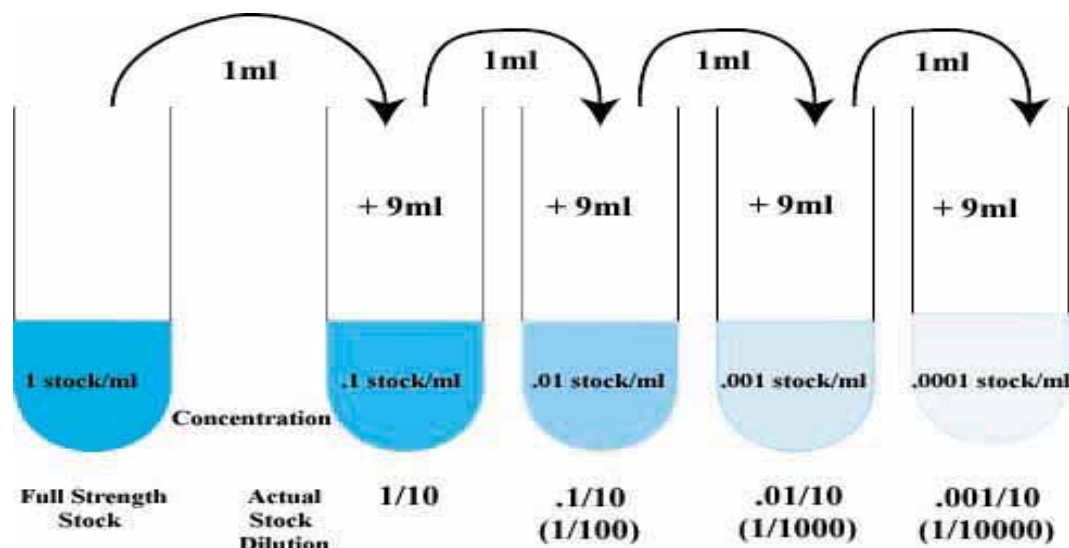
(Α) μαστίγια, (Β) πυρήνας, (C) ριβοσώματα, (D) κυταρόπλασμα, (Ε) πλασματική μεμβράνη, (F) περιπλασματικός χώρος, (G) κυτταρικό τοίχωμα, (H) εξωτερική μεμβράνη, (I) τριχίδια

3.3. Μέθοδοι ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης E.coli

1. Συμβατική Καλλιεργητική Μέθοδος

Στην ποσοτική μικροβιολογία, η μέτρηση των βιώσιμων βακτηρίων που σχηματίζουν αποικίες σε ένα δείγμα, γίνεται με τον προσδιορισμό των αποικιών που αναπτύσσονται από το εκάστοτε βακτήριο, σε ειδικό θρεπτικό υλικό. Οι μονάδα μέτρησης των αποικιών ονομάζεται Colony Forming Units,(CFUs), και εκφράζεται συνήθως ως αριθμός των CFUs ανά ml ή ανά γραμμάριο δείγματος.

Η συγκέντρωση των CFU στο υπό μελέτη δείγμα νερού έχει ιδιαίτερη σημασία. Είναι προφανές ότι αν επάνω στο τριβλίο συνυπάρχουν πολλές αποικίες, τότε αυτές συμπιεζόμενες μπορεί να συνενωθούν, εμποδίζοντας την καταμέτρηση. Για το λόγο αυτό γίνονται διαδοχικές δεκαδικές αραιώσεις στο αρχικό δείγμα (δηλαδή 1/10 αραιώσεις, καθεμία με την προσθήκη ενός μέρους του αποβλήτου σε 9 μέρη του διαλύτη) και εμβολιάζοντας συνήθως με 1 mL κάθε ένα από τα τριβλία. Σημειώνεται ότι κάθε αραιώση γίνεται μέχρι το $1/10^4$ cfu/mL, ώστε να υπολογιστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια ο αριθμός των αποικιών (Δρούμπαλη Α., 2010).



Εικόνα 3.3. Μέθοδος διαδοχικών δεκαδικών αραιώσεων (<http://biology.kenyon.edu>)

2. Μοριακή μέθοδος

Έως τώρα ο έλεγχος της απολύμανσης των νερών πραγματοποιείται με τις συμβατικές μικροβιολογικές μεθόδους. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι έχουν περιορισμούς τόσο από ποσοτική και ποιοτική άποψη. Είναι χρονοβόρες, επίπονες και επιτρέπουν την ανίχνευση μόνο των βακτηρίων που μπορεί να διαιρεθούν. Ωστόσο, ένα σημαντικό μέρος του μικροβιακού πληθυσμού στο υδάτινο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένων των εντερικών βακτηρίων, έχει χαρακτηριστεί ως μη καλλιεργήσιμο. Ολιγοτροφικές και ακραίες συνθήκες μπορεί να ωθήσουν τα βακτήρια να εισέλθουν σε μια κατάσταση που χαρακτηρίζεται ως βιώσιμη, αλλά μη καλλιεργήσιμη (VBNC). Αυτοί οι μικροοργανισμοί καλούνται να αποδείξουν τη μεταβολική δραστηριότητα και να διατηρούν τα χαρακτηριστικά των παθογόνων (Chatzisyμεon et al., 2010).

Οι παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για την κατάσταση VBNC (viable but not culturable bacteria) μπορεί να περιλαμβάνουν την UV έκθεση, κάποιους αντιμικροβιακούς παράγοντες, το pH και τις αλλαγές της θερμοκρασίας, καθώς και του άνθρακα και της έλλειψης ενέργειας.

Η εισαγωγή σε μοριακές τεχνικές έχει συμβάλει στο να ξεπεραστούν τα σημαντικά μειονεκτήματα των μεθόδων καλλιέργειας. Συγκεκριμένα, η PCR επέτρεψε για διάφορες νέες προσεγγίσεις σε έρευνα των παθογόνων λόγω της υψηλής ευαισθησίας, της ιδιαιτερότητας, και της ταχύτητας (Δρούμπαλη Α., 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματική Διαδικασία

4.1. Υλικά

Θρεπτικά υλικά

- Nutrient Broth (*Oxoid*)
- Hicrome Agar (*Sigma*)

Χημικά υλικά

- Αιθανόλη (*Merck*)
- Χλωριούχο νάτριο, *NaCl* (*Merck*)

Πρότυπο στέλεχος *E.coli*

Στην πραγματοποίηση των πειραμάτων, χρησιμοποιείται ένας βακτηριακός δείκτης *Escherichia coli*. *E. coli* ATCC 23716 (American Type Culture Collection, Rockville, Md. USA).

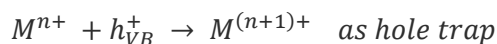
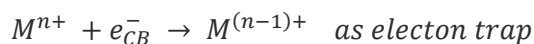
Καταλύτες

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην εν λόγω εργασία ήταν καταλύτες TiO_2 οι οποίοι όμως αναμίχθηκαν με μέταλλα, όπως το Μαγγάνιο (Mn) και το Κοβάλτιο (Co), υπό κατάλληλες συνθήκες. Η ανάμιξη αυτή του τιτανίου με μέταλλο έχει ως σκοπό την αύξηση της περιοχής φάσματος, στην οποία απορροφούν οι καταλύτες, σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 388nm καλύπτοντας έτσι και το ορατό φως της ηλιακής ακτινοβολίας. Η ενίσχυση λοιπόν του TiO_2 με ιόντα μετάλλων μπορεί να παρατείνει σημαντικά την απορρόφησή του προς το ορατό φάσμα ακτινοβολίας. Μεταλλικά ιόντα ενσωματώνονται στο πλέγμα του TiO_2 και έτσι σχηματίζονται ασταθή επιπέδα ενέργειας στο διάκενο ζώνης του TiO_2 . Σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (1) και (2):



όπου M είναι μέταλλο και M^{n+} είναι το ιόν μετάλλου του υλικού πρόσμιξης.

Επιπλέον, η μεταφορά ηλεκτρονίων (οπές) μεταξύ των ιόντων μετάλλου και TiO_2 μπορεί να τροποποιήσει την επανασύνδεση οπών και ηλεκτρονίων:



Το $Mn^{+} / M^{(n-1)+}$ επίπεδο ενέργειας θα πρέπει να είναι λιγότερο αρνητικό από το επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας TiO_2 , ενώ το επίπεδο της ενέργειας του $Mn^{+} / M^{(n+1)+}$ θα πρέπει να είναι λιγότερο θετικό από το επίπεδο της ζώνης σθένους του TiO_2 . Καθώς η φωτοκαταλυτική αντίδραση μπορεί να συμβεί μόνο όταν τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια και οι οπές μεταφέρονται προς την επιφάνεια, ο φορέας μεταφορών είναι εξίσου σημαντικός με τον φορέα παγίδευσης. Συνεπώς, τα ιόντα μετάλλων πρέπει να εμπλουτίζονται κοντά στην επιφάνεια των σωματιδίων του TiO_2 ώστε η μεταφορά φορτίων (ηλεκτρόνια, οπές) προς την επιφάνεια του καταλύτη να γίνεται με όσο το δυνατόν καλύτερο τρόπο. Διαφορετικά, στην περίπτωση που ο εμπλουτισμός του μετάλλου γίνει σε μεγαλύτερο βάθος από την επιφάνεια του καταλύτη, τότε μεταλλικά ιόντα πιθανόν να συμπεριφέρονται ως κέντρα επανασύνδεσης οπών και ηλεκτρονίων, καθώς η μεταφορά ηλεκτρονίου/οπής στη διεπιφάνεια του καταλύτη είναι πιο δύσκολη.

Επιπλέον, υπάρχει ένα βέλτιστο πρόσμειξης συγκέντρωσης ιόντων μετάλλου, πάνω από το οποίο η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μειώνεται λόγω της αύξησης της ταχύτητας επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων-οπών (Malato et al., 2009).

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1. Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Samples	Codes	Details
1	PC-177	0.02 Mn doped TiO_2
2	PC-139	0.04 Mn doped TiO_2
3	PC-140	0.1 Mn doped TiO_2
4	PC-141	0.3 Mn doped TiO_2
5	PC-142	1 Mn doped TiO_2
6	PC-161	0.02 Co doped TiO_2
7	PC-143	0.04 Co doped TiO_2
8	PC-144	0.1 Co doped TiO_2
9	PC-145	0.3 Co doped TiO_2
10	PC-146	1 Co doped TiO_2

11	PC-147	0.1Co - 0.1Mn doped TiO ₂
12	PC-150	0.04Co - 0.04Mn doped TiO ₂

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν οι εμπορικοί καταλύτες Degussa P25, Hombikat και Tronox.

4.2. Προετοιμασία Πειράματος

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων αρχικά πραγματοποιήθηκε ανακαλλιέργεια του βακτηρίου *E.coli* σε θρεπτικό υλικό Nutrient Broth. Το Nutrient Broth αποτελεί ένα επιλεκτικό θρεπτικό υπόστρωμα στο οποίο αναπτύσσονται πράσινου χρώματος αποικίες των *E.coli*. Σε γυάλινο σωλήνα τοποθετούνταν 10ml θρεπτικό Nutrient Broth το οποίο μολυνόταν με την χρήση πλαστικών κρίκων με βακτήρια *E.coli* (από προηγούμενη καλλιέργεια). Παράλληλα πραγματοποιούνταν επίστρωση των βακτηρίων με τους πλαστικούς κρίκους σε τριβλία. Ο γυάλινος σωλήνας και τα τριβλία τοποθετούνταν σε ειδικό φούρνο στους 37°C, για 24 hr (20-24 hr) για την επώαση τους. Στη συνέχεια, τοποθετούνταν περίπου 2 ml από το γυάλινο σωλήνα σε κυψελίδα για να πραγματοποιηθεί φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 600 nm, έτσι ώστε να χαρακτηριστεί το βακτηριακό εναιώρημα με συγκεκριμένη τιμή. Σύμφωνα με την κλίμακα McFarland που φαίνεται στον Πίνακα 4.2, όταν η απορρόφηση του δείγματος που μετράται στα 600 nm, δηλαδή η ένδειξη του φασματοφωτομέτρου, είναι 0.132, τότε η συγκέντρωση των μικροοργανισμών που περιέχει είναι περίπου 1.5×10^8 CFU/mL.

Πίνακας 4.2. Τιμές επιθυμητής απορρόφησης.

McFarland Standard No.	0.5	1	2	3	4
1.0% Χλωριούχο βάριο (ml)	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
1.0% Θειικό οξύ (ml)	9.95	9.9	9.8	9.7	9.6
Πυκνότητα κυττάρων (1X10 ⁸ CFU/mL)	1.5	3.0	6.0	9.0	12.0
% Διαπερατότητα*	74.3	55.6	35.6	26.4	21.5

Απορρόφηση*	0.132	0.257	0.451	0.582	0.669
-------------	-------	-------	-------	-------	-------

*σε μήκος κύματος των 600 nm

Στη συνέχεια γίνονταν μια αραίωση για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με συγκέντρωση βακτηρίων 10^6 CFU/mL ενώ για τα πειράματα με συγκέντρωση βακτηρίων 10^4 CFU/mL γίνονταν 2 διαδοχικές αραιώσεις σε υδατικό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.8% (w/v). Ο όγκος του εκάστοτε απόβλητου με το οποίο πραγματοποιούνταν το κάθε πείραμα ήταν 200 ml. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα υδατικό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.8% (w/v) αλλά και πραγματικό απόβλητο τα οποία επιμολύνθηκαν με *E.coli* στο επιθυμητό επίπεδο. Όσον αφορά το πραγματικό απόβλητο, αυτό συλλέχθηκε από την έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων του δήμου Χανίων (ΕΕΛ Χανίων, Δυτική Κρήτη), λίγο πριν την είσοδό του στο στάδιο της χλωρίωσης.

Πριν την έναρξη οποιουδήποτε πειράματος γινόταν η παρασκευή των απαραίτητων θρεπτικών υλικών, σύμφωνα με τις οδηγίες που αναγράφονται στη συσκευασία τους. Το Hicrome Agar τοποθετούνταν σε τριβλία όπου και στερεοποιούνταν. Το υδατικό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.8% (w/v) μετά την αποστείρωση του χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης στις διαδοχικές αραιώσεις (καλλιεργητική μέθοδος) αλλά και ως το προς επεξεργασία απόβλητο αφού επιμολύνθηκε με τα βακτήρια *E.coli*.

Πριν από το πείραμα είχε μεγάλη σημασία η αποστείρωση σε αυτόκαυστο (121°C για περίπου 20 min σε υψηλή πίεση) του εργαστηριακού εξοπλισμού όπως κωνικές φιάλες, δοκιμαστικοί σωλήνες, erpendorf, tips κ.α. Αυτό γίνεται για να αποφευχθεί κατά το δυνατόν περισσότερο τυχόν επιμόλυνση των πειραματικών συνθηκών. Γυάλινα αντικείμενα (κωνικές, ογκομετρικοί κύλινδροι, σωλήνες κ.α.) για τα οποία απαιτείται υψηλή καθαρότητα τοποθετήθηκαν με αλουμινόχαρτο στο πώμα τους σε κλίβανο ξηρής αποστείρωσης πριν τη χρήση τους, δηλαδή στους 185°C για 1.5 hr. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία στους $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

4.3. Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας ασυνεχής αντιδραστήρας ή αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch reactor) χωρητικότητας 500 mL. Αυτός ο αντιδραστήρας θεωρείται ως κλειστό σύστημα γιατί κατά την διάρκεια της λειτουργίας του δεν υπάρχουν εισερχόμενες και εξερχόμενες ροές. Ο αντιδραστήρας ήταν ένα κυλινδρικό διπλότοιχο ποτήρι ζέσεως Ace Glass (Vineland, NJ, USA) που τοποθετούνταν πάνω σε μια πλάκα που δημιουργεί μαγνητικό πεδίο και με την χρήση ενός μαγνήτη πραγματοποιούνταν πλήρης ανάδευση σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων ώστε να επιτυγχάνεται «ομοιογένεια» από την άποψη της συγκέντρωσης. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport, ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W. Με την βοήθεια της λάμπας η οποία προσομοίωνε την ηλιακή ακτινοβολία διερχόταν η τελευταία στο διάλυμα έτσι ώστε να θανατωθούν τα βακτήρια *E.coli*. Το τοίχωμα του εξωτερικού δοχείου καλύπτεται από αλουμινόχαρτο πάνω στο οποίο ανακλάται η ακτινοβολία που εξέρχεται του αντιδραστήρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά φίλτρα στην λάμπα όπως φίλτρο που λειτουργεί μόνο στο ορατό φάσμα και φίλτρα διαφορετικής ισχύος για να διακρίνουμε τις διαφορές των αποτελεσμάτων.

Αρχικά παρασκευαζόταν διάλυμα 200 mL με συγκέντρωση βακτηρίων 10^6 . Πραγματοποιήθηκαν και μερικά πειράματα αρχικά με συγκέντρωση βακτηρίων 10^4 . Στο διάλυμα γινόταν η προσθήκη 100 mg/L καταλύτη υπό μορφή σκόνης αλλά έγιναν και μερικά πειράματα με προσθήκη 250 mg/L καταλύτη. Η ζύγιση των στερεών πραγματοποιούνταν σε ζυγό SBC 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220 g και ελάχιστο 0,001 g. Το διάλυμα αυτό αναδεύονταν μαγνητικά καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος χωρίς να γίνεται διαβίβαση αέρα. Ο καταλύτης και το διάλυμα αναδεύονταν μαγνητικά για 10 min, χωρίς ακτινοβολία στο σκοτάδι, προκειμένου να εξασφαλιστεί πλήρης ισορροπία προσρόφησης των βακτηρίων στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο αντιδραστήρας τοποθετούνταν στο ίδιο σημείο της μαγνητικής πλάκας σε όλα τα πειράματα. Αυτό γινόταν για να δέχεται συνεχώς ο αντιδραστήρας την ίδια ποσότητα ακτινοβολίας και να μην παρουσιάζονται διαφοροποιήσεις μεταξύ των πειραμάτων. Το αρχικό δείγμα λαμβάνονταν πριν την ακτινοβολία του διαλύματος και ουσιαστικά ξεκινούσε η διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Αυτή ήταν η χρονική στιγμή $t=0$ για το πείραμα. Σε κάθε πείραμα και για τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα των 2 mL περίπου και το διάλυμα βρισκόταν υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Η λήψη των δειγμάτων πραγματοποιούνταν στα 0, 3, 6, 10, 15, 30 και μερικές φορές και στα 60

min. Στην αρχή έγιναν κάποια πειράματα όπου η λήψη των δειγμάτων γινόταν στα 0, 15, 30, 60 και 90 min στα οποία παρατηρήθηκε γρήγορος ρυθμός θανάτωσης των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα τα πειράματα να εκτελεστούν σε πιο κοντινούς χρόνους. Μετά τη λήψη όλων των δειγμάτων του πειράματος ακολούθησαν 4 διαδοχικές αραιώσεις στα δείγματα των 0 min και 3 min και ακολούθησε η καλλιεργητική μέθοδος για όλα τα δείγματα αραιωμένα και μη αραιωμένα. Αξίζει να αναφερθεί ότι η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιούνταν τα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν σταθερή στους 25°C, δηλαδή σε συνθήκες περιβάλλοντος, με μικρή απόκλιση $\pm 2^\circ\text{C}$.

4.4. Καλλιεργητική Μέθοδος

Η ανίχνευση και η καταμέτρηση του βακτηρίου *E.coli* στο διάλυμα της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική των διαδοχικών αραιώσεων και την επίστρωση των δειγμάτων σε θρεπτικό υλικό. Για κάθε μέτρηση λαμβανόταν δείγμα ποσότητας των 2 mL. Αρχικά, τοποθετήθηκαν σε 8 δοκιμαστικούς σωλήνες 9 mL υδατικού διαλύματος NaCl 0.8% w/v σε κάθε έναν, για να ακολουθήσουν οι διαδοχικές αραιώσεις των δειγμάτων των 0 min και 3 min. Στη συνέχεια με ειδική πιπέτα λαμβανόταν 1 mL από το αρχικό δείγμα το οποίο αναδεύονταν με 9 mL υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl) συγκέντρωσης 0.8% (w/v %) για να προκύψει αραιώση 1:10 (10^{-1}). Συνεχίστηκαν διαδοχικές αραιώσεις λαμβάνοντας κάθε φορά 1 mL από το προηγούμενο δείγμα (ήδη αραιωμένο) και εισάγοντάς το στον αμέσως επόμενο σωλήνα ώστε να προκύψουν σταδιακά οι αραιώσεις 10^{-2} , 10^{-3} και 10^{-4} . Μετά την πραγματοποίηση των διαδοχικών αραιώσεων ακολούθησε η επίστρωση σε τριβλία με κατάλληλο θρεπτικό υλικό Hicrome Agar. Συγκεκριμένα από κάθε μια αραιώση χρησιμοποιήθηκαν 200 μL για την επίστρωση των τριβλίων όπως επίσης έγινε και για τα αναιραίωτα δείγματα (0, 3, 6, 10, 15, 30 min) με τη χρήση πλαστικών κρίκων. Για τα δείγματα στα οποία δεν έγιναν διαδοχικές αραιώσεις η επίστρωση έγινε σε 5 τριβλία ($5 \times 200 \mu\text{L}$), για να μειωθεί το όριο ανίχνευσης της καλλιεργητικής μεθόδου και να είναι πιο αξιόπιστα τα αποτελέσματα. Στη συνέχεια, τα τριβλία τοποθετήθηκαν για 20 έως 24 hr σε φούρνο στους 37°C, ώστε να γίνει η επώαση των βακτηρίων. Τέλος ακολούθησε η καταμέτρηση των σχηματιζόμενων αποικιών. Επειδή οι αποικίες εκφράζονται ως CFU/mL, ο αριθμός τους έπρεπε να αναχθεί σε ποσότητα δείγματος 1 mL με χρήση αριθμητικών υπολογισμών. Σε ένα τριβλίο μπορούν να μετρηθούν μέχρι 100 αποικίες. Αν είναι περισσότερες, η καταμέτρησή τους είναι δύσκολη και για το συγκεκριμένο τριβλίο οι αποικίες χαρακτηρίζονται ως μη αριθμήσιμες (NN, Non-Numerable). Με τις μετρήσιμες αποικίες γίνονται αριθμητικοί υπολογισμοί.

- Για τα τριβλία που περιέχουν αραιωμένο δείγμα $10^{-ν}$, όπου $ν = 1, 2, 3, 4$:

Μετρώντας x αποικίες στο δείγμα $10^{-ν} \Rightarrow$ περίπου $x \cdot 10^ν$ αποικίες στο αρχικό δείγμα. Αυτός είναι ο αριθμός CFU/200 μ L του κάθε τριβλίου. Μετατροπή σε CFU/mL

$$: \frac{x \cdot 10^ν \text{ CFU}}{200 \mu\text{L}} \cdot \frac{1000 \mu\text{L}}{1 \text{ mL}} = x \cdot 10^ν \cdot 5 \frac{\text{CFU}}{\text{mL}}$$

Έτσι, υπολογίζονται οι αποικίες (CFU/mL) σε κάθε τριβλίο και παίρνοντας τον μέσο όρο των επιμέρους τιμών, προκύπτει ο πιθανός αριθμός αποικιών του αρχικού δείγματος (των 0 min και 3 min).

- Για τα υπόλοιπα τριβλία :

Για δείγμα που έχει επιστρωθεί σε 1 μόνο τριβλίο στο οποίο μετρώνται x αποικίες

$$\Rightarrow \frac{x \text{ CFU}}{200 \mu\text{L}} \cdot \frac{1000 \mu\text{L}}{\text{mL}} = x \cdot 5 \frac{\text{CFU}}{\text{mL}}$$

και το σφάλμα της μεθόδου σε αυτήν την περίπτωση είναι $\pm 5 \frac{\text{CFU}}{\text{mL}}$.

Για δείγμα που έχει επιστρωθεί σε 5 τριβλία ($5 \times 200 \mu\text{L} = 1000 \mu\text{L} = 1 \text{ mL}$), τότε αθροίζοντας τις αποικίες των τριβλίων προκύπτει άμεσα η τιμή τους σε CFU/mL, με

σφάλμα $\pm 1 \frac{\text{CFU}}{\text{mL}}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δεκαπέντε διαφορετικοί καταλύτες που ήταν σε μορφή σκόνης για να καταλήξουμε στον καταλληλότερο για την απομάκρυνση των βακτηρίων *E.coli*. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στον Πίνακα 4.1. παραπάνω.

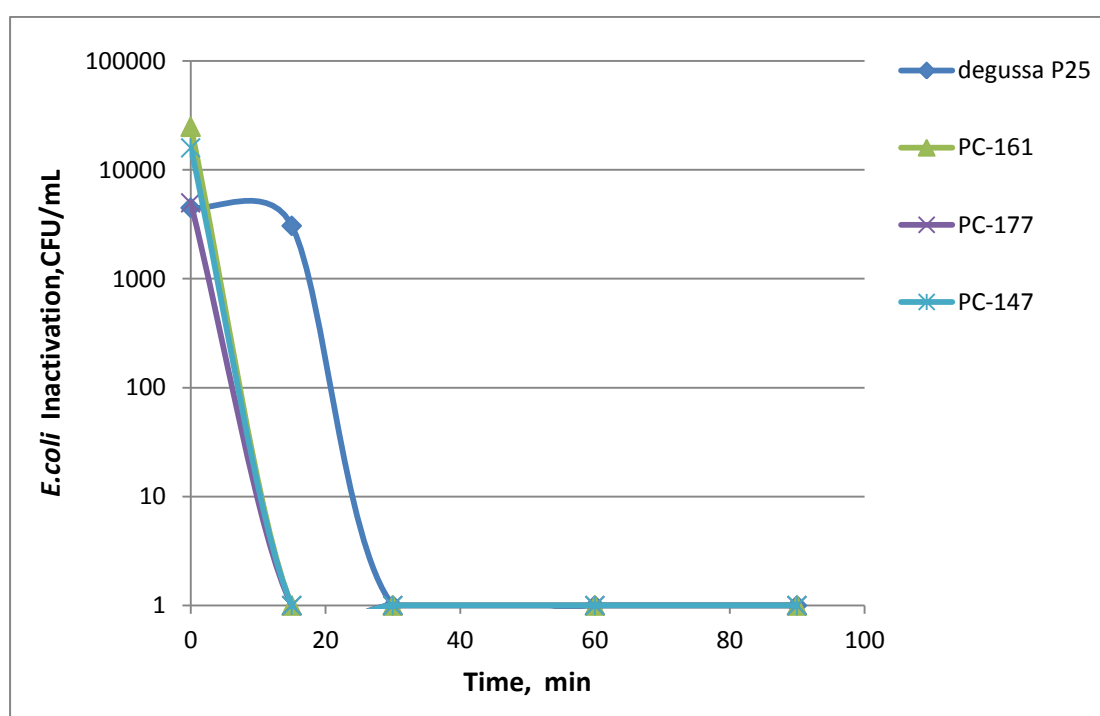
Τα αποτελέσματα των δεκαπέντε καταλυτών ομαδοποιήθηκαν σε διαγράμματα ανάλογα με το είδος του καταλύτη έτσι ώστε να διακριθεί ποιος είναι πιο αποδοτικός ως προς την απομάκρυνση του βακτηρίου *E.coli*. Στα διαγράμματα απεικονίζεται σε λογαριθμική κλίμακα η αδρανοποίηση των βακτηρίων *E.coli* σε CFU/mL, συναρτήσει του χρόνου.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων μελετήθηκαν διάφορες επιδράσεις των λειτουργικών παραμέτρων της φωτοκαταλυτικής διεργασίας προκειμένου να εξακριβωθεί σε ποιες συνθήκες η φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli* ήταν η υψηλότερη. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε ο τύπος των καταλυτών, η προσροφητική ικανότητα διαφόρων καταλυτών TiO_2 , η επίδραση της μάζας του καταλύτη, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των βακτηρίων *E.coli*, η επίδραση εμπλουτισμένων καταλυτών TiO_2 με Mn, η επίδραση εμπλουτισμένων καταλυτών TiO_2 με Co, η επίδραση εμπλουτισμένων καταλυτών TiO_2 με Mn και Co, η επίδραση εμπορικών καταλυτών TiO_2 , η επίδραση της έντασης και της πηγής της ακτινοβολίας και η επίδραση της υδατικής μήτρας.

5.1. Επίδραση του τύπου του καταλύτη

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν κάποια πειράματα με τους καταλύτες PC-161, PC-177, PC-147 και τον Degussa P25. Στα πειράματα από τους 12 εμπλουτισμένους καταλύτες οι πέντε περιέχουν Mn και άλλοι πέντε περιέχουν Co ενώ οι δυο έχουν πρόσμιξη και Mn και Co. Ο καταλύτης PC-161 αποτελείται από TiO_2 ενισχυμένο με 0,02gr Co, ο PC-177 από TiO_2 ενισχυμένο με 0,02gr Mn και ο PC-147 από TiO_2 ενισχυμένο με 0,04gr Co - 0,04gr Mn. Ο Degussa P25 είναι εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης. Στα πειράματα αυτά η αρχική συγκέντρωση των βακτηρίων ήταν 10^4 CFU/mL και η συγκέντρωση των καταλυτών 250mg/L. Το απόβλητο αποτελείται από

υδατικό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.8% (w/v) το οποίο είναι επιμολυσμένο με το βακτήριο *E.coli*. Στο διάγραμμα 5.1 απεικονίζεται σε λογαριθμική κλίμακα η αδρανοποίηση των βακτηρίων *E.coli* σε CFU/mL, συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρείται ότι η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι αρκετά αποτελεσματική καθώς με τους καταλύτες PC-161, PC-177 και PC-147 επιτυγχάνεται πλήρης απολύμανση στα πρώτα 15 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Μετά ακολουθεί ο εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης Degussa P25 που αδρανοποιεί τα βακτήρια στα 30 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Το γεγονός αυτό είναι πραγματικά πολύ ενδιαφέρον καθώς ο εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης TiO₂-P25 σημειώνει πολύ μεγάλες αποδόσεις ως προς την απολύμανση νερού και υγρών αποβλήτων.



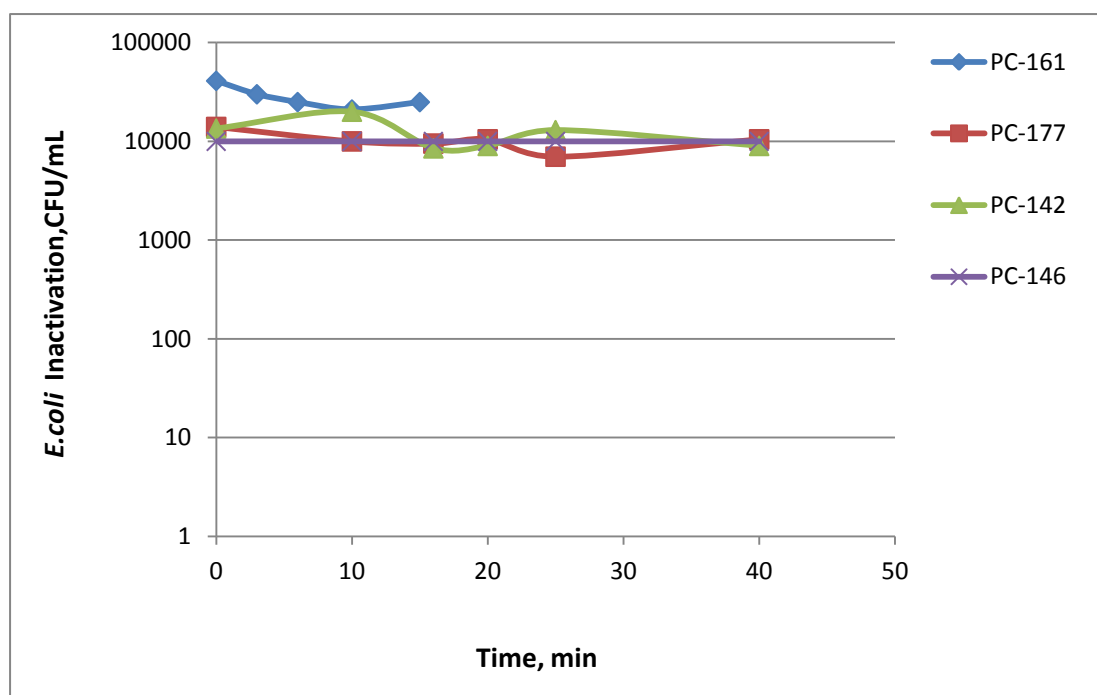
Διάγραμμα 5.1. Επίδραση διαφόρων καταλυτών TiO₂, υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli*. Αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10⁴ CFU/mL, Θερμοκρασία 25 °C, Συγκέντρωση καταλυτών 250mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

5.2. Επίδραση της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων καταλυτών TiO₂

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα προσρόφησης του υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου NaCl 0,8 % (w/v) το οποίο επιμολύνθηκε με βακτήρια *E.coli* έτσι ώστε να προσδιοριστεί η απόδοση της διεργασίας απουσία ακτινοβολίας. Χρησιμοποιήθηκαν οι δυο καταλύτες PC-177 και PC-142 με την

ελάχιστη και μέγιστη μάζα Mn αντίστοιχα και οι δυο καταλύτες PC-161 και PC-146 με την ελάχιστη και μέγιστη μάζα Co αντίστοιχα. Η μάζα του καταλύτη ήταν 250mg/L, η συγκέντρωση των βακτηρίων 10^4 CFU/mL και ο όγκος του διαλύματος 200mL. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.2, η προσροφητική ικανότητα των διαφόρων καταλυτών TiO_2 δεν επαρκεί για την απολύμανση του νερού καθώς η συγκέντρωση των βακτηρίων παραμένει στην αρχική συγκέντρωση 10^4 CFU/mL. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο καθώς είναι γνωστό ότι το μέγεθος των βακτηρίων *E. coli* είναι αρκετά μεγαλύτερο από το μέγεθος των κόκκων του καταλύτη έτσι ώστε να καθίσταται αδύνατη η προσρόφηση των βακτηρίων πάνω στον κόκκο του καταλύτη (Blanco J. Et al., 2006).

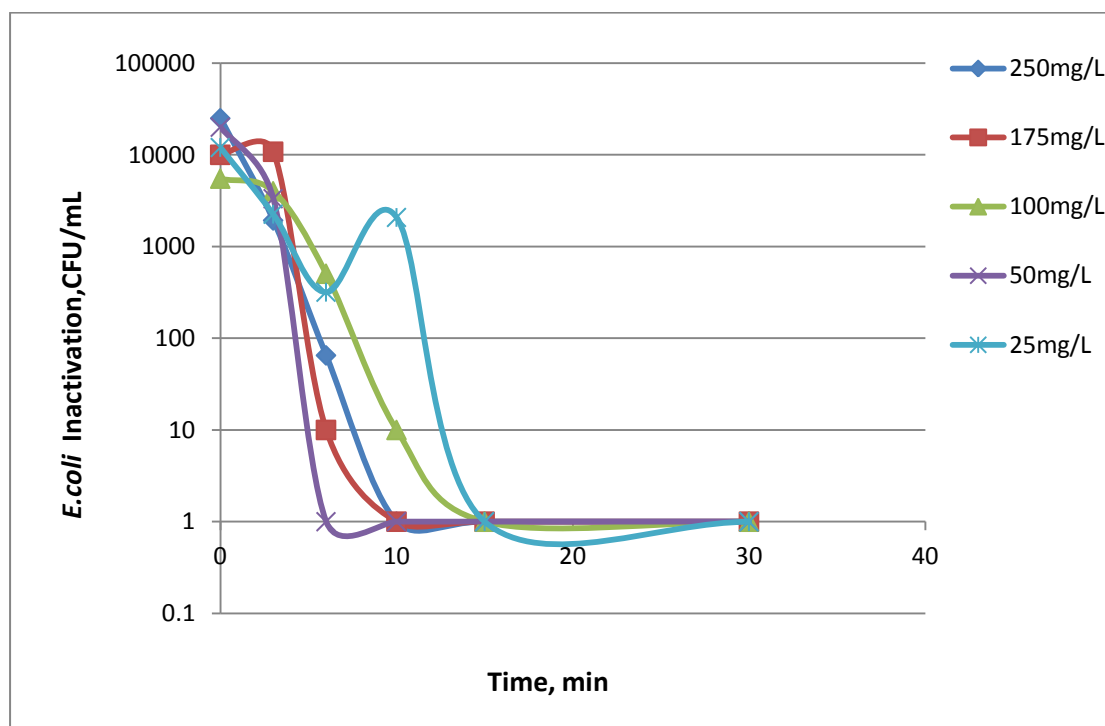
Ένα ακόμη συμπέρασμα που προκύπτει από το διάγραμμα 5.2, είναι ότι οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία δεν παρουσιάζουν καμιά τοξικότητα ως προς τους μικροοργανισμούς που μελετώνται κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων.



Διάγραμμα 5.2. Επίδραση της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων καταλυτών TiO_2 , υπό μορφή κόνεως στην αδρανοποίηση του βακτηρίου *E. coli*, απουσία φωτός. Αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^4 CFU/mL, Θερμοκρασία 25 °C, Συγκέντρωση καταλυτών 250mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

5.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

Μελετήθηκε η επίδραση της διαφορετικής συγκέντρωσης του καταλύτη PC-161 ο οποίος αποτελείται από TiO_2 και είναι ενισχυμένος με 0,02gr Co. Πραγματοποιήθηκαν πέντε πειράματα με συγκεντρώσεις 25, 50, 100, 175 και 250 mg/L του καταλύτη PC-161 και με 200 mL όγκο αποβλήτου. Η συγκέντρωση των βακτηρίων ήταν 10^4 CFU/mL. Σύμφωνα με το διάγραμμα 5.3 με συγκέντρωση καταλύτη 50 mg/L παρατηρήθηκε πλήρης απολύμανση στα πρώτα 6 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Ακολουθεί το πείραμα με συγκέντρωση καταλύτη 175 mg/L και αυτό με 250 mg/L τα οποία επέφεραν πλήρη απολύμανση στα 10 min της διεργασίας. Τέλος με συγκεντρώσεις του καταλύτη PC-161 100 mg/L και 25 mg/L η πλήρης απολύμανση πραγματοποιήθηκε στα 15 min της επεξεργασίας. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα τα πειράματα με συγκεντρώσεις 50, 175, 250 mg/L του καταλύτη είναι πολύ αποτελεσματικά καθώς ο ρυθμός απενεργοποίησης των βακτηρίων είναι πολύ γρήγορος και θα επιλεγεί η συγκέντρωση των 100 mg/L για τα επόμενα πειράματα έτσι ώστε να είναι εφικτό να παρακολουθηθεί πιο εύκολα ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει η θανάτωση των *E.coli*.

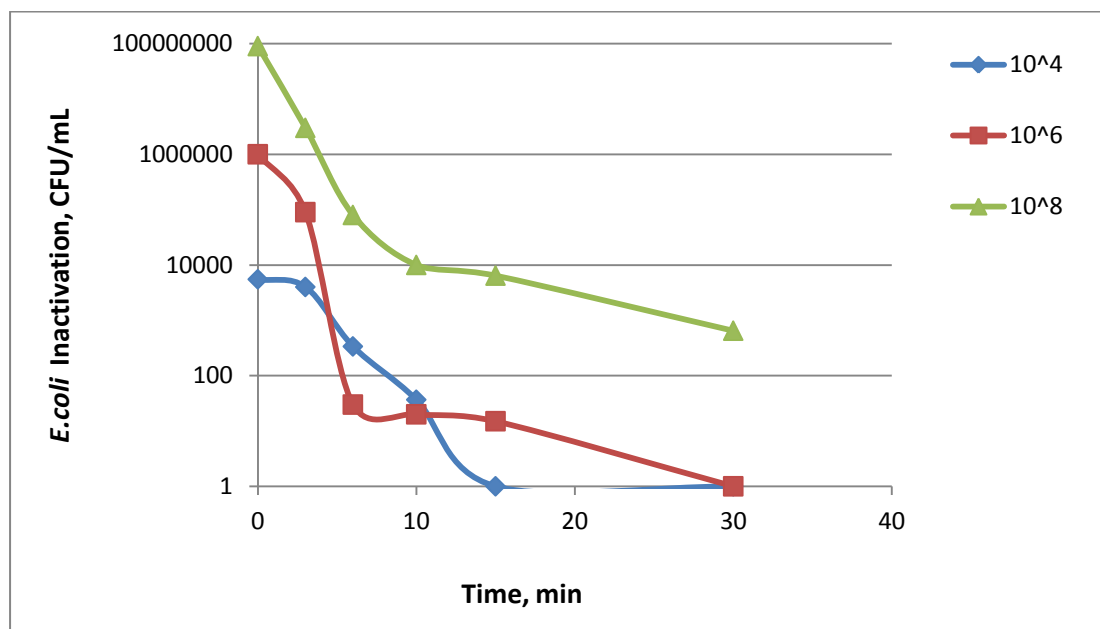


Διάγραμμα 5.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη PC-161, υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli*. Αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^4 CFU/mL, Θερμοκρασία 25 °C, Εκάστοτε συγκέντρωση καταλύτη 25, 50, 100, 175 και 250mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

5.4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των βακτηρίων *E.coli* στην απόδοση της φωτοκατάλυσης

Μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των βακτηρίων *E.coli* παρουσία του καταλύτη PC-161. Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα στα οποία η αρχική συγκέντρωση των βακτηρίων ήταν 10^4 , 10^6 και 10^8 CFU/mL αντίστοιχα. Και στα τρία πειράματα η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν 100mg/L και ο όγκος του αποβλήτου ίσος με 200 mL. Στο διάγραμμα 5.4.1. παρατηρείται πλήρης απολύμανση με αρχική συγκέντρωση των *E.coli* 10^4 CFU/mL στα πρώτα 15 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Με αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^6 CFU/mL η πλήρης απολύμανση συμβαίνει στα 30 min της διεργασίας. Μικρότερη απόδοση παρατηρείται όταν η συγκέντρωση των βακτηρίων είναι 10^8 CFU/mL καθώς στα 30 min της διεργασίας η αδρανοποίηση λαμβάνει χώρα μέχρι ένα όριο που δεν ξεπερνά τα 10^2 CFU/mL. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των *E.coli* ο βαθμός αδρανοποίησης του μειώνεται.

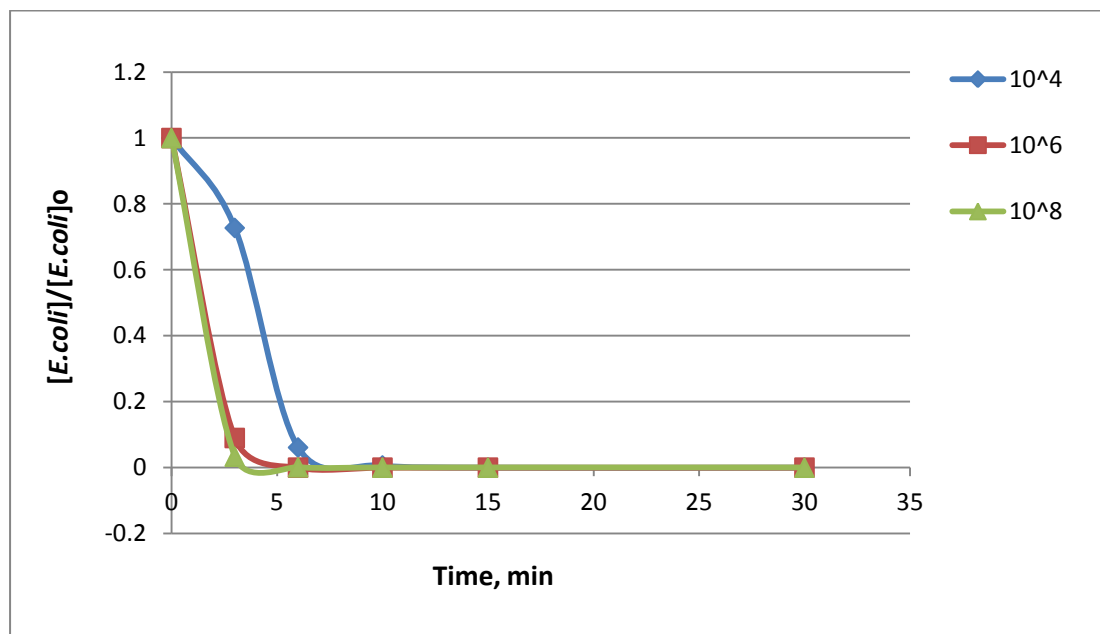
Όσον αναφορά την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στο ρυθμό αποικοδόμησης αναφέρεται ότι λόγω του κορεσμού που παράγεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, καθώς η συγκέντρωση των αντιδρώντων αυξάνει, φθάνει σε ένα σημείο στο οποίο ο ρυθμός καθίσταται σταθερός (Malato S. et al., 2009).



Διάγραμμα 5.4.1. Φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli* σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις παρουσία του καταλύτη PC-161 υπό μορφή κόνεως. Εκάστοτε αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^4 , 10^6 και 10^8 CFU/mL,

Θερμοκρασία 25°C, Συγκέντρωση καταλύτη 100mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.4.2. η κινητική της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης μιας και ο βαθμός μετατροπής της συγκέντρωσης των βακτηρίων είναι σχεδόν ανεξάρτητος από την αρχική συγκέντρωση των βακτηρίων *E.coli*.

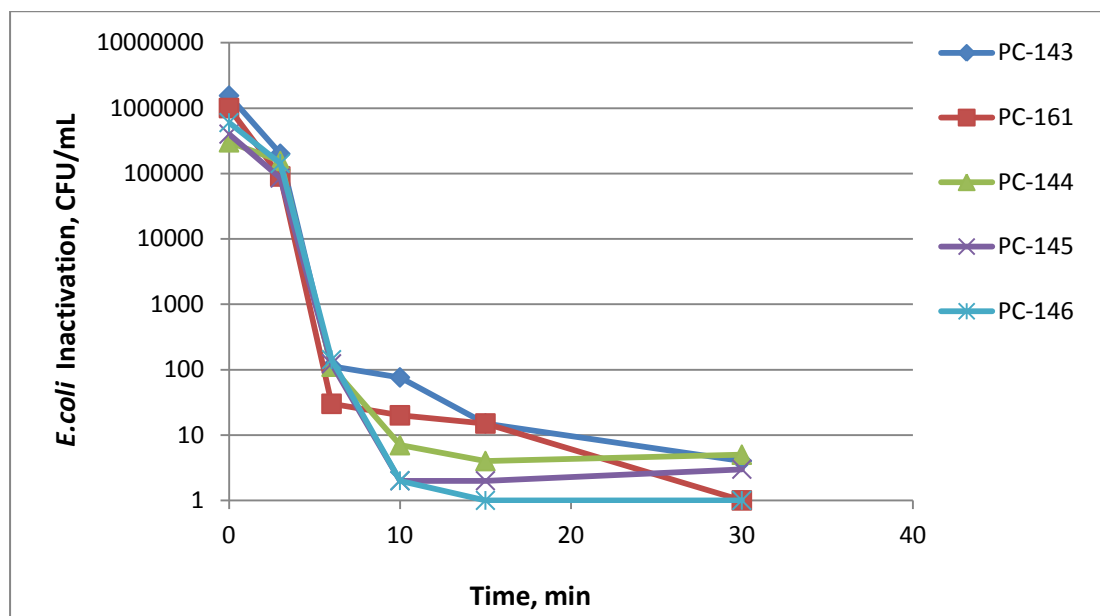


Διάγραμμα 5.4.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του βακτηρίου *E.coli* παρουσία του καταλύτη PC-161 υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli*, Εκάστοτε αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^4 , 10^6 και 10^8 CFU/mL, Θερμοκρασία 25°C, Συγκέντρωση καταλύτη 100mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

5.5. Επίδραση καταλυτών TiO_2 εμπλουτισμένων με Co

Μελετήθηκαν πέντε καταλύτες TiO_2 οι οποίοι ήταν ενισχυμένοι με διαφορετική ποσότητα μάζας Co ο καθένας. Η σύσταση αυτών των καταλυτών φαίνεται στον Πίνακα 4.1. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.5. οι καταλύτες TiO_2 ενισχυμένοι με Co είχαν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα με τον PC-146 να αποδίδει πλήρη απολύμανση στα πρώτα 15 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Ακολουθούν οι καταλύτες PC-145 και PC-144 όπου η αδρανοποίηση των *E.coli* λαμβάνει χώρα μέχρι ένα όριο που ξεπερνά τα 10 CFU/mL αλλά δεν φτάνει την πλήρη απολύμανση. Στη συνέχεια ακολουθεί ο καταλύτης PC-161 ο οποίος παρουσιάζει πλήρη αδρανοποίηση των *E.coli* στα 30 min της διεργασίας. Τέλος ο καταλύτης PC-143

στον ίδιο χρόνο παρουσιάζει αδρανοποίηση των βακτηρίων που φτάνει λίγο παραπάνω από το όριο των 10 CFU/mL. Επομένως παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η ποσότητα Co από 0,1 έως 1g αυξάνεται και η απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας.

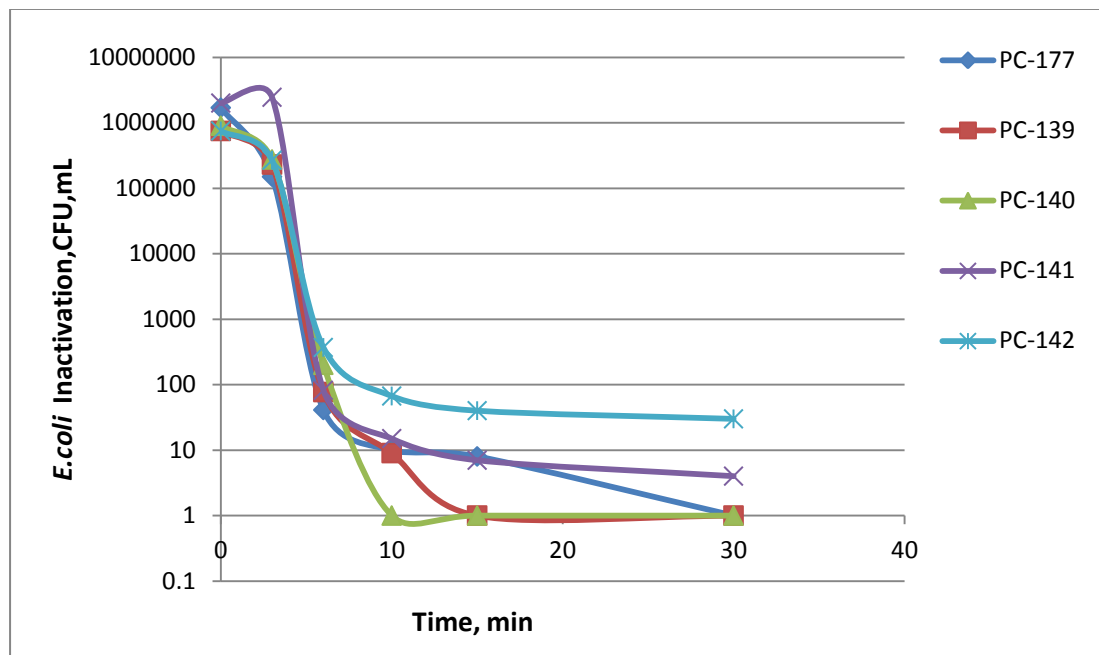


Διάγραμμα 5.5. Επίδραση καταλυτών TiO_2 εμπλουτισμένων με Co, υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli*. Αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^6 CFU/mL, Θερμοκρασία 25°C , Συγκέντρωση καταλυτών 100mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

5.6. Επίδραση καταλυτών TiO_2 εμπλουτισμένων με Mn

Μελετήθηκαν πέντε καταλύτες TiO_2 οι οποίοι ήταν ενισχυμένοι με διαφορετική ποσότητα μάζας Mn ο καθένας. Η σύσταση αυτών των καταλυτών φαίνεται στον Πίνακα 4.1. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.6. παρουσία του καταλύτη PC-140 πραγματοποιήθηκε πλήρης απολύμανση στα 10 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Ακολουθεί ο καταλύτης PC-139 παρουσία του οποίου πραγματοποιήθηκε πλήρης απολύμανσης στα 15 min της διεργασίας. Στη συνέχεια ακολουθεί ο καταλύτης PC-177 με πλήρη απολύμανση στα 30 min της επεξεργασίας. Παρατηρείται πως με την αύξηση της ποσότητας του Mn από 0.02 έως 0.1g αυξάνεται και η απόδοση της απολύμανσης. Με περαιτέρω όμως αύξηση της ποσότητας του Mn η απόδοση παρατηρείται να μειώνεται καθώς με τον καταλύτη PC-141 η αδρανοποίηση λαμβάνει χώρα μέχρι ένα όριο που μόλις ξεπερνά τα 10 CFU/mL στα 30 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Τέλος στον ίδιο χρόνο με

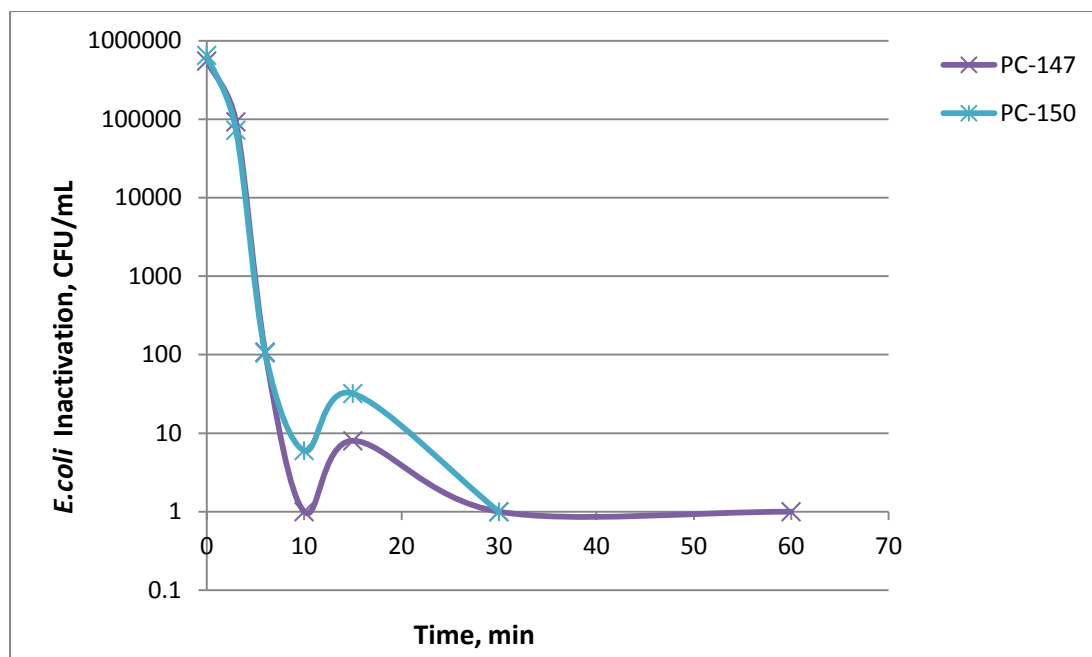
ακόμη χαμηλότερη απόδοση που μόλις ξεπερνά τα 10^2 CFU/mL ακολουθεί ο καταλύτης PC-142.



Διάγραμμα 5.6. Επίδραση καταλυτών TiO_2 εμπλουτισμένων με Mn, υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli*. Αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^6 CFU/mL, Θερμοκρασία 25°C , Συγκέντρωση καταλυτών 100mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

5.7. Επίδραση εμπλουτισμένων καταλυτών TiO_2 με Mn και Co

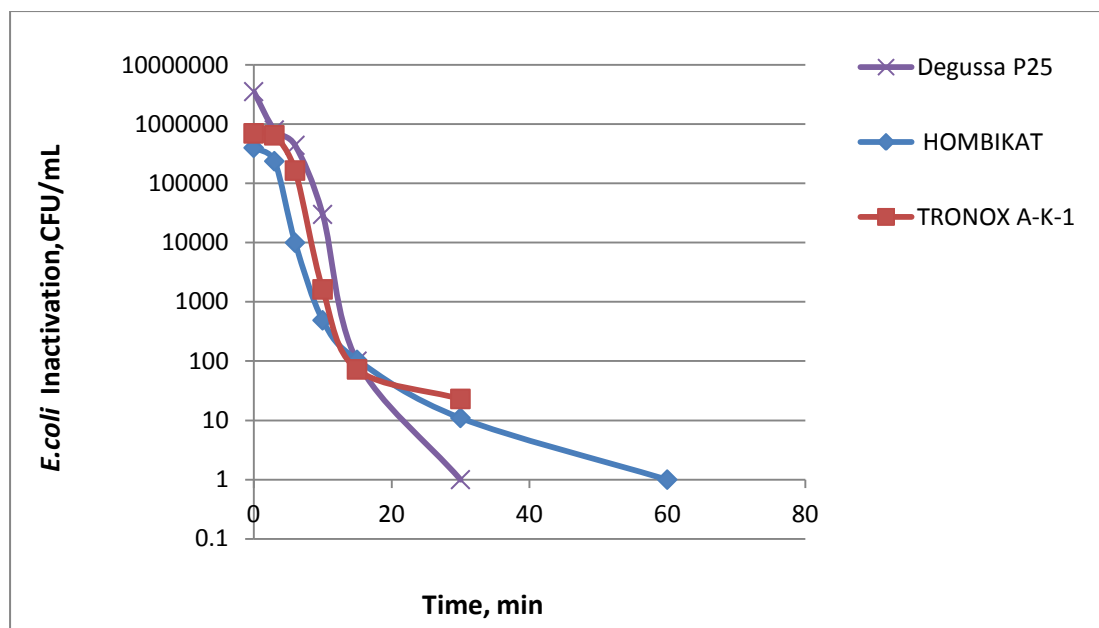
Μελετήθηκαν δυο καταλύτες TiO_2 οι οποίοι είναι ενισχυμένοι με Mn και Co. Την καλύτερη απόδοση παρουσίασε ο καταλύτης PC-147 (0.04Co – 0.04Mn doped TiO_2) με αδρανοποίηση των *E.coli* στα 10 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αλλά ουσιαστικά η πλήρης απολύμανση πραγματοποιήθηκε στα 30 min. Ακολουθεί ο καταλύτης PC-150 (0.1Co – 0.1Mn doped TiO_2) με πλήρη απολύμανση στα 30 min της διεργασίας.



Διάγραμμα 5.7. Επίδραση καταλυτών TiO_2 εμπλουτισμένων με Mn και Co, υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli*. Αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^6 CFU/mL, Θερμοκρασία 25°C , Συγκέντρωση καταλυτών 100mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

5.8. Επίδραση εμπορικών καταλυτών TiO_2

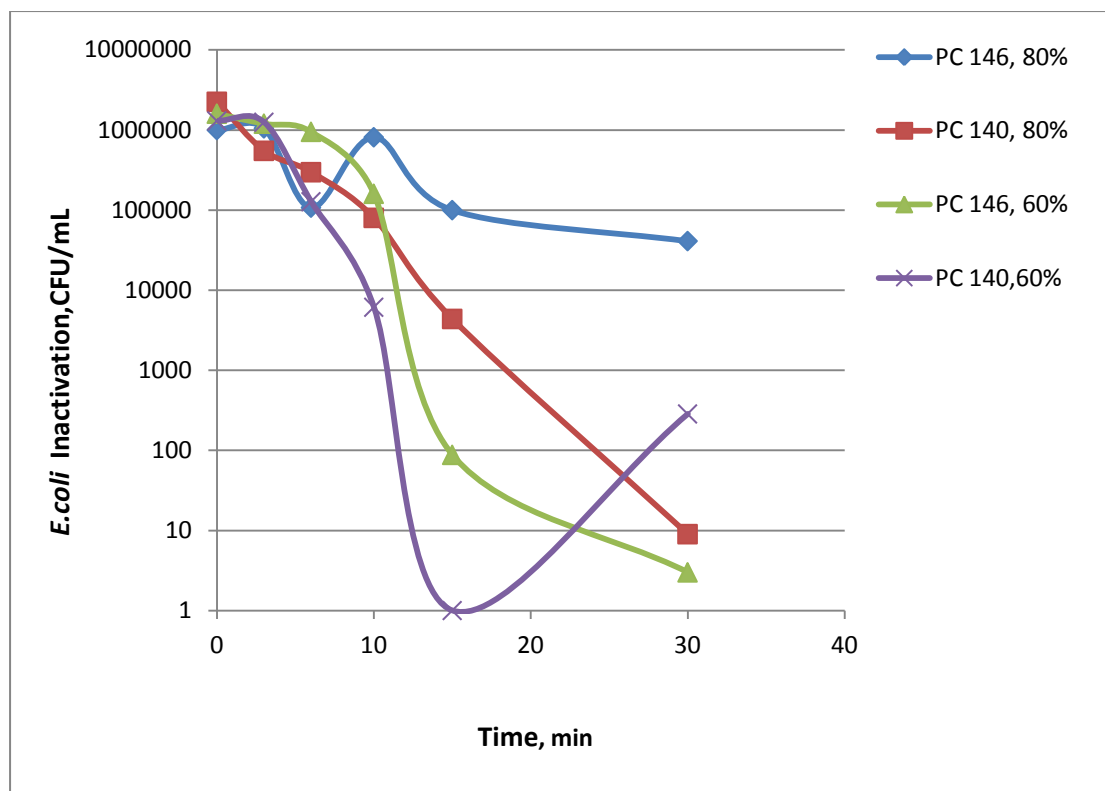
Μελετήθηκαν τρεις εμπορικοί καταλύτες TiO_2 για την αδρανοποίηση των βακτηρίων *E.coli* κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.8. ο καταλύτης που επέφερε την καλύτερη απόδοση ήταν ο Degussa P25 με πλήρη απολύμανση στα 30 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Ακολουθεί ο καταλύτης HOMBIKAT με πλήρη αδρανοποίηση των βακτηρίων στα 60 min της διεργασίας. Τέλος ακολουθεί ο καταλύτης TRONOX A-K-1 με παρόμοια απόδοση του καταλύτη HOMBIKAT.



Διάγραμμα 5.8. Επίδραση διαφόρων εμπορικών καταλυτών TiO_2 , υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli*. Αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^6 CFU/mL, Θερμοκρασία 25°C , Συγκέντρωση καταλυτών 100mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

5.9. Επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας

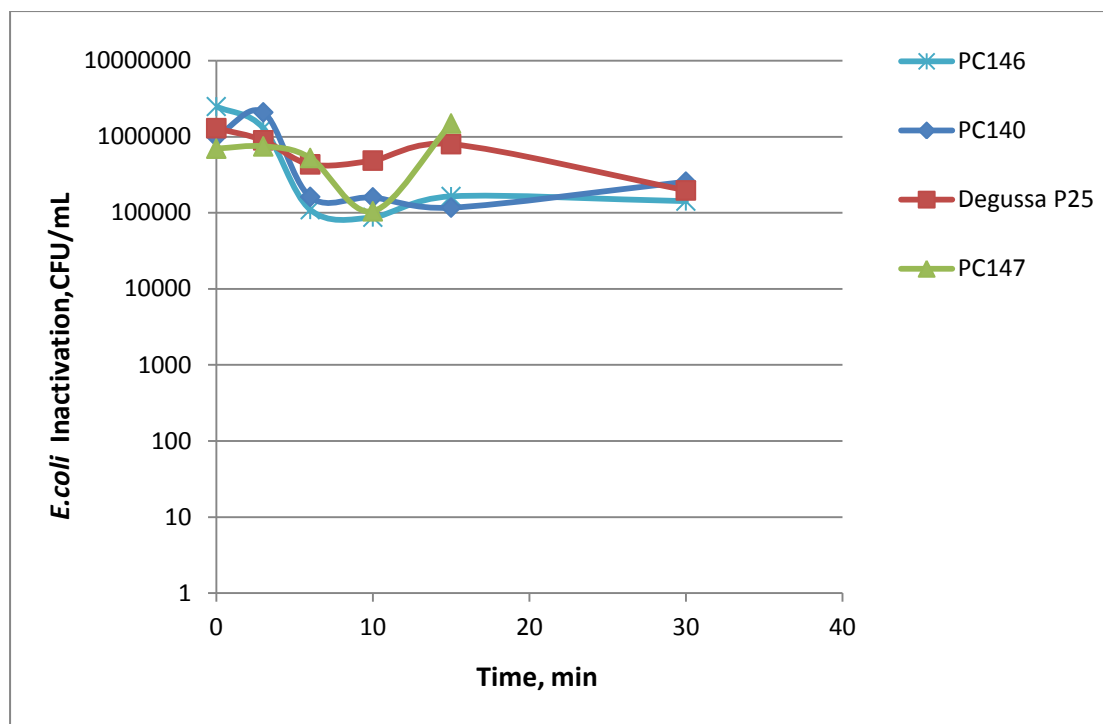
Μελετήθηκαν διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του συστήματος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης μεταβάλλοντας την ένταση της ακτινοβολίας. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα που δεν επιτρέπουν στο 60% (Filter 0.6) και στο 80% (Filter 0.8) της προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας να διαχυθεί στο υπό ακτινοβολή διάλυμα, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Χρησιμοποιήθηκε ο πιο αποδοτικός καταλύτης PC-140 (0.1 Mn doped TiO_2) από τους πέντε καταλύτες που ήταν ενισχυμένοι με Mn και ο πιο αποδοτικός καταλύτης PC-146 (1 Co doped TiO_2) από αυτούς που ήταν ενισχυμένοι με Co. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.9. με μείωση της ισχύος της ακτινοβολίας κατά 60% ο καταλύτης που επέφερε την καλύτερη απόδοση είναι ο PC-146 ο οποίος μόλις ξεπερνά τα 10 CFU/mL. Με μείωση της ισχύος της ακτινοβολίας κατά 80% η απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας μειώθηκε με τον καταλύτη PC-140 να είναι πιο αποτελεσματικός αφού μόλις να ξεπερνά τα 10 CFU/mL σε αντίθεση με τον PC-146 ο οποίος μόλις ξεπερνά τα 10^5 CFU/mL.



Διάγραμμα 5.9. Επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας με τους καταλύτες PC-140 και PC-146, υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli*. Αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^6 CFU/mL, Θερμοκρασία 25 °C, Συγκέντρωση καταλυτών 100mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

5.10. Επίδραση της πηγής της ακτινοβολίας

Μελετήθηκε η επίδραση της πηγής της ακτινοβολίας με φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία, δηλαδή από 420 nm και κάτω, από το φάσμα εκπομπής του ηλιακού φωτός. Παρατηρείται ότι απουσία της υπεριώδους ακτινοβολίας δεν επιτυγχάνεται θανάτωση των μικροοργανισμών, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες δρουν υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας μόνο και όχι της ορατής.

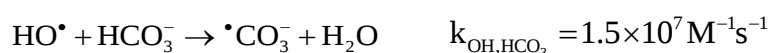


Διάγραμμα 5.10. Επίδραση της πηγής της ακτινοβολίας διαφόρων καταλυτών TiO_2 , υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli*. Αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^6 CFU/mL, Θερμοκρασία 25°C , Συγκέντρωση καταλυτών 100mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

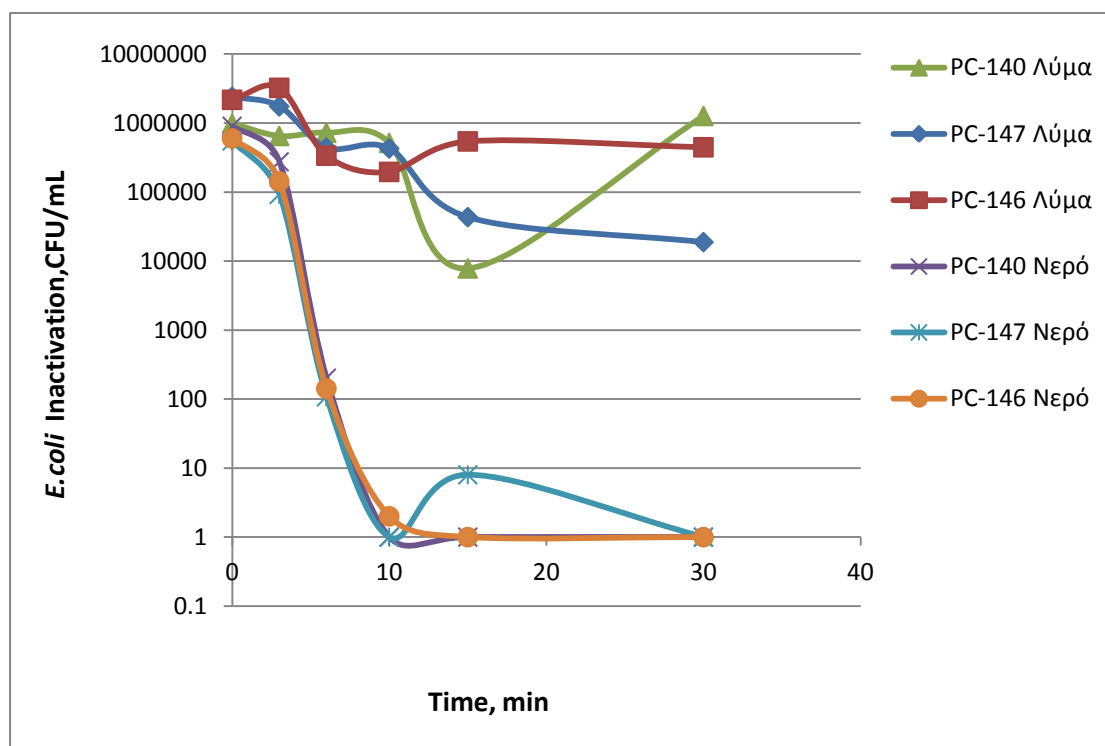
5.11. Επίδραση της υδατικής μήτρας

Μελετήθηκε η αδρανοποίηση των *E.coli* σε πραγματικά υγρά απόβλητα. Τα λύματα συλλέχθηκαν από την έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων του Δ. Χανίων. Μετά τη συλλογή τους ακολούθησε διήθηση αυτών από φίλτρο 0.2μm ώστε να απομακρυνθούν όλοι οι υφιστάμενοι μικροοργανισμοί. Στη συνέχεια η υδατική αυτή μήτρα επιμολύνθηκε με *E.coli* όπως περιγράφεται στο πειραματικό μέρος της παρούσης εργασίας και πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοκατάλυσης των οποίων τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 5.11. Παρατηρείται ότι παρουσία της πραγματικής υδατικής μήτρας δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητική αδρανοποίηση των *E.coli* καθώς οι δυο αποδοτικότεροι καταλύτες (PC-140, PC-146) που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και ο PC-147 δεν ξεπερνούν τα 10^4 CFU/mL στα 30 min επεξεργασίας. Οι ίδιοι καταλύτες όμως σε πειράματα με υδατικό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.8% (w/v) είχαν πλήρη θανάτωση των *E.coli* στα πρώτα δέκα λεπτά της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας εκτός από τον PC-147 ο οποίος είχε πλήρη απολύμανση στα 30 min της διεργασίας.

Η αρνητική επίδραση της πραγματικής υδατικής μήτρας σε σχέση με το υπερκάθαρο νερό έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Parsons, 2004). Αποδίδεται στην παρουσία τόσο του οργανικού υλικού όσο και των διττανθρακικών στα αστικά λύματα. Τα ανόργανα είδη άνθρακα, διττανθρακικά και ανθρακικά ιόντα είναι παγίδες των ριζών υδροξυλίου (Parsons, 2004) επομένως αναμένεται να επιδρούν στον ρυθμό των αντιδράσεων των βακτηριακών κυττάρων με τις ρίζες υδροξυλίου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι παρακάτω:



Επομένως παρουσία διττανθρακικών και ανθρακικών ιόντων ένα μέρος των ριζών υδροξυλίου αντιδρά προς σχηματισμό οργανικών ριζών $\text{CO}_3^\bullet$. Τέλος, δεν πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός ότι το φυσικό οργανικό υλικό που υπάρχει στην υδατική μήτρα ανταγωνίζεται με τα *E.coli* ως προς την αντίδραση με τις πολύ ενεργές αλλά όχι εκλεκτικές ρίζες υδροξυλίου (Φροντιστής, 2011).



Διάγραμμα 5.11. Επίδραση της υδατικής μήτρας και του υδατικού διαλύματος NaCl συγκέντρωσης 0.8% (w/v) με τους καταλύτες PC-140, PC-146 και PC-147 υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli*. Αρχική

συγκέντρωση βακτηρίων 10^6 CFU/mL, Θερμοκρασία 25°C, Συγκέντρωση καταλυτών 100mg/L, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 200mL.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα

Κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας διαπιστώθηκαν διάφορα συμπεράσματα τα οποία απορρέουν από τα πειράματα που διεξήχθησαν. Τα πιο σημαντικά συμπεράσματα της παρούσας διατριβής φαίνονται παρακάτω:

1. Το βακτήριο *E.coli* το οποίο θεωρείται ως ο καλύτερος βιολογικός δείκτης κοπρανώδους μόλυνσης του νερού και δύναται να προκαλέσει μεγάλη ποικιλία εντερικών και εξωεντερικών λοιμώξεων στον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να αδρανοποιηθεί πλήρως με την μέθοδο της ηλιακής ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

2. Για την φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli* χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι καταλύτες TiO_2 εμπλουτισμένοι με Mn, με Co, με ανάμιξη αυτών των μετάλλων και οι εμπορικοί καταλύτες TiO_2 υπό μορφή σκόνης με σκοπό τη μελέτη της αποτελεσματικότητας τους κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση. Τα πειράματα των διάφορων εμπλουτισμένων καταλυτών TiO_2 ήταν πιο αποτελεσματικά όσον αναφορά στην αδρανοποίηση του βακτηρίου *E.coli* σε σχέση με τα πειράματα των εμπορικών καταλυτών TiO_2 . Επομένως συμπεραίνεται πως οι εμπλουτισμένοι καταλύτες TiO_2 πιθανότατα αυξάνουν την απόδοση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης μιας και ξεπερνούν την απόδοση των εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών που ως γνωστόν σημειώνουν μεγάλη επιτυχία στην μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης που επέφερε τα καλύτερα αποτελέσματα είναι ο PC-140 (0,1 Mn doped TiO_2), παρουσία του οποίου επήλθε πλήρης απολύμανση στα πρώτα 10 min της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Ακολούθησε ο PC-146 (1 Co doped TiO_2) και ο PC-139 (0,04 Mn doped TiO_2) με πλήρη απολύμανση στα 15 min της διεργασίας. Στη συνέχεια ακολουθούν οι υπόλοιποι εμπλουτισμένοι καταλύτες TiO_2 από τους οποίους μερικοί έχουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτήν των εμπορικών καταλυτών TiO_2 . Πιο συγκεκριμένα ο καταλύτης Degussa P25 επέφερε πλήρη θανάτωση των *E.coli* στα 30 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας.

3. Μελετώντας την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των βακτηρίων *E.coli* παρουσία του καταλύτη PC-161 (0.02 Co doped TiO_2) παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση τους ο βαθμός αδρανοποίησης των μικροοργανισμών μειώνεται. Πιο συγκεκριμένα με αρχική συγκέντρωση των *E.coli*

10^4 CFU/mL παρατηρήθηκε πλήρης απολύμανση στα πρώτα 15 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Αυξάνοντας την συγκέντρωση των *E.coli* σε 10^6 CFU/mL η πλήρης απολύμανση συμβαίνει στα 30 min της διεργασίας. Με περαιτέρω αύξηση των βακτηρίων σε 10^8 CFU/mL η αδρανοποίηση λαμβάνει χώρα μέχρι ένα όριο που δεν ξεπερνά τα 10^2 CFU/mL στα 30 min της διεργασίας.

4. Μελετήθηκε η επίδραση της έντασης και της πηγής της ακτινοβολίας παρουσία των δυο αποτελεσματικότερων καταλυτών PC-140 (0.1 Mn doped TiO_2) και 146 (1 Co doped TiO_2). Χωρίς μείωση της έντασης της ακτινοβολίας παρουσίασαν πλήρη απολύμανση στα 10 και 15 min της διεργασίας αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε ότι με την μείωση της ισχύος της ακτινοβολίας κατά 80% ο καταλύτης που επέφερε την καλύτερη απόδοση είναι ο PC-146 ο οποίος μόλις ξεπερνά τα 10 CFU/mL στα 30 min επεξεργασίας. Με μικρότερη μείωση της ισχύος της ακτινοβολίας δηλαδή με 60% η απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας μειώθηκε με τον καταλύτη PC-140 να είναι πιο αποτελεσματικός αφού μόλις να ξεπερνά τα 10 CFU/mL σε αντίθεση με τον PC-146 ο οποίος μόλις ξεπερνά τα 10^5 CFU/mL στα 30 min της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία (δηλαδή μήκος κύματος $>420\text{nm}$) τα αποτελέσματα δεν είναι ικανοποιητικά καθώς δεν επήλθε θανάτωση των βακτηρίων. Επομένως με την ενίσχυση των καταλυτών TiO_2 με Mn και Co δεν φαίνεται να κατάφεραν οι καταλύτες να απορροφήσουν και στο ορατό φως αλλά πιθανόν αύξησαν την αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης μιας και παρατηρήθηκαν να είναι πιο αποτελεσματικοί από τον εμπορικά διαθέσιμο καταλύτη Degussa P25 γνωστό για τις αποδόσεις του.

5. Μελετήθηκε η αδρανοποίηση των *E.coli* σε πραγματικά υγρά απόβλητα όπου δεν επετεύχθη ικανοποιητική αδρανοποίηση των *E.coli* καθώς οι δυο αποδοτικότεροι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν δεν ξεπερνούν τα 10^4 CFU/mL στα 30 min της επεξεργασίας. Οι ίδιοι καταλύτες όμως σε πειράματα με υδατικό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.8% (w/v) είχαν πλήρη θανάτωση των *E.coli* στα πρώτα δέκα λεπτά της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Επομένως συμπεραίνεται ότι όταν υπάρχει φυσικό οργανικό υλικό στην υδατική μήτρα η απόδοση της διεργασίας μειώνεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αλμπάνης Τ. Α., Σάκκας Β. Α., Μείωση των τοξικών χημικών παραγώγων στο περιβάλλον: Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων με χρήση υδατικών αιωρημάτων TiO_2 και ηλιακού φωτός, Ερευνητικό Εργαστήριο Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Βενιέρη Δ., Προσδιορισμός της ανθρώπινης ή μη προέλευσης του κολοβακτηριδίου που απομονώνεται από το υδάτινο περιβάλλον με καλλιεργητικές και μοριακές τεχνικές, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2005.

Δελήμπασης Κ., Το όζον στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων, 2001.

Δραγανίγος Β., Ετερογενής φωτοκαταλυτική διάσπαση της συνθετικής ορμόνης ΕΕ2 στο νερό, Διπλωματική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Μάρτιος 2009.

Δρούμπαλη Α., Έλεγχος απολύμανσης νερού και υγρών αποβλήτων με χρήση UV-A και UV-C ακτινοβολίας, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2010.

Λέκκας Θ., Περιβαλλοντική Μηχανική, Διαχείριση υδατικών πόρων, Κόσμος ΠΕΜΕΡ ΕΠΕ, Αθήνα 2005.

Μανιός Θ., Φωτοκαταλυτική Απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων, Ηράκλειο, Μάιος 2003.

Μαντζαβίνος Δ., Επεξεργασία υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Διαλέξεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2003.

Μάρακας Χ., Απολύμανση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων με χρήση εξελιγμένων διεργασιών οξείδωσης και χλωρίωσης με συνδυασμό και σύγκριση των μεθόδων, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2006.

Μήτρακας Μ., Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2001.

Νταρακάς Ε., *Βασικές παράμετροι ελέγχου ποιότητας νερού και λυμάτων*, Θεσσαλονίκη 2009.

Ξεκουκουλωτάκης Ν., Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Μάρτιος 2008.

Ξυνίδης Ν., Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Του Αντιβιοτικού Ερυθρομυκίνη σε υδατικά διαλύματα, 2009.

Παλαιολόγου Α., Εφαρμογές των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης στην απολύμανση του νερού, 2007.

Παπαδάκη Μ., Εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών για την απολύμανση υδάτων, Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2011.

Πούλιος Ι, Έρευνα, Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, <http://web.auth.gr/aop/research.html>

Σκληβανιώτης Μ., Απολύμανση Πόσιμου Νερού, ΔΕΥΑΠ.

Τσίμας Μ., Ταυτόχρονη Επεξεργασία As(III) και Χουμικών Οξέων με χρήση Ετερογενούς φωτοκατάλυσης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά 2007.

Τσώνης Σ., Επεξεργασία Λυμάτων, 2004.

Φεσά Μ., Τεχνικές απολύμανσης πόσιμου νερού, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη 2009.

Φροντιστής Ζ., Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξειδωσης, Διδακτορική Διατριβή, Χανιά 2011.

Ξένη Βιβλιογραφία

Aguedach A., Brosillon S., Morvan J, Lhadi E.K., Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental* 57(1), 55-62, 2005.

Bennett A., Drinking water: Pathogen removal from water-technologies and techniques, *Filtration and separation*. Elsevier Ltd. 45(10),14-16, 2008.

Blanco J., Fernandez P. and Malato S., Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent Overview *Journal of Solar Energy Engineering* 129(1), 4-15, 2006.

Chatzisymeon E. , Droumpali A., Mantzavinos D., Venieri D., Disinfection of water and wastewater by UV-A and UV-C irradiation: application of real-time PCR method, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2010.

Rincon A.G. and Pulgarin C., Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus* sp. and bacterial community present in wastewater, *Catalysis Today* 101, 331–344, 2005.

Dalrymple O.K., Yeh D.H. and Trotz M.A., Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82(2), 121-134, 2007.

Dutta P.K., Ray A.K, Sherma V.K., Millero F.,J., Adsorption of arsenite and arsenite on titanium dioxide suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 278(2), 270–275, 2004.

Gogate P.R., Pandit A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I oxidation technologies at ambient conditions. *Journal of Advances in Environmental Research* 8 (3-4), 501–551, 2004.

Haas C.N. and Karra S.A.B., Kinetics of Microbial Inactivation By Chlorine – I, Review of Results in Demand Free Systems, *Water research* 18(11), 1443-1449, 1984.

Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan, I.G., Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental* 29, Issue 3,1, 167–176, 2001.

Konstantinou I.K. and Albanis T.A., TiO_2 - assisted photo catalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, 2004.

Lambert R.J.W. and Johnston M.D., Disinfection kinetics: a new hypothesis and model for the tailing of log-survivor/time curves, *Journal of Applied Microbiology* 88, 907-913, 2000.

Malato S., Plataforma Solar de Almeria, The use of solar energy for the treatment of liquid wastewater (solar detoxification), Thessalonica, February 2004.

Malato S., Fernandez P., Maldonado M.I., Blanco J. and Gernjak W. (2009), Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends 15, 1–59, September 2009.

Metcalf and Eddy, Μηχανική υγρών αποβλήτων, επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση, Τόμος Β, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2007.

Palaiologou A., Marakas H., N. Xekoukoulotakis P., Moya A., Vergara Y., Kalogerakis N., Gikas P., Mantzavinos D., Disinfection of water and wastewater by TiO_2 photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation, *Catalysis Today*, 2007.

Parsons S., Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, Iwa Publishing, 2004.

Paul Chen J., Yang L., Wang L.K., Zhang B., Advanced Physicochemical Treatment Processes, *Handbook of Environmental Engineering*, Edited by : Wang L.K., Hung Y.-T. and Shamas N.K., Vol. 4, 317-365, The Humana Press Inc., Totowa, NJ, 2007.

Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D., Μηχανική Υγρών Αποβλήτων, Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση , Metcalf & Eddy (Α' & Β' τόμος), 2006.

Σελίδες στο διαδίκτυο

http://en.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli

http://www.steadyhealth.com/articles/Escherichia_coli_infection_Symptoms_Treatment_a146.html

<http://biology.kenyon.edu>