ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΕΞΕΛΙΓΜΕΝΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Παλαιολόγου Ανδρέας

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
Μαντζαβίνος Δ. (Επιβλέπων)
Διαμαντόπουλος Ε.
Καλογεράκης Ν.

Πίνακας Περιεχομένων

Πίνακας Περιεχομένων 0

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή 3

Κεφάλαιο 2. Απολύμανση νερού και μικροοργανισμοί 5

2.1 ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ 5

2.1.1 Μικροοργανισμοί που υπάρχουν στο νερό 5

2.1.2 Βακτηρίδια /Ολικά κολοβακτηρίδια 6

2.2 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ 6

2.3 Η ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ 7

2.3.1 Ορισμός της απολύμανσης 7

2.3.2 Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού απολυμαντικού 7

2.3.3 Μέσα απολύμανσης 8

2.3.4 Μηχανισμοί των απολυμαντικών 10

2.3.5 Παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης 10

2.3.6 Ο νόμος της Harriet Chick 11

2.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ 12

2.4.1 Χλωρίωση 12

2.4.2 Απολύμανση με όζον 15

2.4.3 Υπεριώδης Ακτινοβολία 17

2.4.4 Άλλες Μέθοδοι Απολύμανσης 21

2.4.5 Σύγκριση των πιο διαδεδομένων μεθόδων απολύμανσης 22

2.5 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΙΑΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ 23

Κεφάλαιο 3°. Εξελιγμένες Διεργασίες Οξείδωσης στην Απολύμανση 24

3.1 ΥΠΕΡΗΧΟΙ 24

3.1.1 Η θεωρία των υπέρηχων 25

3.1.2 Αντιδράσεις χημείας υπέρηχων 27

3.1.3 Χρήση υπέρηχων για την απολύμανση του νερού 28

3.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ 29

3.2.1 Το φωτοηλεκτρικοχημικό φαινόμενο 29

3.2.2 Η θεωρία της φωτοκατάλυσης 31

3.2.3 Ημιαγώγιμα υλικά – Καταλύτες 34

3.2.4 Χρήση της Φωτοκατάλυσης για την Απολύμανση Νερού 36

3.3 ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (H_2O_2) 36

3.4 ΥΠΕΡΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (peracetic acid, PAA, CH_3CO_3H) 37

3.4.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά 37

3.4.2 Αντιμικροβιακή δράση 38

3.4.3 Τρόπος Δράσης και Παραπροϊόντα 38

Κεφάλαιο 4. Πειραματικό μέρος 40

4.1 ΕΙΔΟΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ 40
4.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ 40
4.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΘΡΕΠΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ 41
4.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ 41
4.4 ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΥΠΕΡΟΞΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ 42
4.5 ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ 43
4.6 ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ 44
4.7 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 46
Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα 47

5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΌΝΟΥ 47
5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΥΠΕΡΟΞΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ 57
5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΌΝΟΥ 65
Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα 72

Βιβλιογραφία 74

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ (Αναλυτικά Αποτελέσματα πειραμάτων) ..... Error! Bookmark not defined.

Κεφάλαιο 1.*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.

Η απολύμανση αφορά τον τομέα της καθημερινής υγιεινής και επιβίωσης των ανθρώπων και γενικότερα την προστασία και διατήρηση του περιβάλλοντος. Γι' αυτό και η απολύμανση θεωρείται δεδομένη ανάγκη κατά την επεξεργασία των αστικών αποβλήτων στις εγκαταστάσεις των βιολογικών καθαρισμών, καθώς επίσης κατά την επεξεργασία του πόσιμου νερού και γενικότερα του νερού που προορίζεται για οικιακή, γεωργική και γενικότερη χρήση.

Σκοπός της απολύμανσης είναι η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, ώστε να αποφεύγεται η μετάδοση ασθενειών μέσω του αποδέκτη. Έτσι με την απολύμανση των αστικών λυμάτων και γενικότερα του νερού αποφεύγεται η μικροβιολογική μόλυνση των αποδεκτών όπου γίνεται η διάθεσή τους. Τέτοιοι αποδέκτες μπορεί να είναι υδατικά αποθέματα από τα οποία παραλαμβάνεται νερό που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για χρήσεις όπως κολύμβηση, αλιεία, άρδευση ή ακόμα και να χρησιμοποιηθεί και ως πόσιμο (Τσώνης, 2004).

Η απολύμανση είναι η σημαντικότερη διαδικασία κατεργασίας ύδατος για την παρεμπόδιση της εξάπλωσης μολυσματικών ασθενειών. Οδηγεί στην εξουδετέρωση των παθογόνων μικροοργανισμών ενώ ταυτόχρονα αποτρέπει την ανάπτυξή τους. Οι μέθοδοι απολύμανσης μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κύριες ομάδες: 1) τις φυσικές και 2) τις χημικές μεθόδους. Στόχος κάθε μεθόδου απολύμανσης είναι η εκμηδένιση των παθογόνων οργανισμών προκαλώντας αμετάκλητη καταστροφή των κυττάρων, την παρεμπόδιση μεταβολικών διεργασιών και την διάσπαση στη βιοσύνθεση και την ανάπτυξη.

Η συμμετοχή του κάθε μηχανισμού δεν είναι η ίδια εξαρτάται από το είδος του εκάστοτε οργανισμού και του χρησιμοποιημένου μέσου απολύμανσης. Οι μηχανισμοί που θεωρούνται

ως καθοριστικοί για την αποδοτικότητα της απολύμανσης είναι η οξείδωση ή η καταστροφή του κυψελοειδούς τοίχου (μαζί με την ενδοκυτταρική αποσύνθεση), η διάχυση του απολυμαντικού μέσου εντός των κυττάρων και η διάσπαση των διαδικασιών ζωής.

Η παρουσία ολικών κολοβακτηρίων (Total Coli) είναι μία γενική ένδειξη μόλυνσης του νερού. Ενδεικτικά στα υγρά αστικά απόβλητα μια τυπική συγκέντρωση ολικών κολοβακτηριδίων κυμαίνεται από 10^6 – 10^9 σε 100 ml αποβλήτου, ενώ στο πόσιμο νερό 0/100 ml. Η μολυσματική δόση για τον άνθρωπο ποικίλλει από ένα μικροβιακό κύτταρο μέχρι πολλές χιλιάδες και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του δέκτη (ηλικία, φυσική κατάσταση κ.λ.π).

Τέλος, στις μέρες μας εξαιτίας του γεγονότος ότι τα απολυμαντικά μέσα που χρησιμοποιούνται έως σήμερα κρίνονται ανεπαρκή είτε για την ικανότητα απολύμανσης τους, είτε για το υψηλό κόστος, είτε για τον σχηματισμό παραπροϊόντων κατά την απολύμανση, γίνονται μελέτες για την αξιολόγηση εναλλακτικών μεθόδων απολύμανσης. 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)" (ΠΟΜΑ). 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

Κεφάλαιο 2.Απολύμανση νερού και μικροοργανισμοί

2.1 ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ

Είναι χρήσιμο να ξέρουμε ποιοι μικροοργανισμοί ζουν στο νερό, ποιοι από αυτούς είναι επικίνδυνοι για την δημόσια υγεία και ποιους από αυτούς πρέπει να αποβάλουμε από το νερό με την διαδικασία της απολύμανσης. Στην συνέχεια γίνεται μια αναφορά στους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο νερό και σε ποιους δείκτες βασίζεται η απολύμανση, γιατί δεν είναι δυνατόν να προσεγγιστεί και να απολυμανθεί κάθε μικροοργανισμός σαν ξεχωριστή μονάδα.

2.1.1 Μικροοργανισμοί που υπάρχουν στο νερό

Μικροοργανισμοί είτε σαπροφυτικοί είτε παθογόνοι, μπορούν να εισέλθουν στο νερό και από εκεί στους ανθρώπους. Τα διάφορα μικρόβια τα οποία μπορούν να βρεθούν στο νερό είναι: 1) μικροοργανισμοί οι οποίοι ζουν σε αυτό το νερό σαν οικολογικό τους περιβάλλον. 2) διάφορα μικρόβια τα οποία σαπροφυτούν στο έδαφος και στον αέρα και φθάνουν στο νερό συνήθως μετά από την βροχή και αυτά είναι νιτροβακτηρίδια, βλαστομύκητες, διάφορα χρωμογόνα βακτηρίδια, βάκιλοι αερόβιοι, σπόροι αναερόβιων μικροοργανισμών, κλωστηρίδια κ.α. 3) μικροοργανισμοί οι οποίοι σαπροφυτούν στο έντερο του ανθρώπου και των ζώων και οι οποίοι μετά από την βροχή και μετά από κάποια επικοινωνία του συστήματος ύδρευσης με βόθρους, με υπονόμους, με επιφανειακές ρυπάνσεις διεισδύουν στο νερό μεταφέροντας εντεροβακτηριδιακά με κύριο εκπρόσωπο το κολοβακτηρίδιο. 4) κάθε παθογόνος μικροοργανισμός (σαλμονέλες, σιγκέλλες, δοκάνειο της χολέρας) και όλοι οι άλλοι μικροοργανισμοί που αποβάλλονται με κόπρανα, οι ιοί cohaci, ιοί echo μεταφέρονται στον άνθρωπο αφού το νερό μπορεί να προσμιχθεί από μικροοργανισμούς που διατηρούνται στο έντερο του ανθρώπου και των ζώων.

Η μετάδοση των παθογενετικών μικροοργανισμών στον άνθρωπο μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους: Άμεση κατάποση ανεπεξέργαστου νερού, άμεση κατάποση επεξεργασμένου νερού, κατάποση τροφικών για τον άνθρωπο υδρόβιων οργανισμών, οι οποίοι έχουν προσβληθεί από τους παθογενείς μικροοργανισμούς των μολυσμένων νερών καθώς ακόμα υπάρχει περίπτωση η εισβολή των μικροοργανισμών να γίνει με επαφή με το δέρμα.

2.1.2 Βακτηρίδια /Ολικά κολοβακτηρίδια

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 * 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 (Μαντζαβίνος, 2003).

Τα ολικά κολοβακτηρίδια είναι μία από τις ομάδες βακτηρίων που χρησιμοποιούνται σαν δείκτες μικροβιολογικής ρύπανσης. Συνεπώς, η ύπαρξη ολικών κολοβακτηρίων είναι μια γενική ένδειξη μόλυνσης στα υγρά απόβλητα και του νερού. Το μέγεθος των βακτηριδίων κυμαίνεται συνήθως από 0,2 μm μέχρι τα 15μm (με μήκος τα: 0,4 – 14 μm και πλάτος τα: 0,2 – 12 μm) (Metcalf & Eddy, 2001).

2.2 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

Το ότι το νερό είναι μέσο μετάδοσης ασθενειών έγινε γνωστό κατά την επιδημία χολέρας, που συνδέθηκε με την αντλία της Broad Street του Λονδίνου. Μια σειρά από άλλα επεισόδια στο δεύτερο ήμισυ του 19ου αιώνα και στις αρχές του 20ου είχε ως αποτέλεσμα την υιοθέτηση της διήθησης του νερού με άμμο και αργότερα τη χλωρίωση για την προστασία της ύδρευσης από υδατογενείς ασθένειες. (Λέκκας, 1996)

2.3 Η ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

Ο σκοπός αυτής της παραγράφου είναι να παρουσιαστούν οι βασικές έννοιες που σχετίζονται με την απολύμανση. Οι πληροφορίες αυτής της ενότητας έχουν στόχο να χρησιμοποιηθούν ως βάση για συζήτηση των απολυμαντικών που χρησιμοποιούνται για τα απόβλητα και το νερό. Τα θέματα που θα συζητηθούν περιλαμβάνουν μια ανασκόπηση των απαιτήσεων για ιδανική απολύμανση, τα τρέχοντα μέσα και μεθόδους απολύμανσης, τους μηχανισμούς των απολυμαντικών καθώς και μια γενική συζήτηση για τους παράγοντες που επηρεάζουν την δράση των απολυμαντικών.

2.3.1 Ορισμός της 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 (Μανασσής, 2001).

2.3.2 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 2.1).

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού απολυμαντικού

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
Διείσδυση	Πρέπει να έχει την ικανότητα να διεισδύει διαμέσω 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

Πηγή: Μανασσής, 2001

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 (2.1) 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.

2.3.3 **Μέσα απολύμανσης**

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 εξαμμωτές, η καθίζηση, χημική κατακρήμνιση, βιολογικά φίλτρα, ενεργός ιλύς. Οι τρεις πρώτες διεργασίες μπορούν να θεωρηθούν ως φυσικές.

2.3.4 **Μηχανισμοί των απολυμαντικών**

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 DNA ή RNA 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 κυτταροπλασματικής 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.

2.3.5 **Παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης**

Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας της απολύμανσης είναι μια σύνθετη συνάρτηση πολλών μεταβλητών και δηλώνει την ικανότητα των απολυμαντικών να επιδρούν στο

κυτταρικό υλικό και να παρεμποδίζουν τους μηχανισμούς λειτουργίας του κυττάρου. Η αποτελεσματικότητα αυτή ελέγχεται από τις παρακάτω παραμέτρους:

- Είδος απολυμαντικού. Κάθε απολυμαντικό αδρανοποιεί ένα συγκεκριμένο μικροοργανισμό με διαφορετικό τρόπο και ρυθμό.
- Δόση απολυμαντικού. Υψηλότερες δόσεις αυξάνουν συνήθως το ρυθμό απολύμανσης.
- Τύπος του μικροοργανισμού και φυσιολογική του κατάσταση. Γενικά τα πρωτόζωα είναι πιο δύσκολα στην απολύμανση και ακολουθούν τα βακτήρια και οι ιοί.
- Χρόνος επαφής. Αύξηση του χρόνου επαφής βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης.
- pH. Η αποτελεσματικότητα μερικών απολυμαντικών εξαρτάται (όπως του χλωρίου) ισχυρά από το pH.
- Θερμοκρασία. Όταν αυξάνει η θερμοκρασία αναμένεται και αύξηση του ρυθμού απολύμανσης.
- Θολότητα. Έχει αποδειχθεί ότι εμποδίζει την απολύμανση, επειδή τα σωματίδια που την αποτελούν μπορούν να περιβάλλουν και να προστατέψουν τους μικροοργανισμούς από την δράση του απολυμαντικού. Επίσης το υλικό από το οποίο αποτελούνται τα σωματίδια της θολότητας προκαλεί κατανάλωση απολυμαντικού με αντίστοιχη απαίτηση για αυξημένες δόσεις απολύμανσης.
- Διαλυτό οργανικό υλικό. Το διαλυτό οργανικό υλικό είναι δυνατόν να καταναλώσει απολυμαντικό και να οδηγήσει στη δημιουργία ενώσεων με μικρή ή καθόλου απολυμαντική ικανότητα. Ακόμα παρουσία διαλυτού οργανικού υλικού οδηγεί στη δημιουργία ανεπιθύμητων παραπροϊόντων απολύμανσης.

2.3.6 **Ο νόμος της** Harriet Chick

Η Harriet Chick, εργαζόμενη στην Αγγλία στις αρχές του 1900, παρατήρησε ότι για μια συγκεκριμένη συγκέντρωση απολυμαντικού, όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος επαφής, τόσο μεγαλύτερη είναι η θανάτωση των μικροοργανισμών. Η μαθηματική σχέση του νόμου είναι η εξής:

$$\left(\frac{dN_t}{dt}\right) = -kN_t$$

Όπου,

dN_t/dt = ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των οργανισμών με το χρόνο

k = σταθερά ρυθμού απενεργοποίησης, T^{-1}

N_t = αριθμός μικροοργανισμών σε χρόνο t

t = χρόνος

Αν N_o είναι ο αριθμός των οργανισμών όταν t ισούται με το μηδέν, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να ολοκληρωθεί σε :

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-kt}$$

ή

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$$

2.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

Η απολύμανση γίνεται με χρήση χημικών απολυμαντικών ουσιών και με μη χημικά μέσα. Τα χημικά μέσα μπορούν να διαιρεθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, στα οξειδωτικά και στα μη οξειδωτικά. Τα οξειδωτικά απολυμαντικά περιλαμβάνουν μια σειρά από ενώσεις με οξειδωτικό δυναμικό, όπως είναι το αέριο χλώριο, το διοξείδιο του χλωρίου, το υποχλωριώδες νάτριο, το όζον, το βρώμιο, το ιώδιο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το υπεροξικό οξύ. Στα μη οξειδωτικά απολυμαντικά ανήκουν οργανικές κυρίως ενώσεις, όπως είναι το μεθυλενοδιθειοκυάνιο, το διβρωμονιτριλοπροπιοναμίδιο, οι ισοθειαζονόλες κ.α.

Στα μη χημικά μέσα απολύμανσης του νερού ανήκουν η υπεριώδης ακτινοβολία, οι υπέρηχοι, η αποστειρωτική διήθηση και σε περιορισμένη έκταση η θερμότητα και η ραδιενεργός ακτινοβολία (Μήτρακας, 2001). Το πιο συνηθισμένο μέσο απολύμανσης είναι το χλώριο, ενώ εναλλακτικά χρησιμοποιείται το όζον και η υπεριώδης ακτινοβολία.

2.4.1 Χλωρίωση

Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για απολύμανση είναι η χλωρίωση και ήταν το 1914 στην Altoona, PA και στο Milwakee, που χρησιμοποιήθηκε για την απολύμανση υγρών αποβλήτων (wastewater disinfection, 1996). Είναι όμως και η πρώτη μέθοδος που

χρησιμοποιήθηκε για την απολύμανση πόσιμου νερού. Τα πρώτα προβλήματα ανέκυψαν στις αρχές της δεκαετίας του '40 στις ΗΠΑ. (δυσάρεστη γεύση και οσμή). Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, αλλά και θεμάτων που σχετίζονται με την ασφαλή διαχείριση των εγκαταστάσεων απολύμανσης, την ελάττωση των επιπτώσεων των παραπροϊόντων της 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 (όπως διοξείδιο του χλωρίου και υποχλωριώδες νάτριο).

Το χλώριο δρα διαπερνώντας την κυτταρική μεμβράνη και αδρανοποιώντας ορισμένα ένζυμα, σε ότι αφορά τα βακτηρίδια, ενώ σε ότι αφορά τους ιούς και τους άλλους μικροοργανισμούς, ο τρόπος δράσης δεν έχει εξηγηθεί πλήρως και πιθανολογείται ότι επιδρά απευθείας στο DNA και RNA του πυρήνα. Η διαδικασία αδρανοποίησης των ενζύμων έχει διαπιστωθεί ότι είναι αναστρέψιμη (Δελήμπασης, 2001).

Όταν γίνεται προσθήκη αέριου χλωρίου Cl_2 στο νερό λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:

$$Cl_2 + H_2O \Leftrightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$$ (Υδρόλυση)

$$HOCl \Leftrightarrow H^+ + OCl^-$$ (Ιονισμός)

Η φορά της αντίδρασης του ιονισμού εξαρτάται κυρίως από το pH και από την θερμοκρασία. Για υψηλές τιμές του pH η φορά της αντίδρασης είναι προς τα δεξιά οπότε και παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του OCl^-, με αντίστοιχη μείωση του HOCl. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την απόδοση της χλωρίωσης καθώς το υποχλωριώδες οξύ είναι 40 έως 80 φορές πιο αποτελεσματικό απολυμαντικό από το υποχλωριώδες ιόν. Η ολική ποσότητα των HOCl και OCl^- που βρίσκονται στο νερό ονομάζεται «ελεύθερο διαθέσιμο χλώριο».

Στην περίπτωση του χλωρίου ο οξειδωτικός φορέας είναι το υποχλωριώδες οξύ και απαιτείται η διάχυση του μέσα από την κυτταρική μεμβράνη για την καταστροφή του κυτταρικού υλικού (Δελήμπασης, 2001). Αν και ο τρόπος με τον οποίο το χλώριο καταστρέφει τους μικροοργανισμούς δεν είναι απόλυτα εξακριβωμένος, για τα βακτηρίδια η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι το χλώριο διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη τους και αδρανοποιεί ορισμένα ένζυμα που είναι απαραίτητα για τη ζωή τους. Επειδή η αντίδραση χλωρίου ενζύμων είναι αντιστρέψιμη σε χαμηλές συγκεντρώσεις χλωρίου είναι δυνατόν τα ένζυμα να

επανασχηματισθούν και να συνεχίσουν την λειτουργία τους. Για τους ιούς και ορισμένους άλλους μικροοργανισμούς η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι το χλώριο επιδρά κατευθείαν στο DNA και RNA του πυρήνα τους. Η αδρανοποίηση των ενζύμων ή των DNA και RNA των μικροοργανισμών προϋποθέτει τη διείσδυση του χλωρίου μέσα στο κύτταρο. Επειδή οι περισσότεροι μικροοργανισμοί όμως έχουν μέσα στο νερό αρνητικό φορτίο, το OCl^- απωθείται και διεισδύει δύσκολα (λόγω του ομώνυμου φορτίου) ενώ το HOCl πλησιάζει και διεισδύει ευκολότερα στο κύτταρο και έτσι έχει μεγαλύτερη απολυμαντική δράση από το OCl^- (Μάρακας, 2006).

Οι βασικές μορφές με τις οποίες χρησιμοποιείται το χλώριο ως απολυμαντικό είναι:

(α) υγρό – αέριο χλώριο (Cl_2)

(β) υποχλωριώδη άλατα (νάτριο NaOCl ή ασβέστιο $Ca(OCl)_2$)

(γ) διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2)

Το υποχλωριώδες νάτριο διατίθεται υπό μορφή υδατικού διαλύματος ενώ το υποχλωριώδες ασβέστιο υπό μορφή κοκκώδους υλικού ή συμπιεσμένων ταμπλετών. Σημειώνεται ότι η μείωση της περιεκτικότητας σε διαθέσιμο χλώριο ενός διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου με την πάροδο του χρόνου θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τον υπολογισμό των εφαρμοζόμενων δόσεων χλωρίωσης.

Το διοξείδιο του χλωρίου έχει καλή απολυμαντική δράση και δημιουργεί πολύ λίγα παραπροϊόντα, όπως τριαλομεθάνια. Είναι όμως ασταθές αέριο και δεν μπορεί να παραχθεί σε εμπορεύσιμη μορφή, αλλά πρέπει να παράγεται στο σημείο χρήσης κάτω από αυστηρές διαδικασίες ασφαλείας. Σε σύγκριση με το ελεύθερο χλώριο παρουσιάζει καλύτερη δράση έναντι παθογόνων βακτηρίων και μικρότερη δράση έναντι ιών.

Σε κάθε περίπτωση, συγκρίνοντας παράγοντες όπως το μέγεθος και το κόστος της εγκατάστασης χλωρίωσης, τη διαθεσιμότητα των υλικών που απαιτούνται για την συνεχή λειτουργία της, τον επιδιωκόμενο βαθμό απολύμανσης, τις απαιτήσεις εξοπλισμού και προσωπικού για τη λειτουργία – συντήρηση, τη μεταφορά και αποθήκευση του υλικού και την ασφάλεια του συνόλου της εγκατάστασης, καταλήγουμε στην επιλογή της καταλληλότερης μορφής.

Το μεγάλο προτέρημα της χλωρίωσης, έναντι άλλων απολυμαντικών ουσιών, είναι η ισχυρή δραστικότητα του σε πολλούς παθογόνους μικροοργανισμούς αλλά και η υπολειμματική του δράση (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 την δημόσια υγεία, η συνεχής χρήση του έχει προκαλέσει σοβαρές ανησυχίες. Οι σημαντικότερες ανησυχίες περιλαμβάνουν:

- Το χλώριο είναι μια ουσία με υψηλή τοξικότητα η οποία πιθανός θέτει κινδύνους υγείας στους χειριστές των μονάδων επεξεργασίας και γενικότερα στον πληθυσμό, σε περίπτωση που απελευθερωθεί λόγω ατυχήματος.
- Το χλώριο αντιδρά με τα οργανικά συστατικά στα απόβλητα και παράγονται δυσάρεστες οσμές.
- Το χλώριο αντιδρά με τα οργανικά συστατικά στα απόβλητα και παράγονται παραπροϊόντα αρκετά από τα οποία είναι γνωστά για την καρκινογενή και / ή μεταλαξιογόνο δράση τους.
- Το υπολειμματικό χλώριο στις εκροές επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων είναι τοξικό για την υδρόβια ζωή.
- Υπάρχει προβληματισμός για την απόρριψη οργανοχλωριωμένων ενώσεων στο περιβάλλον, των οποίων οι μακροχρόνιες επιδράσεις δεν είναι γνωστές (Ποιοτικά Μανασσής, 2001)

2.4.2 **Απολύμανση με όζον**

Το όζον αρχικά χρησιμοποιήθηκε για να απολυμάνει την τροφοδοσία νερού στη Γαλλία, στις αρχές του 1900. Η χρήση του αυξήθηκε και επεκτάθηκε σε πολλές χώρες τις Δυτικής Ευρώπης και στη Βόρεια Αμερική. Υπάρχουν παγκοσμίως πάνω από 1000 εγκαταστάσεις απολύμανσης με όζον, κυρίως για την επεξεργασία του νερού. 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 του συγκρινόμενο με άλλα οξειδωτικά μέσα, όπως το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2).

Το όζον είναι ένα άχρωμο αέριο με έντονη οσμή και στην φύση σχηματίζεται κατά την έκθεση του οξυγόνου είτε σε ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης, είτε από την υπεριώδη ακτινοβολία, όταν μόρια οξυγόνου διίστανται σε άτομα οξυγόνου. Στην ατμόσφαιρα, όπου συναντώνται οι προαναφερθείσες συνθήκες παραγωγής του, το όζον υπάρχει σε πολύ μεγάλες ποσότητες.

Στο επίπεδο της θάλασσας, είναι πολύ δύσκολο να βρεθεί όζον και σε περίπτωση που ανιχνευθεί είναι πολύ ασταθές. Έτσι οι συνήθεις συγκεντρώσεις ανίχνευσης όζοντος είναι γύρω στα 0.1 ppm και το αέριο έχει χρόνο ζωής γύρω στα 30 λεπτά, από εκεί και πέρα μετατρέπεται σε οξυγόνο. Ως αποτέλεσμα όλων των ανωτέρω είναι το γεγονός ότι οι βιομηχανικοί χρήστες παράγουν όζον από τον αέρα ή από αποθηκευμένο οξυγόνο. Λόγω του μικρού χρόνου ζωής το όζον χρησιμοποιείται αμέσως μετά την παραγωγή του.

Για την απολύμανση των υγρών αποβλήτων το όζον που παράγεται, προέρχεται είτε από τον ατμοσφαιρικό αέρα που έχει υποστεί κατάλληλη επεξεργασία, είτε από καθαρό οξυγόνο. Το αέριο O_3 παράγεται με ηλεκτρική εκκένωση ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια τάσης 10 έως 20 kV. Η αντίδραση παραγωγής όζοντος λαμβάνει χώρα σε κατάλληλο αντιδραστήρα που καλείται οζονιστήρας.

Η οσμή που εκλύει το όζον το καθιστά αμέσως αναγνωρίσιμο. Από υγιεινολογικής άποψης η έκθεση σε 1.000 ppm για 30 δευτερόλεπτα μπορεί να προκαλέσει έναν ελαφρύ ερεθισμό, ενώ η ισοδύναμη έκθεση σε αέριο χλώριο συχνά αποβαίνει μοιραία.

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

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

$$O_3 + H_2O \rightarrow 2OH^- + O_2$$

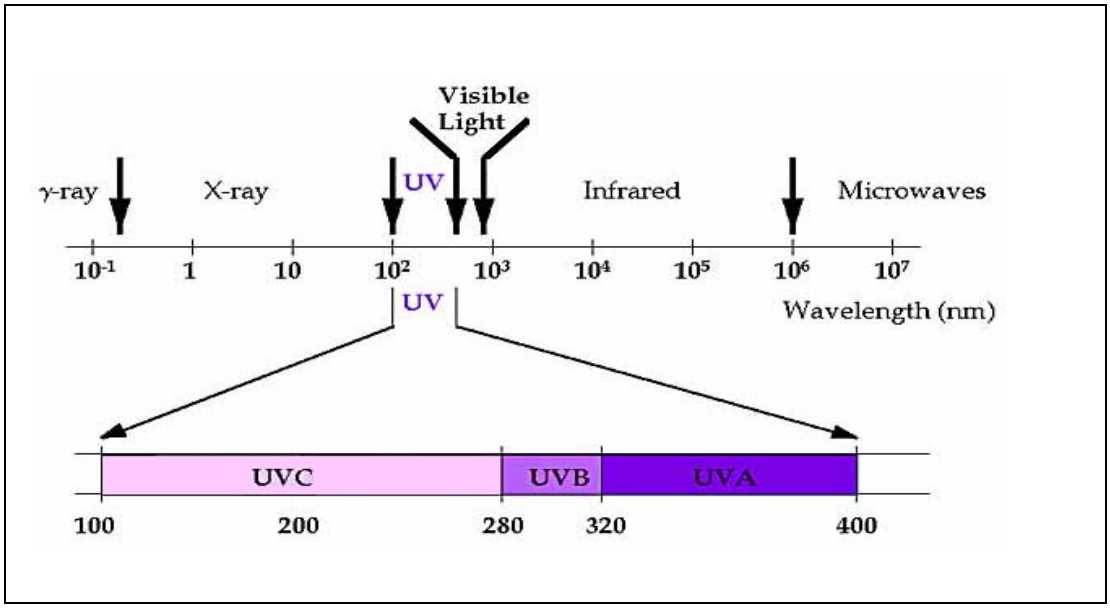
Αν και οι ομάδες ελεύθερων ριζών έχουν χρόνο ζωής πολύ μικρό, η δράση τους συντελεί στην ολική δράση του όζοντος.

Όπως το χλώριο, έτσι και το όζον αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα απολυμαντικά μέσα. Έχει ισχυρότερη και ταχύτερη απολυμαντική δράση από το χλώριο (300 – 3000 φορές), επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα αποτελεσματικότερη καταστροφή των ιών. Δρα απευθείας και καταστρέφει την ίδια την κυτταρική μεμβράνη, ενώ δεν επηρεάζει ουσιαστικά το pH με αποτέλεσμα να μην απαιτούνται πρόσθετα για την διόρθωσή του. Η γενοκτόνος δράση του όζοντος για την καταστροφή των κυτταρικών δεσμών ακόμη και στην περίπτωση των ιών, απαιτεί υπολειμματικές συγκεντρώσεις μεταξύ 0.2 και 0.5 mg/l με χρόνο επαφής 6 λεπτά (4 στο καθαρό νερό), ενώ η συνήθης δοσολογία είναι περίπου 5 mg/l (Μάρακας, 2006).

2.4.3 **Υπεριώδης Ακτινοβολία**

Οι μικροβιοκτόνες ιδιότητες της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από υπεριώδης (Ultra Violet, UV) πηγές φωτός έχουν χρησιμοποιηθεί σε μια ποικιλία εφαρμογών από το χρόνο που ανακαλύφθηκαν, στις αρχές του 1900. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε στην τροφοδοσία νερού υψηλής ποιότητας, ενώ η υπεριώδης ακτινοβολία ως απολυμαντικό υγρών αποβλήτων εξελίχθηκε κατά την διάρκεια του 1990 με την ανάπτυξη νέων λυχνιών, πυκνωτών και βοηθητικού εξοπλισμού.

Η υπεριώδης ακτινοβολία βρίσκεται στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα μεταξύ του ορατού φωτός και των ακτίνων X και μπορεί να περιγραφεί ως αόρατη ακτινοβολία. Είναι μη ιονίζουσα και έχει ένα εύρος μήκους κύματος από τα 110 – 400 nm. Αυτό το εύρος υποδιαιρείται σε τρείς ζώνες (σχήμα 2.1). Οι ζώνες αυτές είναι η μεγάλου μήκους κύματος ακτινοβολία (UV-A), γνωστή επίσης και ως ακτινοβολία κοντά στην υπεριώδη περιοχή, η μεσαίου μήκος κύματος ακτινοβολία (UV-B) και η μικρού κύματος ακτινοβολία (UV-C), η οποία είναι γνωστή και ως ακτινοβολία μακριά από τη UV περιοχή. Το μικροβιοκτόνο μήκος κύματος της UV περιοχής είναι περίπου μεταξύ των 200 και 320 nm, κυρίως στην περιοχή της UV-C.



Σχήμα 2.1 Φάσμα Υπεριώδους Ακτινοβολίας

Η παραγωγή της ακτινοβολίας UV γίνεται με λυχνίες που περιέχουν ατμούς υδραργύρου και φορτίζονται μέσω ενός ηλεκτρικού τόξου. Η ενέργεια που παράγεται από την διέγερση των ατμών υδραργύρου που περιέχονται στη λυχνία, έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή UV φωτός. Γενικά, τα συστήματα UV απολύμανσης ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες με βάση τις εσωτερικές παραμέτρους λειτουργίας της λυχνίας UV: συστήματα χαμηλής-πίεσης χαμηλής-έντασης, χαμηλής-πίεσης υψηλής έντασης και συστήματα μέτριας-πίεσης υψηλής έντασης.

Οι λυχνίες χαμηλής-πίεσης χαμηλής έντασης παράγουν κυρίως μονοχρωματική ακτινοβολία σε μήκος κύματος 254 nm, το οποίο είναι κοντά στο μήκος κύματος των 260 nm που θεωρείται ότι είναι πιο αποδοτικό για την απενεργοποίηση των μικροβίων. Σε όλες τις περιπτώσεις, χρησιμοποιούνται λυχνίες υδραργύρου – αργού για να παραχθεί ακτινοβολία στην περιοχή μήκους κύματος UV-C. Αυτές οι λυχνίες έχουν σχήμα «λεπτής γραμμής» και λειτουργούν βέλτιστα σε θερμοκρασίες τοιχώματος 40° C και εσωτερική πίεση 0.007mm Hg. Η ισχύς των λυχνιών χαμηλής-πίεσης χαμηλής-έντασης είναι περίπου 25 έως 27 W στα 254 nm σε ισχύ εισόδου 70 έως 80 W .

Οι λυχνίες χαμηλής-πίεσης υψηλής έντασης είναι παρόμοιες με τις λυχνίες χαμηλής-πίεσης χαμηλής έντασης με την διαφορά ότι αντί του υδραργύρου χρησιμοποιείται αμάγαλμα υδραργύρου-ινδίου. Οι UV λυχνίες αυτές λειτουργούν σε υψηλότερη ένταση ρεύματος και σε πιέσεις μεταξύ 0.001 και 0.01 mm Hg. Η χρήση αμαγάλματος υδραργύρου επιτρέπει

μεγαλύτερη UV-C έξοδο, τυπικά 2 έως 4 φορές περίπου της εξόδου σε συμβατικές λυχνίες χαμηλής-έντασης.

Οι λυχνίες μέσης-πίεσης υψηλής έντασης έχουν γνωρίσει σημαντική εξέλιξη την τελευταία δεκαετία. Οι UV λυχνίες αυτές που λειτουργούν σε θερμοκρασίες από 600° – 800° C και πιέσεις από 100 έως 10000 mm Hg, παράγουν πολυχρωματική ακτινοβολία. Το 27 - 44% περίπου της συνολικής ενέργειας μιας λυχνίας UV μέσης-πίεσης υψηλής-έντασης είναι στο εύρος του μικροβιοκτόνου μήκους κύματος UV-C. Το 5-15% μόνο της ισχύος είναι κοντά στα 254 nm. Ωστόσο, οι UV λυχνίες μέσης-πίεσης υψηλής έντασης παράγουν περίπου 50 έως 100 φορές την ολική UV-C των συμβατικών λυχνίων χαμηλής πίεσης χαμηλής έντασης.

Στην πλειοψηφία των UV εφαρμογών, οι λαμπτήρες χαμηλής πιέσεως τόξων υδραργύρου, έχουν επιλεχθεί ως πηγή UV ακτινοβολίας. Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής ακτινοβολίας από αυτούς τους λαμπτήρες είναι μονοχρωματικό σε ένα μήκος κύματος (λ) 254 nm.

Υπάρχουν και άλλα μήκη κύματος που είναι εμφανή στο φάσμα παραγωγής από έναν λαμπτήρα τόξων υδραργύρου χαμηλής πίεσης. Το μήκος κύματος των 185 nm αντιπροσωπεύει την ακτινοβολία με πολύ υψηλότερη ενέργεια απ' ότι των 254 nm, αλλά αυτό το μήκος είναι ασήμαντο στις περισσότερες εφαρμογές λόγω της απορροφητικότητας του από το περίβλημα χαλαζία που περιβάλλει το λαμπτήρα και από τα υδάτινα συστατικά (Matcalf & Eddy, 2003). Η ενέργεια που συνδέεται με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$E_\lambda = \frac{h \cdot C}{\lambda} \cdot A$$

Όπου :

E_λ : ακτινοβόλος ενέργεια που συνδέεται με το δεδομένο μήκος κύματος (kcal/einstein)

C : ταχύτητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ένα κενό = $3 * 10^{17}$ nm/s

h : σταθερά Planck = $1.583 * 10^{-37}$ kcal*s

λ : το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, nm

A : ο αριθμός Avogadro = $6.023*10^{23}$ φωτόνια/Einstein

Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι μια φυσική διαδικασία απολύμανσης και υπό αυτήν τη μορφή έχει διάφορα θεμελιώδη χαρακτηριστικά που την διακρίνουν από τις χημικές διαδικασίες απολύμανσης (όπως η χλωρίωση). Η υπεριώδης ακτινοβολία επιτυγχάνει την απολύμανση προκαλώντας φωτο-βιοχημικές αλλαγές μέσα στους μικροοργανισμούς. Για να πραγματοποιηθεί μια φωτοχημική αντίδραση, δύο τουλάχιστον όροι πρέπει να ικανοποιούνται:

- Πρέπει να είναι διαθέσιμη ακτινοβολία ικανοποιητικής ενέργειας ώστε να μπορέσει να αλλάξει τους χημικούς δεσμούς
- Η ακτινοβολία πρέπει να απορροφηθεί από το μόριο στόχος (οργανισμός)

Οι υπεριώδης ακτινοβολία ως απολυμαντικό μέσο δρα ως εξής: Η ακτινοβολία διαπερνά το κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών και απορροφάται από τα νουκλεϊκά οξέα, με αποτέλεσμα τη διακοπή της αναπαραγωγής και τον θάνατο του κυττάρου.

Η φωτοχημική αλλαγή είναι δυνατή μόνο εάν η ακτινοβολούμενη ενέργεια είναι διαθέσιμη να απορροφηθεί. Εκτενής έρευνα έχει δείξει ότι τα νουκλεϊκά οξέα (DNA, RNA) και οι πρωτεΐνες απορροφούν αποτελεσματικά την UV ακτινοβολία. Ειδικότερα, αυτά τα υλικά απορροφούν έντονα εντός των μηκών κύματος $240 < \lambda < 260$ nm. Επειδή οι χαμηλής πιέσεως λαμπτήρες τόξων υδραργύρου εκπέμπουν την πλειοψηφία 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. Αν και οι πρωτεΐνες και τα νουκλεϊκά οξέα απορροφούν αποτελεσματικά την UV ακτινοβολία, θεωρείται ότι η πλειοψηφία της προκληθείσας ζημιάς οφείλεται στις βάσεις όπου συνθέτουν τα νουκλεϊκά οξέα.

Η υπεριώδης ακτινοβολία ουσιαστικά δρα σαν «στειρωτικό» των μικροοργανισμών επιδιώκοντας να εμποδίσει τον πολλαπλασιασμό τους και συγκεκριμένα αλλοιώνοντας το DNA και RNA εμποδίζει τη μεταφορά γενετικού υλικού και άρα την αναπαραγωγή των μικροοργανισμών. Παρόλα αυτά αρκετοί μικροοργανισμοί παρουσιάζουν την ικανότητα να επιδιορθώνουν μόνοι τους τις βλάβες του γενετικού υλικού (φωτοεπιδιόρθωση), αναιρώντας κατά κάποιο τρόπο την απολυμαντική ικανότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Ο βαθμός αδρανοποίησης από την υπεριώδη ακτινοβολία συσχετίζεται άμεσα με την δόση της UV ακτινοβολίας που εφαρμόζεται στο υγρό. Η δόση μετριέται σε μwatt επί τα δευτερόλεπτα εφαρμογής ανά τετραγωνικό εκατοστό της επιφάνειας που εκπέμπεται στο υγρό (μW s/cm^2).

2.4.4 Άλλες Μέθοδοι Απολύμανσης

Οξειδωτικές χημικές ουσίες συμπεριλαμβανομένων των αλογόνων (χλώριο, βρώμιο και ιώδιο), το υπερμαγγανικό κάλιο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, υποχλωριώδη άλατα του νατρίου και του ασβεστίου, του διοξειδίου του χλωρίου και του χλωριδίου βρωμίου μπορούν να διευκολύνουν την απολύμανση εάν οι οργανισμοί στο νερό ή το υγρό απόβλητο εκτίθενται στην κατάλληλη δόση και έχουν τον κατάλληλο χρόνο παραμονής.

Γενικά για την απολύμανση ως γνωστών χρησιμοποιούνται απορρυπαντικά. Τα παθογόνα βακτηρίδια δεν μπορούν να επιζήσουν σε ιδιαίτερα αλκαλικά ή όξινα ύδατα (δηλαδή στις υψηλές (>11) ή χαμηλές (<3) τιμές του pH). Μεταξύ των απολυμαντικών ή απορρυπαντικών, τα κατιονικά απορρυπαντικά έχουν μικρότερη απολυμαντική δράση. Ως απολυμαντικά, τα απορρυπαντικά έχουν εφαρμοστεί μόνο επιλεκτικά στο πλύσιμο και το ξέβγαλμα υγρών από μονάδες εστίασης (eating establishments). Ενώ πολλά απολυμαντικά είναι διαθέσιμα δεν έχουν χρησιμοποιηθεί όλα για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων λόγω του κόστους τους και άλλων εκτιμήσεων. Η κατάλληλη επιλογή του απολυμαντικού μέσου, γίνεται επίσης δύσκολη λόγο του γεγονότος ότι η ευαισθησία των οργανισμών ποικίλει στα διάφορα απολυμαντικά μέσα.

Υπάρχουν και άλλες μορφές ακτινοβόλου (UVA, UVB) ή ηχητικής ενέργειας (Υπέρηχοι), όπου είναι καταστρεπτικές στους μικροοργανισμούς, αλλά δεν έχουν ακόμα βρει εφαρμογή στη απολύμανση υδάτων ή βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο. Στην συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν κάποιες από αυτές τις τεχνικές απολύμανσης. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η απολύμανση με υπεριώδης φως UVA, φωτοκατάλυση με UVA (με καταλύτες TiO_2), απολύμανση με υπέρηχους συχνότητας των 24 και 80 kHz, καθώς επίσης απολύμανση με προσθήκη χημικών μέσων τα οποία ήταν το υπεροξικό οξύ και το υπεροξείδιο του υδρογόνου.

2.4.5 Σύγκριση των πιο διαδεδομένων μεθόδων απολύμανσης

Στις μέρες μας οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι απολύμανσης των υγρών αποβλήτων και του νερού γενικότερα είναι η χλωρίωση, ο οζονισμός και η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία. Η επιλογή μιας τεχνολογίας απολύμανσης για την απολύμανση του νερού απαιτεί την εκτίμηση κάποιων παραγόντων, όπως η δραστικότητα, κόστος εγκατάστασης, λειτουργίας και συντήρησης και επιπτώσεις στην υγεία και στο περιβάλλον. Στον ακόλουθο Πίνακας 2.2 γίνεται μια συνοπτική σύγκριση των τριών μεθόδων.

Πίνακας 2.2: Σύγκριση μεθόδων απολύμανσης

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ		
	ΟΖΟΝΩΣΗ	U.V.	ΧΛΩΡΙΩΣΗ
απομάκρυνση κολοβακτηριδίων	πολύ καλή	πολύ καλή	πολύ καλή
απομάκρυνση ιών	πολύ καλή	καλή	μέτρια
πιθανότητες επανανάπτυξης μικροοργανισμών	καμία	σημαντική	ελάχιστη
επίδραση στο υδάτινο περιβάλλον του αποδέκτη	καμία	καμία	αύξηση στερεών
παραπροϊόντα απολύμανσης	κανένα	κανένα	αλογονοφόρμια
επικινδυνότητα παραπροϊόντων	μηδενική	μηδενική	μεγάλη
επικινδυνότητα χρησιμοποιούμενων χημικών	καμία	καμία	μεγάλη
κόστος εγκατάστασης	σημαντικό	σημαντικό	μέσο
κόστος λειτουργίας και συντήρησης	μέσο	σημαντικό	μέσο
προσωπικό λειτουργίας	δεν απαιτείται	1 άτομο/βάρδια	1 άτομο/βάρδια
απαιτούμενη έκταση	μέση	μικρή	μεγάλη

Πηγή: Δελήμπαση., 2001

2.5 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΙΑΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

Στις μέρες μας οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι απολύμανσης των υγρών αποβλήτων και του νερού γενικότερα είναι η χλωρίωση, ο οζονισμός και η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία. Λόγω της ευρείας χρήσης τους, πρέπει να επισημανθεί η επικινδυνότητά τους καθώς και τα προβλήματα που δημιουργούν στο περιβάλλον.

Το αέριο χλώριο καθώς επίσης και το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2) είναι αέρια τοξικά και κάθε διαφυγή τους χαρακτηρίζεται σοβαρό ατύχημα. Επίσης η διάθεση των χλωριωμένων αποβλήτων σε επιφανειακά ή υπόγεια νερά δημιουργεί μεγάλα προβλήματα στο υδρόβιο περιβάλλον, ενώ οι συνέπειες γίνονται ακόμα μεγαλύτερες εάν τα νερά χρησιμοποιούνται ως πηγές υδροληψίας. Άλλο ένα πρόβλημα με την απολύμανση με χλώριο είναι και τα παραπροϊόντα. Το χλώριο αντιδρά με οργανικές ενώσεις σχηματίζοντας αλογονοφόρμια (τριαλομεθάνια, χλωροφόρμιο $CHCl_3$). Το χλωροφόρμιο θεωρείται καρκινογόνο, ενώ τα βρωμιωμένα αλογονοφόρμια που δεν έχουν ελεγχθεί για καρκινογένεση είναι μεταλλαξιογόνα. Η χρήση διοξειδίου του χλωρίου ελαττώνει τις παραγόμενες συγκεντρώσεις αλογονοφορμίων, αλλά πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι είναι πιθανό να δημιουργεί επιπλοκές στο αιμοποιητικό σύστημα. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων γίνεται αποχλωρίωση, με προσθήκη διοξειδίου του θείου (SO_2) ή άλλων ουσιών πριν την διάθεση στον τελικό αποδέκτη. Από την άλλη μεριά το όζον δεν σχηματίζει χλωριωμένα παραπροϊόντα, αλλά στα παραπροϊόντα του συμπεριλαμβάνονται οι αλδεΐδες, διάφορα οξέα, αλδο-και κετωοξέα, όταν δεν υπάρχουν σημαντικές ποσότητες βρωμιούχων ιόντων. Παρουσία βρωμιούχων ιόντων μπορούν να παραχθούν τα ακόλουθα παραπροϊόντα: ανόργανο βρωμικό ιόν, βρωμοφόρμιο, βρωμιομένο οξικό οξύ, βρωμοπικρίνη και βρωμιούχο κυάνιο. Τα παραπροϊόντα του όζοντος μπορούν να έχουν άμεση τοξικότητα στην υδρόβια ζωή. Ωστόσο, επειδή τα υπολλείματα του όζοντος καταστρέφονται αμέσως, δεν είναι δυνατόν να βρεθούν στο σημείο απόρριψής της εκροής στον υδάτινο αποδέκτη. Αρκετοί ερευνητές έχουν αναφέρει ότι ο οζονισμός μπορεί να παράγει ορισμένες τοξικές, μεταλλαξιογόνες και/ή καρκινογενείς ενώσεις. Παρόλα αυτά οι ενώσεις αυτές είναι συνήθως ασταθής και είναι παρούσες μόνο για λίγα λεπτά μέσα στο νερό που έχει υποστεί οζονισμό. Ο βαθμός στον οποίο θα σχηματιστούν ενδιάμεσες τοξικές ουσίες κατά τον οζονισμό εξαρτάται από τη δόση του όζοντος, τον χρόνο επαφής και την φύση των πρόδρομων ενώσεων.

Κεφάλαιο 3° .Εξελιγμένες Διεργασίες Οξείδωσης στην Απολύμανση

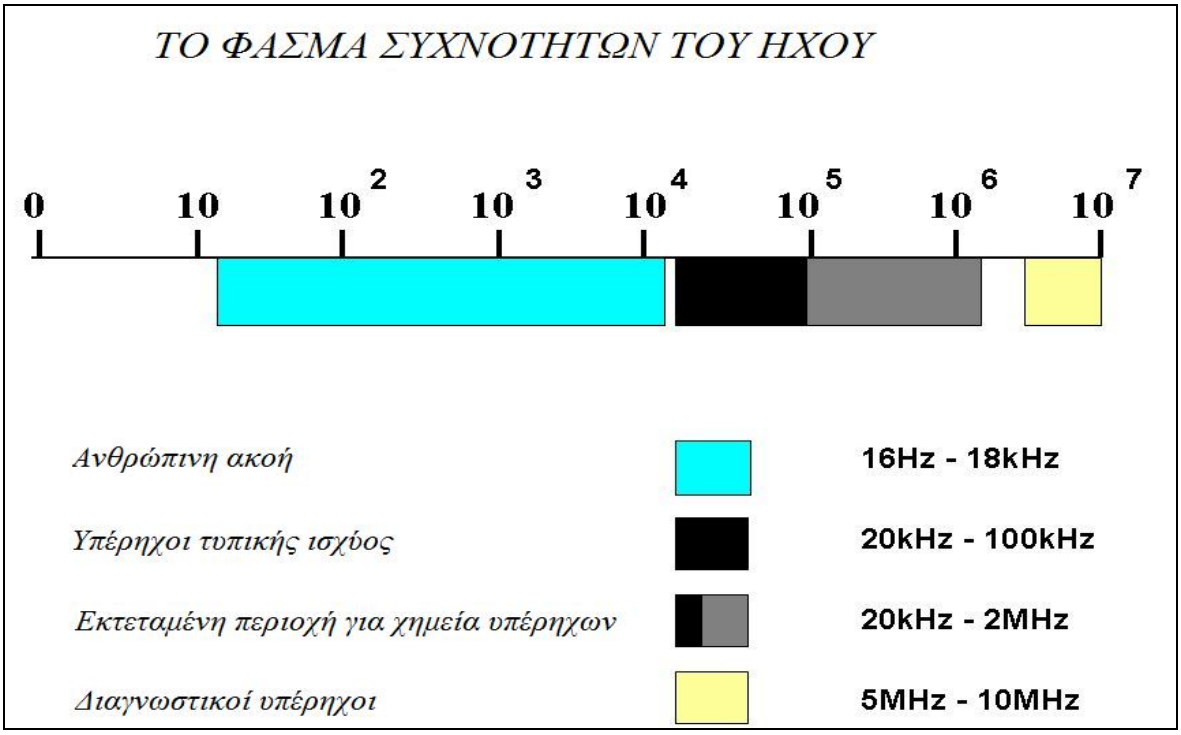
Οι εξελιγμένες διεργασίες οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) χρησιμοποιούνται για την οξείδωση πολύπλοκων οργανικών συστατικών που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα, τα οποία είναι δύσκολο να αποικοδομηθούν βιολογικά σε απλούστερα τελικά προϊόντα. Οι εξελιγμένες διεργασίες οξείδωσης τυπικά αφορούν το σχηματισμό και τη χρήση της ελεύθερης ρίζας υδροξυλίου ($HO^{\cdot}$) ως ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο για την καταστροφή ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να οξειδωθούν με την χρήση συμβατικών οξειδωτικών μέσων όπως το οξυγόνο, το όζον και το χλώριο. Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης ώσπου τα συστατικά να ανοργανοποιηθούν πλήρως. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι εκλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανηγμένες ενώσεις χωρίς περιορισμούς όσον αφορά τις ομάδες των ενώσεων όπως συμβαίνει με άλλα οξειδωτικά μέσα.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν κάποιες νέες μέθοδοι για την απολύμανση του νερού που δεν έχουν εφαρμοστεί πιλοτικά και αυτές είναι η εφαρμογή υπέρηχων (συχνότητας 24 και 80 kHz) και η φωτοκατάλυση (υπεριώδη ακτινοβολία UVA με προσθήκη καταλύτη TiO_2), με οξειδωτικό μέσο το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το υπεροξικό οξύ. Η εφαρμογή τους έγινε σε απιονισμένο και αποστειρωμένο νερό το οποίο είχε εμβολιαστεί με μικροοργανισμούς. Και οι δύο αυτές μέθοδοι κατατάσσονται στην κατηγορία των εξελιγμένων μεθόδων οξείδωσης και στην συνέχεια γίνεται αναφορά για τον μηχανισμό δράσης τους.

3.1 ΥΠΕΡΗΧΟΙ

Υπέρηχος ορίζεται κάθε ήχος με συχνότητα μεγαλύτερη από την μέγιστη συχνότητα που το ανθρώπινο αυτί μπορεί να αντιδρά δηλαδή συχνότητες μεγαλύτερες από 16KHz. Οι υπέρηχοι με βάση τις εφαρμογές τους και την συχνότητα τους χωρίζονται στις εξής κατηγορίες (Σχήμα 3.1):

1. Υπέρηχοι χαμηλής συχνότητας (Συμβατικής ισχύος) (20-100 KHz)
2. Μεσαίας συχνότητας (Υπέρηχοι χημικών αντιδράσεων) (100 KHz-2MHz)
3. Υψηλής συχνότητας (Διαγνωστικοί υπέρηχοι) (2 -10 MHz)



Σχήμα 3.1

3.1.1 **Η θεωρία των υπέρηχων**

Η αποδόμηση με υπέρηχους (σονόλυση) αποτελεί μια σχετικά νέα μέθοδο αποδόμησης οργανικών ρύπων καθώς και στην απολύμανση του νερού. Ως χημεία υπερήχων ορίζεται η χημική δραστηριότητα που προκαλείται ή/και καταλύεται από κύματα υψηλής πίεσης σε ένα υγρό μέσο. Η ικανότητα των υπερηχητικών κυμάτων να προκαλέσουν αντιδράσεις οξείδωσης των ρύπων, στηρίζεται στο φαινόμενο της ακουστικής σπηλαίωσης (acoustic cavitation), το οποίο περιλαμβάνει τη δημιουργία, ανάπτυξη και έκρηξη φυσαλίδων, στις οποίες αναπτύσσονται τοπικά εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (της τάξης των μερικών χιλιάδων βαθμών) και πιέσεις (της τάξης των μερικών εκατοντάδων ατμοσφαιρών). Υπό μία έννοια, οι φυσαλίδες λειτουργούν ως θερμικοί σημειακοί μικροαντιδραστήρες που περιβάλλονται από ψυχρό υγρό (Πούλιος, 2001).

Το πλεονέκτημα έναντι των άλλων προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων είναι ότι η αποδόμηση των ρύπων επεκτείνεται και στην αέρια φάση, στο εσωτερικό των φυσαλίδων που δημιουργούνται μέσα στο υγρό. Εκτός αυτού η απλότητα της χρήσης της σονόλυσης, επιτρέπει τη χρήση φθηνότερων υλικών σε σχέση με άλλες μεθόδους, λιγότερο ακραίες

φυσικές καταστάσεις οι οποίες οδηγούν σε φθηνότερες και ίσως μικρότερες εγκαταστάσεις (Brodnjak and Marechal, 2003).

Όταν ένα υγρό εκτίθεται σε ένα ακουστικό πεδίο, τα κύματα πίεσης των ακουστικών δονήσεων δημιουργούν ακουστική πίεση που εξαρτάται από τη συχνότητα των ηχητικών κυμάτων. Η πίεση εκδηλώνεται με μια εναλλαγή κύκλων συμπίεσης και εκτόνωσης. Αν η εφαρμοζόμενη πίεση είναι ίση με την αρνητική πίεση που αναπτύσσεται στον κύκλο της εκτόνωσης του ακουστικού κύματος, και τόση ώστε η απόσταση μεταξύ των μορίων του υγρού να είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη μοριακή απόσταση, το υγρό «σπάει» και σχηματίζονται κοιλότητες που αποτελούνται από φυσαλίδες γεμάτες ατμό και αέρια. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ακουστική σπηλαίωση και συντελείται σε τρία τουλάχιστον διαδοχικά στάδια: την δημιουργία του πυρήνα της φυσαλίδας, την ανάπτυξη και επέκταση της φυσαλίδας και τέλος την έκρηξη της φυσαλίδας. Στο πρώτο στάδιο, οι μικροφυσαλίδες που βρίσκονται σε μικροκοιλότητες αιωρούμενων σωματιδίων δημιουργούν πυρήνες σπηλαίωσης. Στο δεύτερο στάδιο οι φυσαλίδες μεγαλώνουν με τρόπο που εξαρτάται από την ένταση του υπέρηχου που εφαρμόζεται. Στους υψηλής συχνότητας υπέρηχους, μια μικρή φυσαλίδα μεγαλώνει πολύ γρήγορα, ενώ σε υπέρηχους μικρότερων εντάσεων μεγαλώνει με πολύ μικρότερο ρυθμό και διαρκεί πολύ περισσότερους ακουστικούς κύκλους πρίν από το τρίτο στάδιο, δηλαδή την έκρηξη. Το τρίτο στάδιο συμβαίνει μόνο αν η ένταση του υπέρηχου υπερβεί ένα όριο (συνήθως μερικά W/cm^2 για συνηθισμένα υγρά που εκτίθενται σε υπέρηχους συχνότητας 20 kHz). Σε αυτό το σημείο οι μικροφισαλίδες μεγαλώνουν τόσο ώστε δεν μπορούν πλέον να απορροφήσουν ενέργεια από τον υπέρηχο και γίνεται βίαια έκρηξή τους, όπου συμβαίνει η λεγόμενη «καταστροφική κατάρρευση» (catastrophic collapse) (Mason, 1990).

Κατά την διάρκεια του σταδίου της κατάρρευσης, οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις που απελευθερώνονται είναι τόσο ακραίες που τα εγκλωβισμένα στις φυσαλίδες αέρια υφίστανται μοριακή θραυσματοποίηση η οποία είναι και το θεμελιώδες φαινόμενο στην χημεία των υπερήχων. Επίσης έχει παρατηρηθεί λίγο πριν την κατάρρευση της φυσαλίδας ότι παράγεται μια λάμψη φωτός που λέγεται υπερηχοφωταύγεια και δίνει μια κορυφή στα 310 nm και μια ευρεία κορυφή σε όλο το ορατό φάσμα. Το φάσμα της υπερηχοφωταύγειας του νερού συσχετίστηκε κυρίως με το σχηματισμό ειδών υψηλής ενέργειας (π.χ. διεγερμένες ρίζες υδροξυλίου) από τη μοριακή αποδόμηση των πεπιεσμένων αερίων και όχι τόσο με την

ακτινοβολία του μέλανος σώματος. Όπως και στη χημειοφωταύγεια, στην υπερηχοφωταύγεια έχουμε την εισαγωγή πολύ μεγάλων ποσών ενέργειας σε πολύ μικρό χρόνο, αλλά η διαφορά είναι ότι στην υπερηχοφωταύγεια η μοριακή διέγερση γίνεται με θερμικό τρόπο ενώ στην χημειοφωταύγεια με τη βοήθεια ηλεκτρονίων. Η χημεία των υπέρηχων, τοποθετείται μεταξύ των φαινόμενων «υψηλής ενέργειας» και των «μοριακών» φαινόμενων. Υπάρχουν διάφορες θεωρίες για την εξήγηση της κατάρρευσης των φυσαλίδων.

3.1.2 **Αντιδράσεις χημείας υπέρηχων**

Υπάρχουν τρεις πιθανές περιοχές στις οποίες λαμβάνουν μέρος οι χημικές αντιδράσεις σε υγρά που έχουν εκτεθεί σε ακτινοβολία υπέρηχων:

- Το εσωτερικό της φυσαλίδας, στην οποία λαμβάνει χώρα πυρόλυση των πτητικών συστατικών στην αέρια φάση και θερμική διάσπαση του νερού σε ρίζες H^+ και OH^-.
- Η διεπιφάνεια αερίου/υγρού, στην οποία η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη βέβαια από το εσωτερικό της φυσαλίδας (850 – 2000 K, αλλά αρκετή για να προκαλέσει θερμική διάσπαση. Επίσης οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται μέσα στη φυσαλίδα από το νερό, συσσωρεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην διεπιφάνεια και προκαλούν αποδόμηση μέσω των ελεύθερων ριζών.
- Ο κύριος όγκος του διαλύματος, όπου συμβαίνουν αντιδράσεις μέσω ελεύθερων ριζών H^+ και OH^- που διαφεύγουν από τις δύο παραπάνω περιοχές.

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι:

$$H_2O \rightarrow \bullet OH + \bullet H$$

$$\bullet OH + \bullet H \rightarrow H_2O$$

$$2 \bullet OH \rightarrow H_2O_2$$

$$2 \bullet H \rightarrow H_2$$

Η διάσπαση με υπέρηχους (σονόλυση) του νερού δίνει ρίζες •HO και •H, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν μέσα στη φυσαλίδα, στην αέρια δηλαδή φάση, είτε να επαναντιδράσουν μεταξύ τους στην διεπιφάνεια ή στο σώμα του διαλύματος και να παράγουν H_2O_2 και H_2O. Αν το διάλυμα είναι κορεσμένο με οξυγόνο, σχηματίζονται υπεροξειδικές και υδροξυλιακές ρίζες στην αέρια φάση και επαναντίδρασή τους στην διεπιφάνεια ή στο σώμα του διαλύματος παράγει επιπλέον H_2O_2.

Όσον αφορά την απολύμανση του νερού, οι μικροοργανισμοί μπορούν να καταστραφούν είτε μέσα στη φυσαλίδα και στην διεπιφάνεια με αντιδράσεις πυρόλυσης και υδροξειλίωσης, είτε στο σώμα του διαλύματος με οξειδωτική απολύμανση από ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η έκταση της οξείδωσης σ' αυτό το στάδιο περιορίζεται από την ποσότητα των ελεύθερων ριζών •OH που υπάρχουν στο διάλυμα, που και αυτή εξαρτάται από το χρόνο ζωής και την διάρκεια κατάρρευσης των φυσαλίδων (Βελεγράκη, 2004).

3.1.3 Χρήση υπέρηχων για την απολύμανση του νερού

Οι υπέρηχοι ανάλογα με την συχνότητα στην οποία λειτουργούν σχηματίζουν ένα πεδίο το οποίο έχει την ικανότητα να επιτύχει ρήξη των κυτταρικών μεμβρανών με συνέπεια την λύση των κυττάρων και την καταστροφή των μικροοργανισμών. Παρόλα αυτά η χρήση των υπέρηχων για την απολύμανση υδάτων δεν έχει κατακτήσει ιδιαίτερη θέση ανάμεσα στις κλασικές μεθόδους απολύμανσης (χλωρίωση, οζονισμός, υπεριώδης ακτινοβολία). Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί η απολυμαντική ικανότητα των υπέρηχων ως προς την καταστροφή των συνολικών κολοβακτηριδίων (Total Coli) τόσο μόνη της όσο και με συνδυασμό της με υπεροξικό οξύ και με υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Η θεωρία των υπέρηχων για την απολύμανση του νερού δεν είναι η ίδια με αυτής της αποδόμησης των οργανικών ρύπων που περιγράφτηκε προηγουμένως και βασίζεται στις διεργασίες οξείδωσης από όπου και γίνεται η αποδόμηση των ρύπων. Βακτήρια και ιοί, σκοτώνονται κυρίως μηχανικά από τις δονήσεις των κυμάτων, στο πεδίο εφαρμογής των υπέρηχων. Ανακαλύφθηκε ότι οι μικρής έντασης υπέρηχοι, υποκινούν την αύξηση των βακτηριδίων και των ιών, ενώ αντίθετα σε υψηλής έντασης υπέρηχους, πραγματοποιείται εκμηδένιση των παραπάνω (Μάρακας, 2006).

Η καταστροφή των βακτηριδίων (καταστροφή των κυψελοειδών δομών και η αλλαγή των λειτουργικών ιδιοτήτων των βακτηριδίων) και των ιών (οι ιοί χωρίζουν στα μικρότερα τεμάχια όπου και πραγματοποιείται περαιτέρω καταστροφή της γενικής μορφολογικής τους δομής), οφείλεται πιθανώς στη δημιουργία των κοιλοτήτων (όπως περιγράφτηκε στην προηγούμενη παράγραφο). Εκτός από τη μηχανική καταστροφή, οι μικροοργανισμοί μπορούν να σκοτωθούν μέσω ενός χημικού φαινομένου (τον πρωτεϊνικό από-πολυμερισμό). Η αποδοτικότητα της απολύμανσης εξαρτάται από την ένταση του υπέρηχου, τη συχνότητα του, το χρόνο έκθεσης και από το είδος και το ποσό των μικροοργανισμών που βρίσκονται

στο απόβλητο ή το υδάτινο μέσο. Η ένταση των υπέρηχων πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να εξασφαλίσει τη δημιουργία κοιλότητας.

Η απολύμανση με υπέρηχους δεν προστατεύει από την επανάπτυξη (αναγέννηση) των μικροοργανισμών στα υδάτινα μέσα και πρέπει να εφαρμόζεται μαζί με άλλα χημικά απολυμαντικά. Εργαστηριακά πειράματα έχουν δείξει ότι η αποδοτικότητα της απολύμανσης των υπέρηχων είναι πολύ μικρότερη απ' ότι στην περίπτωση της χλωρίωσης ή του οζονισμού.

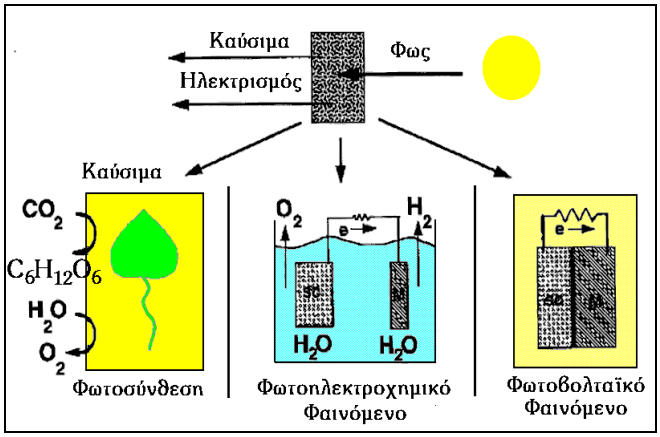
Τέλος, σημαντικό ρόλο παίζει και η συχνότητα των υπέρηχων, καθώς στις υψηλότερες συχνότητες ο υπέρηχος δεν καταστρέφει την κυτταρική μεμβράνη, αλλά μόνο διασπάει τα συσσωματώματα των μικροοργανισμών, κάνοντας τους πιο ευάλωτους σε περαιτέρω απολύμανση. Στις χαμηλότερες συχνότητες και σε υψηλή σχετικά ισχύ ο υπέρηχος εκτός του ότι διασπάει και απομονώνει τα συσσωματώματα των βακτηριδίων, παράλληλα η διοχετευόμενη ενέργεια διεισδύει στα κύτταρα και τα καταστρέφει (Μάρακας, 2006).

3.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η φωτοκατάλυση είναι συνδυασμός υπεριώδους ακτινοβολίας UVA με χρήση κάποιου καταλύτη (π.χ. διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2), με σκοπό την δημιουργία οξειδωτικών συνθηκών (φωτοκαταλυτική οξείδωση). Με την φωτοκατάλυση επιτυγχάνεται ακόμα και η πλήρης οξείδωση διαφόρων οργανικών ρύπων καθώς και η απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών. Πρόκειται για μια μέθοδο αντιρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον. Στη συγκεκριμένη εργασία θα μελετήσουμε την απολυμαντική ικανότητα της φωτοκατάλυσης.

3.2.1 Το φωτοηλεκτρικοχημικό φαινόμενο

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2: Μετατροπή φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική

Γενικά ως φωτοηλεκτρικό 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. Στην συνέχεια αναφέρονται ορισμένα στοιχεία βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός των στερεών μεταξύ τους, λόγω του ότι η διαφορετικότητα τους αυτή αντικατοπτρίζεται και 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 ηλεκτρονικές 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.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, οι διαφορές των τελευταίων και των μονωτών είναι περισσότερο ποσοτικής και λιγότερο ποιοτικής φύσης. 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 ηλεκτρονικής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική και κατ' επέκταση φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Η εμφάνιση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου

αφετέρου 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.

Κατά το φωτισμό του συστήματος ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ταινίας σθένους, διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu > E_g$) και μεταπηδούν στην ταινία αγωγιμότητας δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές στην ταινία σθένους. Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n – τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

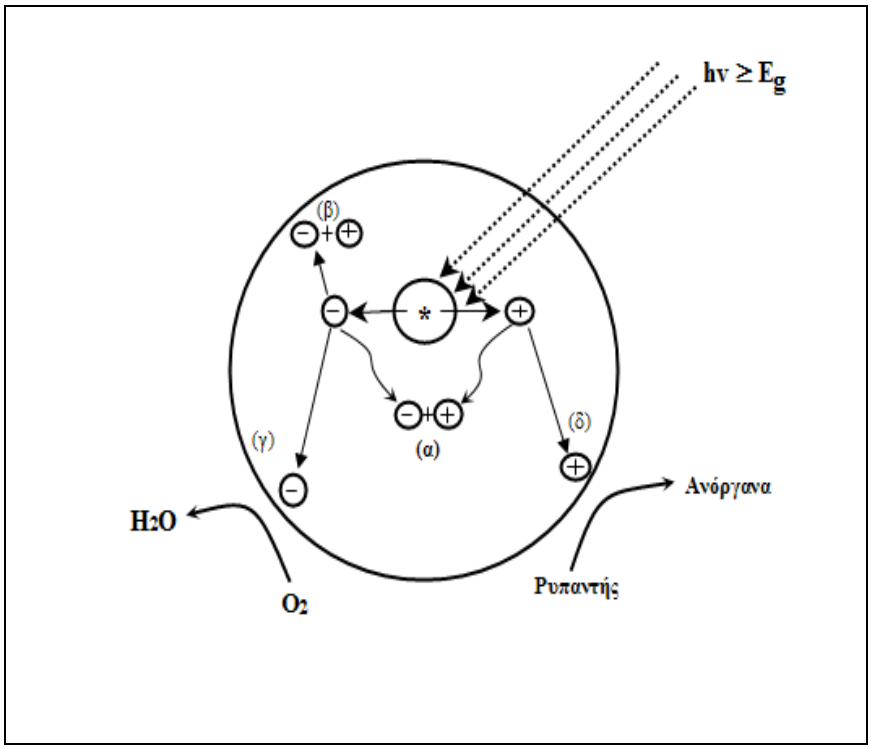
3.2.2 Η θεωρία της φωτοκατάλυσης

Η φωτοκατάλυση βασίζεται στο φαινόμενο της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Ο συνδυασμός UVA και καταλύτη (κόκκοι ημιαγώγιμης κόνεως), σε ένα υδάτινο μέσο, προκαλεί φωτοκαταλυτική οξείδωση. Ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως (π.χ. TiO_2) 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. Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στο εσωτερικό του κόκκου ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-) και οπών (h^+) τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (OH^-). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών, τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα. Λόγω του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2.8V), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση. Αρχικά αποσπούν άτομα Η δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες αποδομούνται στη

συνέχεια, προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους όπου τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς CO_2 και διάφορα ανόργανα ιόντα (Μάρακας, 2006).

Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι το γεγονός ότι δεν περιλαμβάνει αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας και ότι δύναται να λάβει χώρα σε περιβαλλοντικές συνθήκες (ως οξειδωτικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το μοριακό οξυγόνο). Υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις, η φωτοκατάλυση οξειδώνει πλήρως τον οργανικό ρύπο (Βελεγράκη, 2004).

Οι σημαντικότερες διαδικασίες που συμβαίνουν σε ένα ημιαγώγιμο φωτοκαταλημμένο μόριο κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε ένα υδατικό διάλυμα οξειδώσιμου ρυπαντή και διαλυμένου οξυγόνου φαίνεται στο Σχήμα 3.2 (Parsons, 2004).



Σχήμα 3.3 Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο

- Επανασύνδεση ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου στο εσωτερικό του κόκκου.

- Επανασύνδεση ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου στην επιφάνεια

- Μείωση του οξυγόνου ή των οξειδωτικών ενδιάμεσων από τα φωτοδημιουργημένα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του καταλύτη.

- Οξείδωση 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:

Ακτινοβόληση καταλύτη TiO_2 και φώτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+$$

Αντίδραση των θετικά φορτισμένων οπών με OH^- σε αλκαλικό περιβάλλον ή με το H_2O οξειδώνοντάς τα σε $OH^\bullet$:

$$h_{vb}^+ + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+$$

$$h_{vb}^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet$$

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

Οργανικό μόριο + h_{vb}^+ → Προϊόντα Οξείδωσης

Αντίδραση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων με ηλεκτρονιολήπτες όπως το προσροφώμενο O_2 στην επιφάνεια του καταλύτη ή όπως το διαλυμένο O_2 και μετατροπή σε ανιονικές ρίζες του υπεροξειδίου $O_2^{\bullet-}$ (Κρητικός, 2004):

$$e_{cb}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$$

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$$

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

Οργανικό μόριο + e_{cb}^- → Προϊόντα Αναγωγής

Επανασύνδεση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων και των φωτοδημιοργημνων οπών (Kaneko and Okura, 2002):

e_{cb}^- + h_{vb}^+ → Θερμότητα + $h\nu'$

Ετερογενής TiO_2 φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων από τις ρίζες TiO_2:

Ρίζες ($HO^\bullet$, $HO_2^\bullet$) + Οργανικά συστατικά → Προϊόντα Αποδόμησης

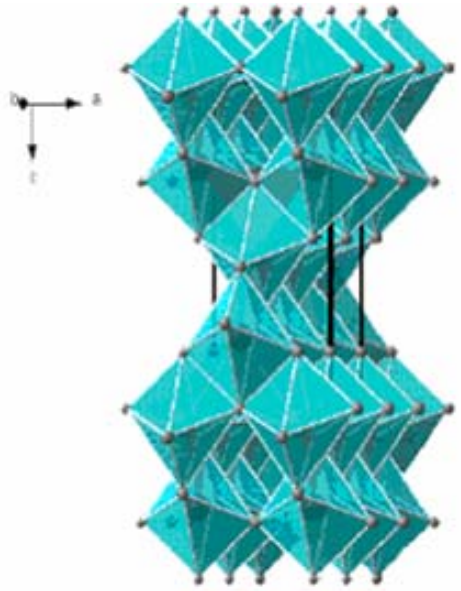
3.2.3 **Ημιαγώγιμα υλικά – Καταλύτες**

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 επι το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στο περιβαλλοντικό όσο και στον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες: TiO_2, ZnO, $SrTiO_3$, WO_3, Fe_2O_3, ZnS, CdS.

Ένας ημιαγώγιμος φωτοκαταλύτης, ο οποίος χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του νερού πρέπει να είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, ενεργός φωτοκαταλυτικά, να παράγεται και να χρησιμοποιείται εύκολα και να ενεργοποιείται κάτω ακόμα και από την επίδραση του ηλιακού φωτός. Εκτός του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), το οποίο δεν απορροφά το ορατό φως, κανένας άλλος ημιαγωγός δεν πληρεί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις (Parsons, 2004).

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ευρέως διαθέσιμο, σχετικά φθηνό, μη τοξικό και έχει μεγάλη χημική σταθερότητα. Ο καταλύτης TiO_2 έχει μεγάλη $E_{bg} \cong 3.2 - 3.0$ eV και σαν συνέπεια μπορεί να απορροφήσει μόνο το υπεριώδες φως, ειδικά αυτό με μήκος κύματος μικρότερο του 380 nm, το οποίο αντιπροσωπεύει ένα μικρό μόνο μέρος του ηλιακού φάσματος (περίπου 6%). Παρόλα αυτά, η ύπαρξη τόσων πολλών πλεονεκτημάτων του TiO_2 σαν ημιαγώγιμος φωτοκαταλύτης καθιστά όχι και τόσο σημαντικούς τους περιορισμούς όσον αφορά το φασματικό προφίλ του και γι' αυτό αποτελεί το ιδανικότερο ημιαγώγιμο υλικό για τον καθαρισμό του νερού μέσω ημιαγώγιμης φωτοκατάλυσης (Parsons, 2004).

Συναντάται σε τρεις κρυσταλλικές μορφές, την ρουτίλη (rutile), την μπρουκίτη (brookite) και την ανατάση (anatase) (Εικόνα 3.1) η οποία είναι και η πιο ενεργή φωτοκαταλυτικά λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e_{cb}^- και h_v^+ παράγεται πιο εύκολα από τις άλλες δύο (Πούλιος, 2004).



Εικόνα 3.1 Κρυσταλλική μορφή ανάτασης καταλύτη TiO_2

Κατά την φωτοελαχιστοποίηση ρύπων μέσω TiO_2, τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια μειώνουν το οξυγόνο στο νερό και οι φωτοδημιουργούμενες οπές ελαχιστοποιούν τον ρύπο. Το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας περιλαμβάνει την αρχική οξείδωση των υδροξυλ-ομάδων που βρίσκονται πάνω στη επιφάνεια του καταλύτη σε ρίζες υδροξυλίου οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνουν τον ρύπο και κάθε επόμενο ενδιάμεσο. Το τελικό προϊόν είναι συνήθως το CO_2 και το νερό (Parsons, 2004).

Παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Παρολ'αυτά η υποχρέωση του διαχωρισμού των πολύ μικρών μορίων 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).

3.2.4 Χρήση της Φωτοκατάλυσης για την Απολύμανση Νερού

Είναι γνωστό ότι η οξειδωτική καταστροφή των βακτηριδίων προκαλείται από την έκθεσή τους σε στοιχεία όπως τα ανιόντα υπεροξειδίων (O_2^{*-}), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), και οι ρίζες υδροξυλίου (HO^*), τα οποία μπορούν να βλάψουν τις πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα και τις μεμβράνες των κυττάρων. Η αθροιστική ζημιά που προκαλείται από την δράση των παραπάνω στοιχείων (Reactive Oxygen Species, ROS) μπορεί να οδηγήσει τα κύτταρα σε 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 βιοκτόνου – βακτηριοκτόνου δράσης του παραμένει κατά ένα μεγάλο μέρος ασαφής. Ειδικότερα, η ταυτότητα των κύριων φωτο-οξειδωτικών μέσων και των ρόλων τους στο μηχανισμό της βιοκτόνου δράσης τους στους μικροοργανισμούς είναι κάτω από συνεχή έρευνα. Γενικά γίνεται αποδεκτό ότι τα στοιχεία (ROS) όπως οι ρίζες υδροξυλίου διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο (Μάρακας, 2006).

3.3 ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (H_2O_2)

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου ή αλλιώς οξυγονούχο ύδωρ παράγεται φυσιολογικά μέσα στα κύτταρα του ανθρώπου. Αποτελεί όμως τοξική ουσία γι' αυτά και γι' αυτό κατάλληλα ένζυμα όπως η καταλάση καταλύουν την διάσπασή του.

Είναι άχρωμο υγρό με ιδιαίτερη οσμή, με πυκνότητα μικρότερη του νερού με το οποίο αναμιγνύεται σε κάθε αναλογία. Έχει μεταλλική γεύση και προκαλεί ερεθισμούς στο δέρμα, όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Είναι διαθέσιμο σε διαλύματα 70 και 30 %. Τα πυκνά διαλύματα είναι τοξικά και ερεθιστικά. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να παρασκευαστεί και στο εργαστήριο με επίδραση αραιού θειικού οξέος σε διάλυμα υπεροξειδίου του βαρίου. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου διασπάται αργά υπό κανονικές συνθήκες σε νερό και οξυγόνο, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει και ο ρυθμός διάσπασής του.

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

Το οξυγόνο (εν τω γεννάσθαι) είναι ιδιαίτερα δραστικό. Η δράση αυτή λαμβάνει χώρα με χαμηλή ταχύτητα απουσία καταλυτών, παρουσία τους όμως μπορεί να γίνει εκρηκτική. Για

την συντήρηση διαλυμάτων υπεροξειδίου απουσία φωτός προστίθενται σταθεροποιητές (φωσφορικά, πυροφωσφορικά, άλατα κασσίτερου).

Οι δραστικές μορφές στις οποίες διασπάται είναι συνδυασμοί H-O, ενδεικτικά : $-OH_2^-$, OH•, ατομικό οξυγόνο, υπεροξέα, μεταλλικά υπεροξέα. Επειδή τα κατάλοιπά του είναι δυνάμει επικίνδυνα (έκρηξη από ανεξέλεγκτη παραγωγή αερίου οξυγόνου ή σχηματισμός ανεπιθύμητων – τοξικών παραπροϊόντων), η περίσσεια του συνήθως καταστρέφεται. Το κόστος του δε είναι υψηλό συγκρινόμενο με άλλα οξειδωτικά.

Οι απολυμαντικές του ικανότητες είναι γνωστές, θεωρείται όμως ασθενές απολυμαντικό και γι' αυτό χρησιμοποιείται σε συνδυασμό κυρίως με το όζον, όπως και στη σονόλυση και φωτοκατάλυση όπως γίνεται στην παρούσα εργασία. Η απολυμαντική του ικανότητα οφείλεται στην παραγωγή ενεργής ρίζας •OH, η οποία μπορεί να οξειδώσει τους μικροοργανισμούς και γενικότερα ο μηχανισμός λειτουργίας ως απολυμαντικό μέσο περιγράφτηκε σε προηγούμενες παραγράφους.

3.4 **ΥΠΕΡΟΞΙΚΟ ΟΞΥ** (peracetic acid, PAA, CH_3CO_3H)

Εξαιτίας του ενδιαφέροντος σχετικά με την απόδοση των διεργασιών απολύμανσης και το σχηματισμό παραπροϊόντων, οι σημερινές μελέτες συνεχίζονται για την αξιολόγηση εναλλακτικών μεθόδων απολύμανσης. Ένα ισχυρό απολυμαντικό είναι το υπεροξικό οξύ (CH_3CO_3H) όπου έχει ένα ευρύ φάσμα αντιμικροβιακής δραστηριότητας. Λόγω της βακτηριοκτόνου και μυκητοκτόνου δράσης του, έχει επιστήσει την προσοχή των επιστημόνων τα τελευταία χρόνια.

3.4.1 **Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά**

Το υπεροξικό οξύ (peracetic acid, PAA) παράγεται από οξικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Είναι υγρό άχρωμο με έντονη οσμή, χωρίς δυνατότητα να κάνει αφρό. Η τιμή του pH του είναι περίπου 2.8. Το ειδικό βάρος ενός διαλύματος 5% υπεροξικού οξέος (στο διάλυμα περιέχεται και 20 – 24 % υπεροξείδιο του υδρογόνου και 10 - 12% οξικό οξύ) είναι 1.10, ενώ για ένα διάλυμα 12% υπεροξικού οξέος το ειδικό βάρος είναι 1.11 και το σημείο πήξης είναι από 40° – 42° C. Το εμπορικά διαθέσιμο που είναι επίσης γνωστό και ως αιθανοϋπεροξείδιο (ethane-peroxide acid), υπεροξυοξικό οξύ (peroxyacetic acid) ή

ακέτυλοϋδροξείδιο (acetyl hydroxide), είναι διαθέσιμο σε διάλυμα που περιέχει τις ακόλουθες ενώσεις σε ισορροπία, το οξικό οξύ (acetic acid), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (hydrogen peroxide), το υπεροξικό οξύ και το νερό. Η σχετική αντίδραση είναι η ακόλουθη:

$$CH_3\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}OH + H_2O_2 \leftrightarrow CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}OH + H_2O$$

CH_3CO_2H = οξικό οξύ
CH_3CO_3H = υπεροξικό οξύ
H_2O_2 = υπεροξείδιο υδρογόνου

Το υπεροξικό οξύ συνήθως παρασκευάζεται σε συγκεντρώσεις 5-15%. Σε συγκεντρώσεις κοντά στο 15% w/w, το υπεροξικό οξύ παρουσιάζει εκρηκτικές ιδιότητες, σε διαλύματα όμως κάτω από 13% w/w συγκέντρωση οι ιδιότητες αυτές δεν υπάρχουν. Είναι διαλυτό στο νερό και σε μερικούς οργανικούς διαλύτες. Επίσης είναι ελάχιστα διαλυτό σε αρωματικούς διαλύτες (Kitis, 2003).

3.4.2 **Αντιμικροβιακή δράση**

Οι μικροβιακές ιδιότητες του υπεροξικού οξέος αναφέρθηκαν πρώτα από τους Freer και Novy (1902), οι οποίοι επισήμαναν τις «άριστες απολυμαντικές και αποστειρωτικές δράσεις του υπεροξικού οξέος», αλλά μετά από χρόνια και με την ανάπτυξη της τεχνολογίας παρήχθει υπεροξείδιο του υδρογόνου περιεκτικότητας 90%, το οποίο είναι απαραίτητο για την παραγωγή υπεροξικού οξέος. Βρέθηκε να είναι βακτηριοκτόνο σε συγκέντρωση 0,001%, μυκητοκτόνο σε συγκέντρωση 0,003%. Το PAA χρησιμοποιήθηκε επίσης ως απολυμαντικό στη παραγωγή αποστειρωτικών φαρμάκων, τα οποία χρησιμοποιούνται στα ζώα. Η απόδοση του PAA στην απολύμανση ως προς τους μικροοργανισμούς μπορεί να ταξινομηθεί σε γενική βάση: Βακτήρια > Ιοί > Βακτηριακά σπόρια > πρωτόζωα.

3.4.3 **Τρόπος Δράσης και Παραπροϊόντα**

Αν και περιορισμένη εργασία έχει γίνει για να εξεταστεί ο τρόπος δράσης του PAA ως απολυμαντικό μέσο, εικάζεται ότι λειτουργεί παρόμοια όπως άλλα υπεροξείδια και μέσα οξείδωσης. Η απολυμαντική δραστηριότητά του είναι βασισμένη στην απελευθέρωση του ενεργού οξυγόνου. Είναι πιθανό ότι οι δεσμοί στις πρωτεΐνες και τα ένζυμα οξειδώνονται και

οι διπλοί δεσμοί σπάνε. Πιστεύεται ακόμα ότι το υπεροξικό οξύ διαλύει την κυτταρική μεμβράνη και διεισδύει στο εσωτερικό του κυττάρου σκοτώνοντας το.

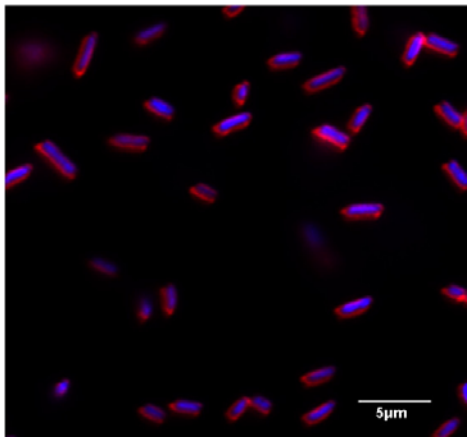
Τα προϊόντα αποσύνθεσης του PAA είναι οξικό οξύ, υπεροξείδιο υδρογόνου, οξυγόνο και ύδωρ. Με pH 5,5 έως και 8,2 θα οδηγούσε κυρίως στην αυθόρμητη αποσύνθεση σε οξικό οξύ και σε οξυγόνο. Έχει αποδειχθεί ότι το PAA παράγει ελάχιστα έως και κανένα τοξικά ή μεταλλαξιογόνα υποπροϊόντα μετά από την αντίδραση του με οργανικό υλικό, που είναι παρόν στα επεξεργασμένα απόβλητα ή στα επιφανειακά ύδατα που χρησιμοποιούνται για παραγωγή πόσιμου νερού. Τα παραπροϊόντα που προήρθαν από επεξεργασία νερού ποταμών που επεξεργάστηκαν με PAA ήταν κυρίως καρβοξυλικά οξέα, τα οποία δεν αναγνωρίζονται ως μεταλλαξιογόνα. Τα καρβοξυλικά οξέα δημιουργούνται μέσω της οξείδωσης της φυσικής οργανικής ουσίας στο νερό από το PAA. Δεν παρατηρήθηκε κανένα παραπροϊόν απολύμανσης που να περιέχει αλογόνο από επεξεργασμένο νερό με PAA. Αυτό είναι ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του PAA, πέρα από άλλα χημικά απολυμαντικά που χρησιμοποιήθηκαν στην επεξεργασία των απόβλητων ή ύδατος που περιέχει χλώριο σε αέρια μορφή, του υποχλωριώδες άλατος νατρίου, του διοξειδίου χλωρίου, ή του όζοντος (Kitis, 2003).

Κεφάλαιο 4. Πειραματικό μέρος

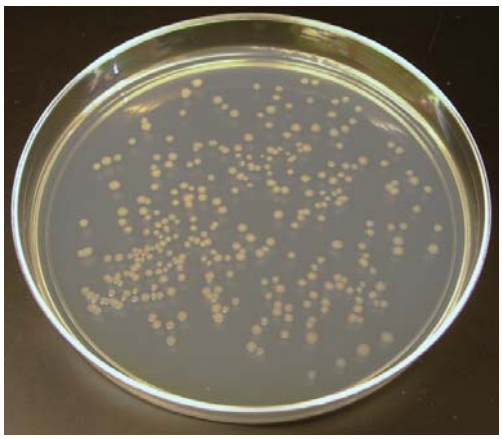
Κατά την διάρκεια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα απολύμανσης με φωτοκατάλυση και σονόλυση, σε απιονισμένο-αποστειρωμένο νερό το οποίο είχε εμβολιαστεί με μικροοργανισμούς. Ως χημικά μέσα για την απολύμανση του νερού χρησιμοποιήθηκαν το υπεροξικό οξύ και το υπεροξείδιο του υδρογόνου.

4.1 ΕΙΔΟΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν E.COLIK 12 (ATCC 23716, DSM 498, Εικόνα 4.1) και αγοράστηκε από την DSMZ, τη γερμανική συλλογή μικροοργανισμών και κυτταροκαλλιεργιών. Οι μικροοργανισμοί διατηρούνταν στο ψυγείο σε κωνικές φιάλες των 50 ml που περιείχαν θρεπτικό υλικό. Πριν την χρησιμοποίηση τους τοποθετούνταν σε φούρνο στους 37° C υπό αερόβιες συνθήκες και σταθερή ανάδευση. Έτσι μετά από 15 περίπου ώρες, ο πληθυσμός τους είχε αυξηθεί.



Εικόνα 4.1 E.coliK12



Εικόνα 4.2: Αποικίες E.coli μετά από επώαση

4.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν χημικές ουσίες για την παρασκευή θρεπτικού υλικού, παρασκευή διαλύματος για πλύσιμο των μικροοργανισμών καθώς επίσης χημικά οξειδωτικά μέσα. Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται λεπτομερώς στην συνέχεια:

- K_2HPO_4
- πεπτόνη
- εκχύλισμα κρέατος

- KH_2PO_4
- NaCl
- KCl
- Na_2HPO_4
- Άγαρ
- Πυκνό διάλυμα H_2O_2
- Πυκνό διάλυμα CH_3CO_3H
- Degussa TiO_2
- Tronox TiO_2
- Hombicat TiO_2

4.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΘΡΕΠΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Για την καλλιέργεια των μικροοργανισμών παρασκευάστηκε θρεπτικό υλικό στο εργαστήριο σύμφωνα με τον κατάλογο της εταιρείας DSMZ. Σύμφωνα με αυτό οι συγκεντρώσεις των συστατικών που περιείχε το θρεπτικό υλικό είναι οι εξής:

- 5 g/l πεπτόνη
- 3 g/l εκχύλισμα κρέατος
- 4 g/l K_2HPO_4
- 1.5 g/l KH_2PO_4
- 5 g/l NaCl

Επίσης το ίδιο θρεπτικό χρησιμοποιήθηκε στα τριβλία που χρησιμοποιήθηκαν στην συνέχεια για να επωαστούν και στην συνέχεια να μετρηθούν οι μικροοργανισμοί που υπήρχαν στα διάφορα δείγματα που λαμβάνονταν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Η μόνη διαφορά ήταν ότι γινόταν προσθήκη άγαρ το οποίο χρησιμοποιείται για να στερεοποιηθεί το υγρό θρεπτικό υλικό. Η προσθήκη θρεπτικού υλικού στα τριβλία έγινε εμπειρικά.

4.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

Από την κωνική φιάλη των 50 ml, λαμβανόταν μια ποσότητα 25 ml και στην συνέχεια τοποθετούνταν στην φυγόκεντρο. Ύστερα από 15 λεπτά στην φυγόκεντρο στους 5400 rpm οι μικροοργανισμοί ήταν εμφανείς στο κάτω μέρος του δοχείου. Στην συνέχεια απομακρυνόταν το θρεπτικό υλικό και προστέθηκε ένα αλατούχο διάλυμα 25 ml (8 gr/l NaCl, 0.2 g/l KCl, 1.15 g/l Na_2HPO_4 και 0.2 KH_2PO_4) και τοποθετούνταν πάλι στην φυγόκεντρο για 15 λεπτά. Έτσι επιτυγχανόταν το πλύσιμο των μικροοργανισμών. Τέλος, μέρος των μικροοργανισμών χρησιμοποιούνταν για να εμβολιαστεί 345 ml απιονισμένου - αποστειρωμένου νερού, με τελικό σκοπό να επιτευχθεί μια πυκνότητα πληθυσμού των E.coli ίση με $10^4 - 10^5$ Units/ml (CFUs/ml).

4.4 ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΥΠΕΡΟΞΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Το διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου που χρησιμοποιήθηκε αγοράστηκε από την εταιρία Merck και συγκέντρωση του ήταν 30% w/w. Το διάλυμα του υπεροξικού οξέος το παρείχε η εταιρία OX-CTA και περιείχε 5% w/w υπεροξικό οξύ, 25% w/w υπεροξείδιο του υδρογόνου και 5-10% w/w οξικό οξύ. Τα διαλύματα αυτά αραιώθηκαν κατάλληλα προκειμένου να προετοιμαστούν 5 ml του υπεροξικού οξέος ή του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τέτοια συγκέντρωση έτσι όταν αναμιγνύονται με τα 345 ml του αιωρήματος των E.coli η τελική συγκέντρωση στα 350 ml που θα προκύψουν να είναι η μεν του υπεροξικού οξέος από 0,5-2 ppm και η δε του υπεροξειδίου του υδρογόνου από 25-100 ppm. Στους Πίνακες 4.1 και 4.2 παρουσιάζονται οι όγκοι και τις συγκεντρώσεις του υπεροξικού οξέος και του υπεροξειδίου του υδρογόνου, πριν και μετά την μίξη.

Πίνακας 4.1 Όγκοι και συγκεντρώσεις του CH_3CO_3H

Καταχώριση	Όγκος του διαλύματος CH_3CO_3H που προστέθηκε, ml	Συγκέντρωση του διαλύματος CH_3CO_3H που προστέθηκε, ppm	Όγκος του αιωρήματος των E.coli, ml	Τελικός όγκος του διαλύματος μετά την ανάμειξη, ml	Τελική συγκέντρωση του CH_3CO_3H μετά την ανάμειξη, ppm
1	5	35	345	350	0.5
2	5	70	345	350	1
3	5	105	345	350	1.5
4	5	140	345	350	2

Πίνακας 4.2 Όγκοι και συγκεντρώσεις του H_2O_2

Καταχώριση	Όγκος του διαλύματος H_2O_2 που προστέθηκε, ml	Συγκέντρωση του διαλύματος H_2O_2 που προστέθηκε, ppm	Όγκος του αιωρήματος των E.coli, ml	Τελικός όγκος του διαλύματος μετά την ανάμειξη, ml	Τελική συγκέντρωση του H_2O_2 μετά την ανάμειξη, ppm
1	5	1750	345	350	25
2	5	3500	345	350	50
3	5	5250	345	350	75
4	5	7000	345	350	100

Τα διαλύματα αυτά προστέθηκαν στιγμιαία ή σταδιακά στην αρχή κάθε πειράματος. Η σταδιακή προσθήκη έγινε με περισταλτική αντλία (Watson Marlow, εικόνα 4.3). Τα διαλύματα του υπεροξικού οξέος προστέθηκαν μόνο σταδιακά. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε κάθε διάλυμα υπεροξικού οξέος περιέχεται υπεροξείδιο του υδρογόνου με συγκέντρωση πενταπλάσια του υπεροξικού οξέος.

Επίσης στα δείγματα που λαμβάνονταν για εξέταση γινόταν προσθήκη καταλάσης 20 μl έτσι ώστε να διακοπεί η δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και 20 μl θειοθειϊκού νατρίου ($Na_2S_2O_3$) με σκοπό να διακοπεί η δράση του υπεροξικού οξέος.

Εικόνα 4.3 Αντλία Watson Marlow

Εικόνα 4.4 γεννήτρια υπέρηχων Ultrason 250

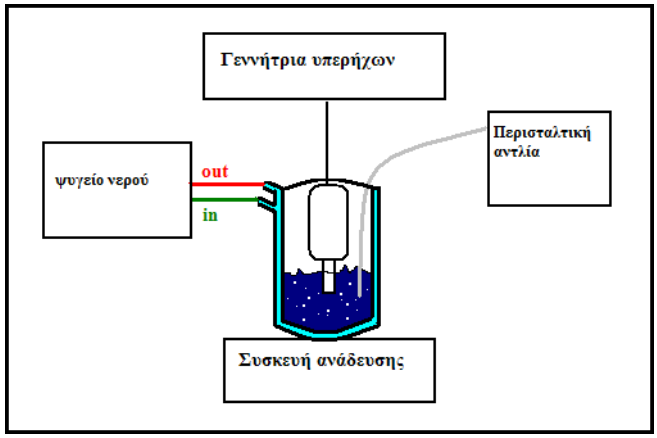
4.5 ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ

Στα πειράματα απολύμανσης με υπέρηχους χρησιμοποιήθηκαν δύο γεννήτριες υπέρηχων διαφορετικής συχνότητας. Η γεννήτρια υπέρηχων Ultrason 250 (LabPlant Ltd., UK, εικόνα 4.4) που λειτουργεί σε σταθερή συχνότητα εκπομπής 80 KHz και η ηλεκτρική της ισχύς που μεταβαλλόταν ήταν μέχρι 150 Watt. Η δεύτερη γεννήτρια υπέρηχων UP 400S (Dr Hielscher GmbH, Germany) είχε συχνότητα εκπομπής 24 KHz και μεταβαλλόμενη ισχύ μέχρι 450 Watt. Η ακτινοβολία υπέρηχων μεταφερόταν στο διάλυμα, σε κάθε περίπτωση μέσω ηχοδίου από τιτάνιο με διάμετρο 7mm.

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε γυάλινο κυλινδρικό δοχείο το οποίο αποτελείται από δύο τοιχώματα. Στον εσωτερικό χώρο του δοχείου κυκλοφορούσε νερό το οποίο προερχόταν από μια συσκευή (Criotem, UK) η οποία διατηρούσε το νερό σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, έτσι ώστε να διατηρηθεί μια σταθερή θερμοκρασία στο διάλυμα. Στο γυάλινο δοχείο βάζαμε τα 345 ml του νερού που είχε εμβολιαστεί με τους μικροοργανισμούς. Από το πάνω μέρος του δοχείου βυθιζόταν το ηχόδιο κατά 2/3 περίπου του μήκους του και ξεκινούσε η εκπομπή υπερήχων, ενώ ταυτόχρονα ξεκινούσε και η προσθήκη του υπεροξικού οξέος ή του

υπεροξειδίου του υδρογόνου με την βοήθεια της περισταλτικής αντλίας. Κατά τη διάρκεια του πειράματος το διάλυμα αναδευόταν συνεχώς με την βοήθεια ενός αναδευτικού μαγνήτη, για να εξασφαλιστεί η πλήρης ανάμειξη. Η μέτρηση της θερμοκρασίας γινόταν με ένα θερμόμετρο το οποίο ήταν βυθισμένο στο διάλυμα.

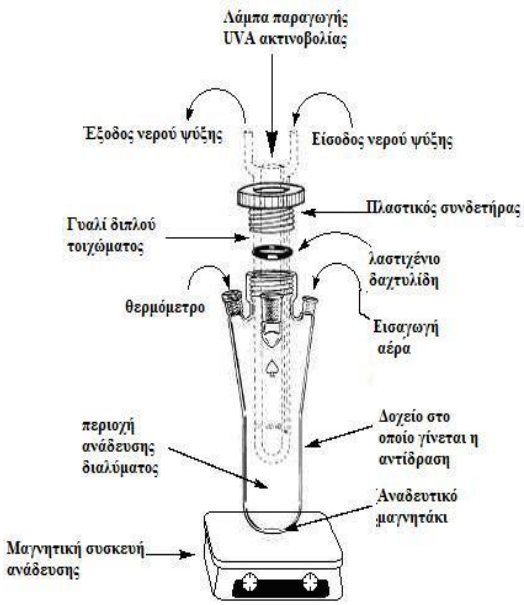
Η διάρκεια για τα πειράματα με σονόλυση παρουσία υπεροξικού οξέος ήταν 20 λεπτά και τα δείγματα λαμβάνονταν στα 10, 15 και 20 λεπτά, ενώ η διάρκεια των πειραμάτων σονόλυσης παρουσία υπεροξικού οξέος ήταν 120 λεπτά και τα δείγματα λαμβάνονταν ανά μισή ώρα. Τα «τυφλά» πειράματα πραγματοποιήθηκαν χωρίς εκπομπή υπέρηχων. Η πειραματική διάταξη φαίνεται παρακάτω (σχήμα 4.3).



Σχήμα 4.3 Πειραματική διάταξης σονόλυσης

4.6 ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΜΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός η λάμπα Radium Ralutec 9W /78, UVA 350-400 nm (Εικόνα 4.5) υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 9 watt, η οποία τοποθετούνταν μέσα σε γυάλινη κυλινδρική υποδοχή ενός δοχείου (σχήμα 4.4). Το γυάλινο αυτό δοχείο αποτελείται από τρία μέρη στα οποίο δεν γίνεται μεταφορά μάζας μεταξύ τους.

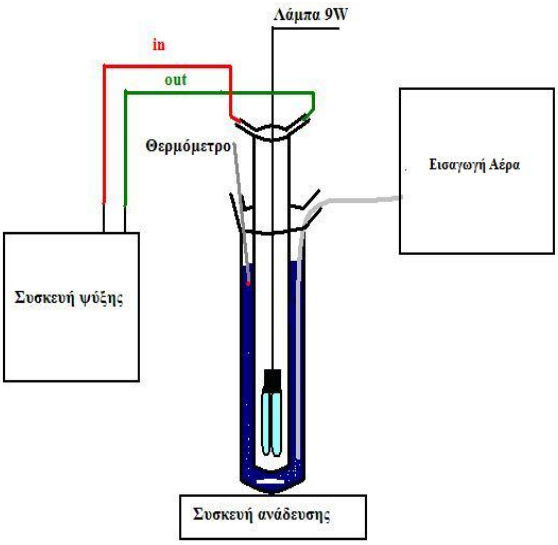


Σχήμα 4.4: Γυάλινο δοχείο

Εικόνα 4.5: Λάμπα παραγωγής UVA ακτινοβολίας

Το πρώτο μέρος είναι αυτό στο οποίο τοποθετείται η λάμπα και είναι πρώτο στην σειρά μετρώντας από το εσωτερικό προς το εξωτερικό του δοχείου. Το τρίτο μέρος αποτελείται από ένα διπλό γυάλινο τοίχωμα στο οποίο κυκλοφορεί το νερό το οποίο προέρχεται από την συσκευή ψύξης και διατηρεί την θερμοκρασία του διαλύματος σταθερή στους 25° C. Ενδιάμεσα από αυτά τα μέρη τοποθετείται το νερό με τους μικροοργανισμούς. Το δοχείο καλύφθηκε εξωτερικά με αλουμινόχαρτο για να μην επηρεαστεί το διάλυμα από κάθε είδους ακτινοβολία, εκτός από αυτή που εξέπεμπε η λάμπα, ενώ γινόταν και εισαγωγή αέρα για να γίνεται καλύτερη ανάδευση καθώς και για να υπάρχει στο διάλυμα αρκετό διαλυμένο οξυγόνο. Μετά την εισαγωγή του διαλύματος με τους οργανισμούς γινόταν και η προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας του καταλύτη. Μετά από μισή ώρα ξεκινούσε και η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου με περισταλτική αντλία και ξεκινούσε το πείραμα.

Η διάρκεια των πειραμάτων φωτοκατάλυσης παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ήταν 1 ώρα. Τα δείγματα λαμβάνονταν στα 0, 15, 30 και 60 λεπτά και η ποσότητα ήταν 5 ml. Η πειραματική διάταξη φαίνεται παρακάτω (σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.5 Πειραματική διάταξη φωτοκατάλυσης

4.7 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα και ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε λαμβάνονταν 5 ml από το διάλυμα στα οποία γινόταν προσθήκη καταλάσης και θειοθειϊκού νατρίου για να διακοπεί η δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του υπεροξικού οξέος αντίστοιχα. Στην συνέχεια γινόντουσαν οι κατάλληλες αραιώσεις και στην συνέχεια μια ποσότητα από τα αραιωμένα δείγματα τοποθετούνταν σε τριβλία τα οποία περιείχαν το κατάλληλο θρεπτικό υπόστρωμα και στην συνέχεια απλώνονταν σε όλη την επιφάνεια του θρεπτικού υλικού. Στα τριβλία αναγραφόταν κάθε φορά η αραίωση που είχε υποστεί το δείγμα. Στην συνέχεια τα τριβλία τοποθετούνταν στον φούρνο στους 37° C για 24 ώρες για να γίνει η επώαση των μικροοργανισμών (εικόνα 4.2). Μετά την επώαση των μικροοργανισμών δημιουργήθηκαν αποικίες οι οποίες ήταν εμφανείς με γυμνό μάτι. Κάνοντας την υπόθεση ότι κάθε αποικία δημιουργήθηκε από ένα μικροοργανισμό γίνεται η καταμέτρηση των μικροοργανισμών. Στην συνέχεια ξέροντας την αραίωση που είχε γίνει στο κάθε δείγμα γίνεται αναγωγή των μικροοργανισμών ανά ml. Πρέπει να αναφερθεί ότι κατά την διάρκεια επεξεργασία των δειγμάτων επικρατούσαν συνθήκες αποστείρωσης, οι οποίες εξασφαλίζονταν από φλόγα, καθώς επίσης και από το ότι τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αποστειρωμένα.

Κεφάλαιο 5.Αποτελέσματα

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 63 πειράματα τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο παράρτημα. Από τα 63 τα 24 αφορούσαν την απολύμανση με σονόλυση, τα 16 την απολύμανση με φωτοκατάλυση ενώ τα υπόλοιπα έγιναν για να ερευνηθεί η απολυμαντική συμπεριφορά του υπεροξικού οξέος και του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

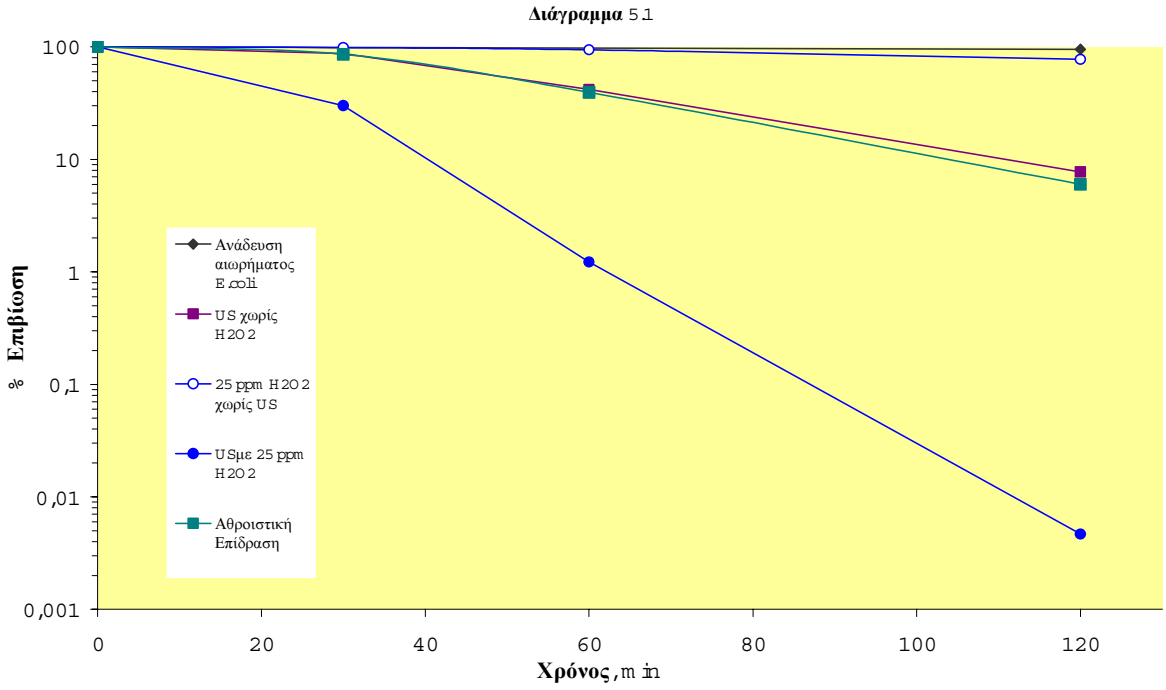
5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΌΝΟΥ

Προκειμένου να μελετηθεί η απολυμαντική ικανότητα των υπέρηχων παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου έγινε μια σειρά πειραμάτων. Τα πειράματα που έγιναν ήταν πειράματα που αφορούσαν την απολυμαντική ικανότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου χωρίς σονόλυση (τυφλά πειράματα), σε διάφορες συγκεντρώσεις καθώς επίσης πειράματα που αφορούσαν την σταδιακή ή ακαριαία προσθήκη του στο διάλυμα. Στην συνέχεια έγιναν πειράματα σονόλυσης σε διαφορετικές τιμές ισχύος της γεννήτριας υπέρηχων. Τέλος προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην απολύμανση έγιναν κάποια πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Στην συνέχεια υπάρχει ένας πίνακας (πίνακας 5.1) στον οποίο καταγράφονται τα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να προβληθούν τα αποτελέσματα.

Πίνακας 5.1: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν προς ανάλυση αποτελεσμάτων

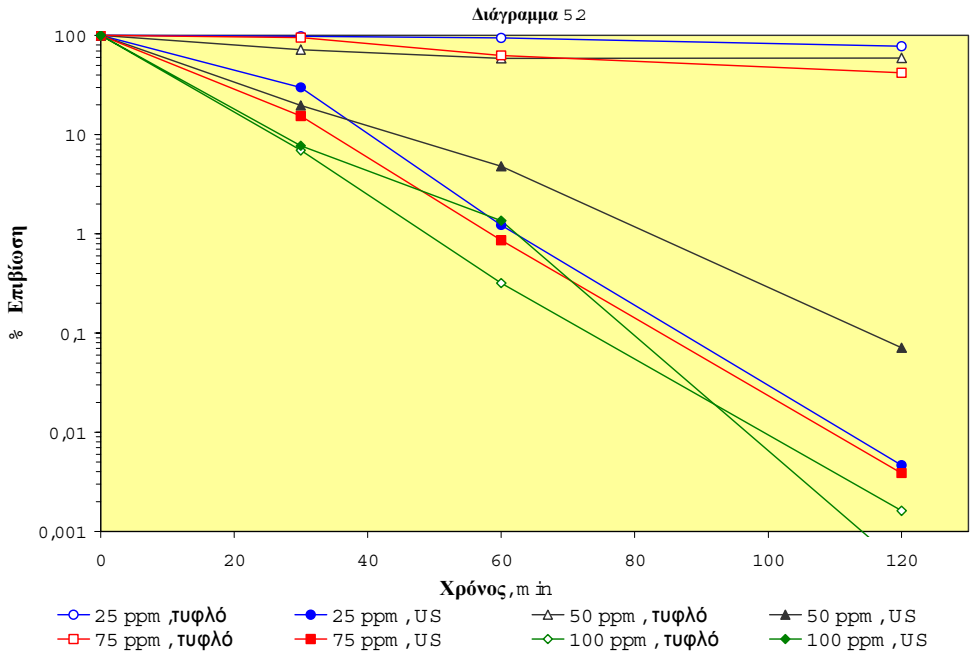
Αριθμός Πειράματος	Υπέρηχοι	[H_2O_2], σε ppm	Συνέργεια	Συντελεστής k (νόμος Chick)	Περιγραφή
22	×	×	-	-	Ανάδευση αιωρήματος E.coliχωρίς σονόλυση και χωρίς H_2O_2 ή CH_3CO_3H
23	180 W, 24 KHz	×	-	0,0192	Σονόλυση αιωρήματος E.coliχωρίς προσθήκη H_2O_2 (180 W, 24 KHz)
5	×	25, ακαριαία προσθήκη	-	0,0018	Ανάδευση αιωρήματος E.coliακαριαία προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 25 ppm (τυφλό πείραμα)
27	180 W, 24 KHz	25, ακαριαία προσθήκη	73%	0,0792	Σονόλυση αιωρήματος E.coliακαριαία προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 25 ppm (180 W, 24 KHz)
6	×	50, ακαριαία προσθήκη	-	0,0093	Ανάδευση αιωρήματος E.coliακαριαία προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 50 ppm (τυφλό πείραμα)
26	180 W, 24 KHz	50, ακαριαία προσθήκη	51%	0,0582	Σονόλυση αιωρήματος E.coliακαριαία προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 50 ppm (180 W, 24 KHz)
7	×	75, ακαριαία προσθήκη	-	0,0071	Ανάδευση αιωρήματος E.coliακαριαία προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 75 ppm (τυφλό πείραμα)
25	180 W, 24 KHz	75, ακαριαία προσθήκη	68%	0,0826	Σονόλυση αιωρήματος E.coliακαριαία προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 75 ppm (180 W, 24 KHz)
1	×	100, ακαριαία προσθήκη	-	0,0925	Ανάδευση αιωρήματος E.coliακαριαία προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 100 ppm (τυφλό πείραμα)
24	180 W, 24 KHz	100, ακαριαία προσθήκη	0%	0,0958	Σονόλυση αιωρήματος E.coliακαριαία προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 100 ppm (180 W, 24 KHz)
28	180 W, 24 KHz	25, σταδιακή προσθήκη	56%	0,0483	Σονόλυση αιωρήματος E.coliμε σταδιακή προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 25 ppm (180 W, 24 KHz)
29	97,5 W, 80 KHz	25, σταδιακή προσθήκη	-	0,0715	Σονόλυση αιωρήματος E.coliμε σταδιακή προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 25 ppm (97,5 W, 80 KHz)
30	270 W, 24 KHz	25, σταδιακή προσθήκη	-	0,0903	Σονόλυση αιωρήματος E.coliμε σταδιακή προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 25 ppm (270 W, 24 KHz)
31	135 W, 24 KHz	25, σταδιακή προσθήκη	-	0,0457	Σονόλυση αιωρήματος E.coliμε σταδιακή προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 25 ppm (135 W, 24 KHz)
32	135W, 24 KHz	25, σταδιακή προσθήκη	-		Σονόλυση αιωρήματος E.coliμε σταδιακή προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 25 ppm (135 W, 24 KHz) 14 °C
33	180 W, 24 KHz, pulse=0.5	25, σταδιακή προσθήκη	-	0,0169	Σονόλυση αιωρήματος E.coliμε σταδιακή προσθήκη διαλύματος H_2O_2 τελικής συγκέντρωσης 25 ppm (180 W, 24 KHz)

Προκειμένου να μελετηθεί η απολυμαντική ικανότητα της σονόλυσης παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου έγινε μία σειρά από πειράματα. Στην αρχή μελετήθηκε η συμπεριφορά του διαλύματος των E.Coli, όταν αυτά αναδεύονταν στο σκοτάδι σε παρατεταμένο χρόνο χωρίς την επίδραση των υπέρηχων και χωρίς προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου και παρατηρήθηκε ότι ο πληθυσμός τους παραμένει σχεδόν σταθερός. Στην συνέχεια όταν το διάλυμα των μικροοργανισμών υπέστη σονόλυση χωρίς προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου, παρατηρήθηκε μια σημαντική μείωση του πληθυσμού των μικροοργανισμών. Επίσης όταν έγινε στιγμιαία προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου συγκέντρωσης 25 ppm χωρίς την επίδραση των υπέρηχων, παρατηρήθηκε μια χαμηλή μείωση του πληθυσμού των E.Coli μετά από 120 λεπτά. Όταν το διάλυμα των E.coli υπέστη σονόλυση με υπέρηχο (180 W, 24 kHz) και ταυτόχρονα έγινε προσθήκη υπεροξειδίου συγκέντρωσης 25 ppm, η μείωση του πληθυσμού των E.coli ήταν σαφώς μεγαλύτερη όπως φαίνεται και στο διάγραμμα. Τέλος, ενδεικτικά υπολογίστηκε η αθροιστική επίδραση των υπέρηχων και του υπεροξειδίου του υδρογόνου. (διάγραμμα 5.1).



Τα πειραματικά αυτά δεδομένα αποδεικνύουν την αύξηση του βαθμού απολύμανσης όταν γίνεται συνεπεξεργασία του διαλύματος E.Coli με υπέρηχους και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Επίσης αποδεικνύουν το γεγονός ότι όταν γίνεται απολύμανση με σονόλυση παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου το αποτέλεσμα δεν είναι αθροιστικό, αλλά συνεργιστικό. Αυτό οφείλεται στην επιπλέον παραγωγή ριζών υδροξυλίου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου κατά την σονόλυση.

Στα επόμενα πειράματα εξετάστηκε η απόδοση της απολύμανσης με διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 με και χωρίς υπέρηχους. Οι συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν είναι 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm και 100 ppm (Διάγραμμα 5.2).

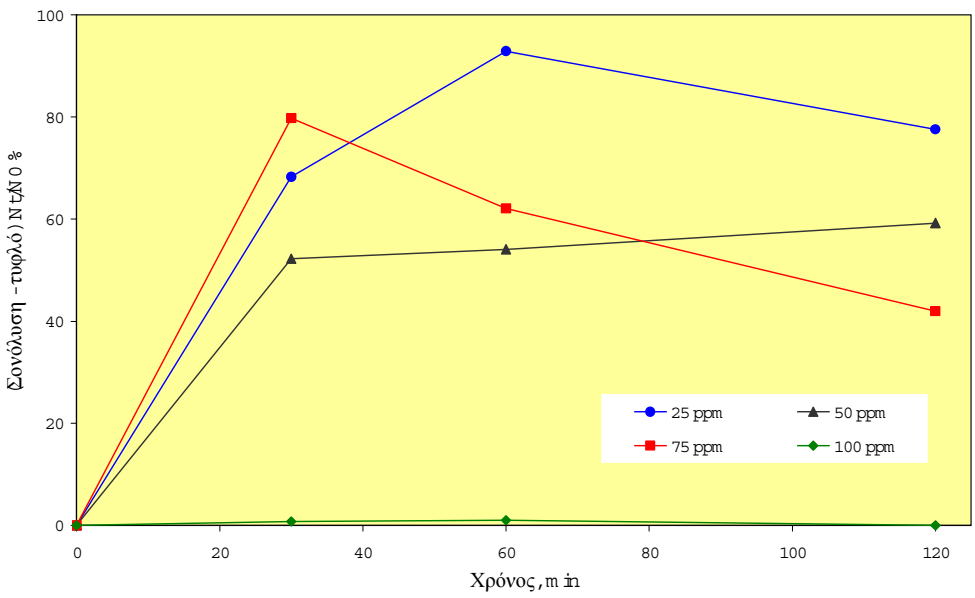


Τα τυφλά πειράματα εκτελέστηκαν χωρίς την επίδραση υπερήχου προκειμένου να αξιολογηθεί η απολυμαντική ικανότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (5.2) η προσθήκη 25 ppm χωρίς σονόλυση είχε σαν αποτέλεσμα μια χαμηλή μείωση του πληθυσμού των E.coli, ενώ η προσθήκη με την προσθήκη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων H_2O_2 είχε σαν αποτέλεσμα την αυξανόμενη αποδοτικότητα της απολύμανσης. Όταν έγινε απολύμανση με υπεροξείδιο του υδρογόνου και σονόλυση τότε παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του πληθυσμού των E.coli σε σχέση με το αντίστοιχο τυφλό πείραμα με συγκέντρωση 25 ppm H_2O_2. Στα πειράματα με σονόλυση παρουσία 50 ppm και 75 ppm H_2O_2 παρατηρήθηκε μεγαλύτερη μείωση του πληθυσμού των E.coli σε σχέση με τα αντίστοιχα τυφλά πειράματα, αλλά σε μικρότερη έκταση έναντι της μείωσης που

επιτεύχθηκε σε 25 ppm H_2O_2. Στην περίπτωση των 100 ppm H_2O_2, η επίδραση της σονόλυσης δεν είχε σχεδόν καμιά επιρροή στην απόδοση της απολύμανσης, δεδομένου ότι το τυφλό πείραμα (μόνο 100 ppm H_2O_2) και το πείραμα με σονόλυση και H_2O_2 (US παρουσία 100 ppm H_2O_2) έδωσαν ουσιαστικά το ίδιο διάγραμμα χρόνου – απολύμανσης. Αυτό σημαίνει ότι τα 100 ppm H_2O_2 είναι αρκετά ικανοποιητική συγκέντρωση για την απολύμανση του διαλύματος και δεν υπάρχει καμία ανάγκη για επεξεργασία του διαλύματος με υπέρηχους.

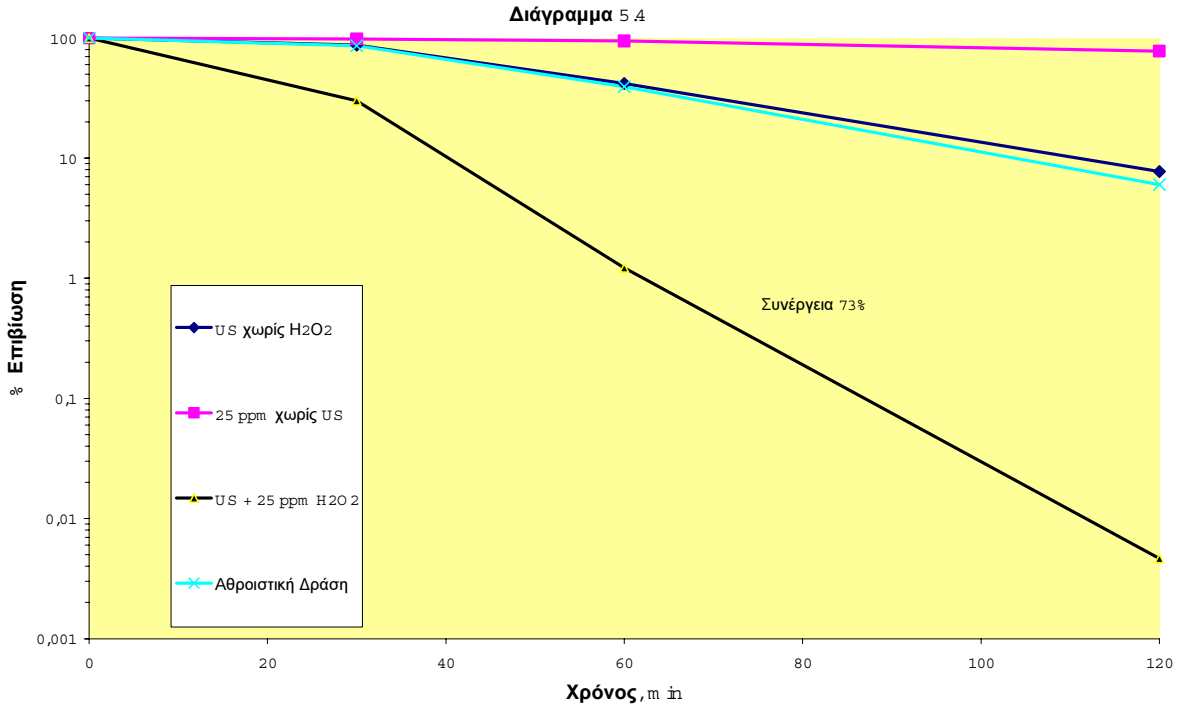
Στο διάγραμμα 5.3 γίνεται πιο εμφανής η διαφορά μεταξύ των τυφλών πειραμάτων και των πειραμάτων με σονόλυση παρουσία H_2O_2. Το διάγραμμα περιγράφει την διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων των τυφλών πειραμάτων με τα αντίστοιχα πειράματα όπου έγινε σονόλυση, στις διάφορες συγκεντρώσεις του H_2O_2 που εξετάστηκαν σε συνάρτηση με τον χρόνο.

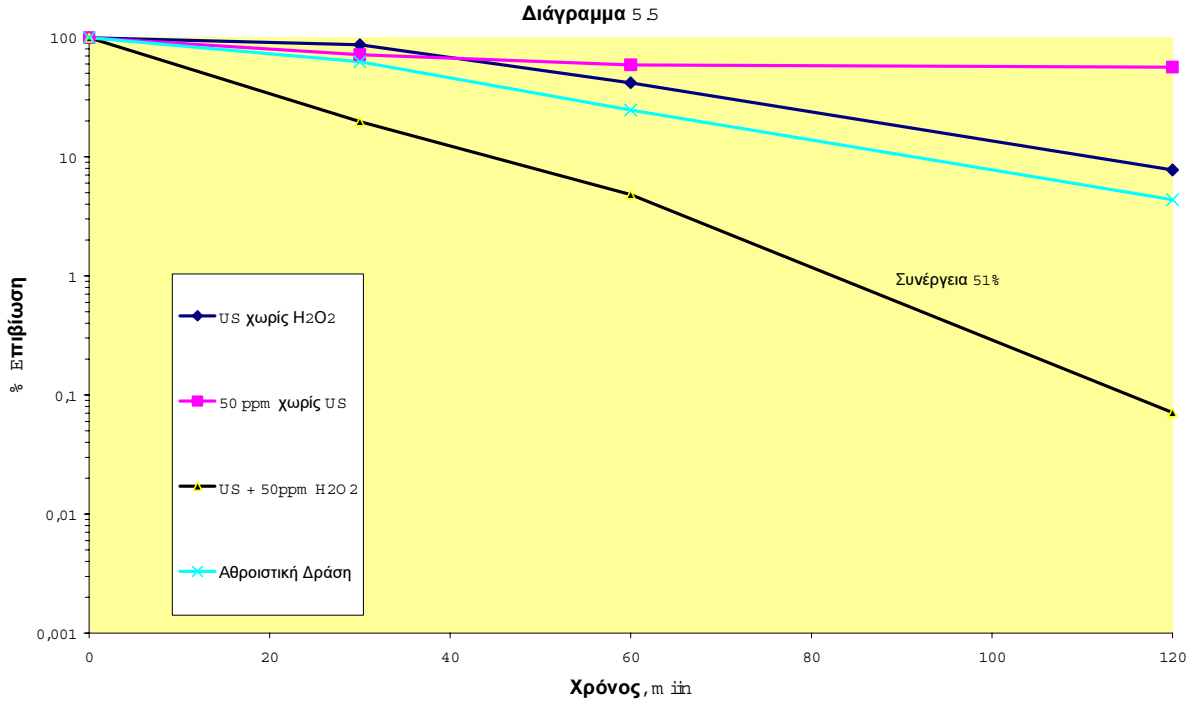
Διάγραμμα 5.3



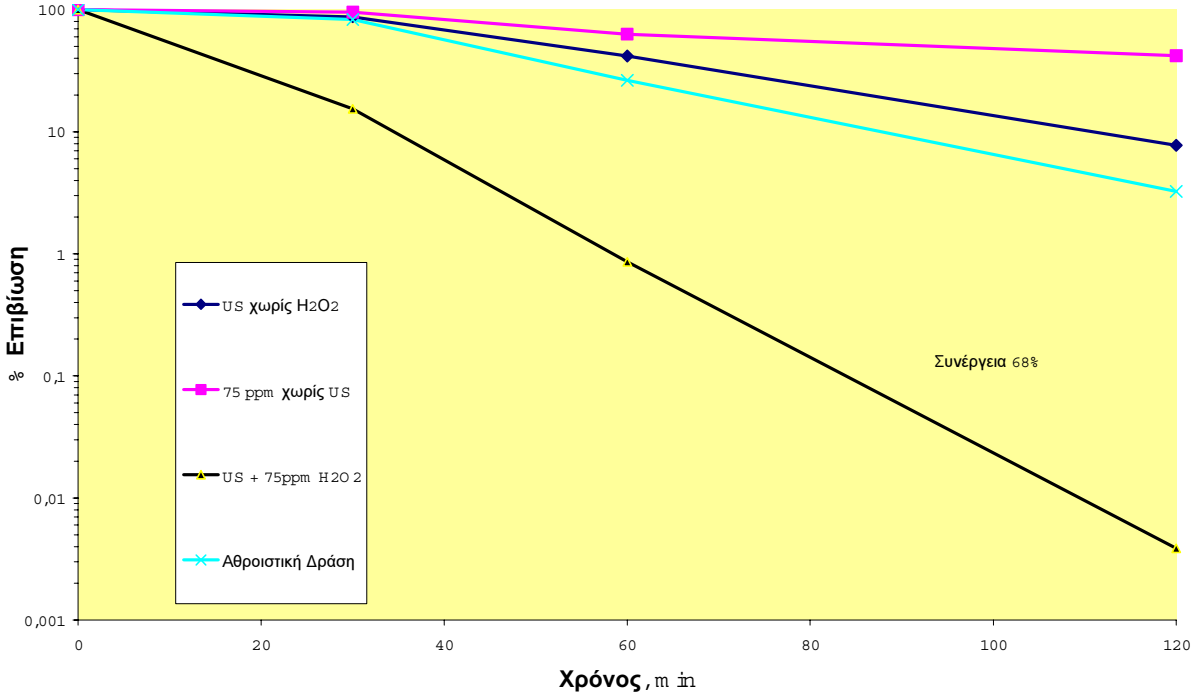
Είναι εμφανές ότι η μέγιστη διαφορά βρίσκεται στην περίπτωση των 25 ppm H_2O_2. Από αυτό το αποτέλεσμα προέκυψε το συμπέρασμα η βέλτιστη συγκέντρωση του H_2O_2 ώστε να είναι ευεργετική η δράση των υπέρηχων είναι 25 ppm. Όλα τα επόμενα πειράματα εκτελέστηκαν με αυτή την συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου. Πρέπει να αναφερθεί ότι αν δεν είχαν γίνει τα τυφλά πειράματα (χωρίς σονόλυση) τότε το συμπέρασμα θα ήταν ότι τα 100 ppm H_2O_2 είναι η βέλτιστη συγκέντρωση για την απολύμανση των E.coli. Όμως όσον αφορά την από κοινού δράση της σονόλυσης και του υπεροξειδίου του υδρογόνου, όπως ξεκάθαρα φαίνεται και στο διάγραμμα 5.3, η βέλτιστη συγκέντρωση είναι τα 25 ppm H_2O_2.

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε εάν παρατηρήσουμε και τα επόμενα διαγράμματα στα οποία φαίνεται η συνεργιστική καθώς και η θεωρητικά αθροιστική επίδραση των υπέρηχων και του υπεροξειδίου του υδρογόνου στις διάφορες συγκεντρώσεις (25, 50, 75, 100 ppm, διαγράμματα 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 αντίστοιχα).

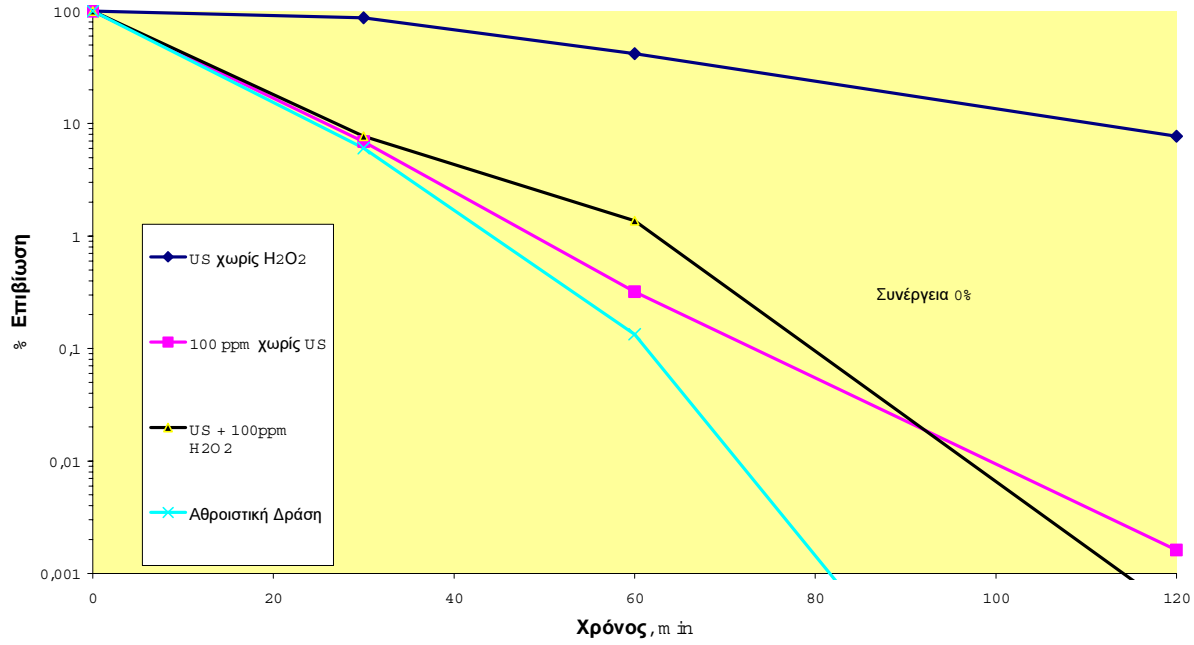




Διάγραμμα 5.6

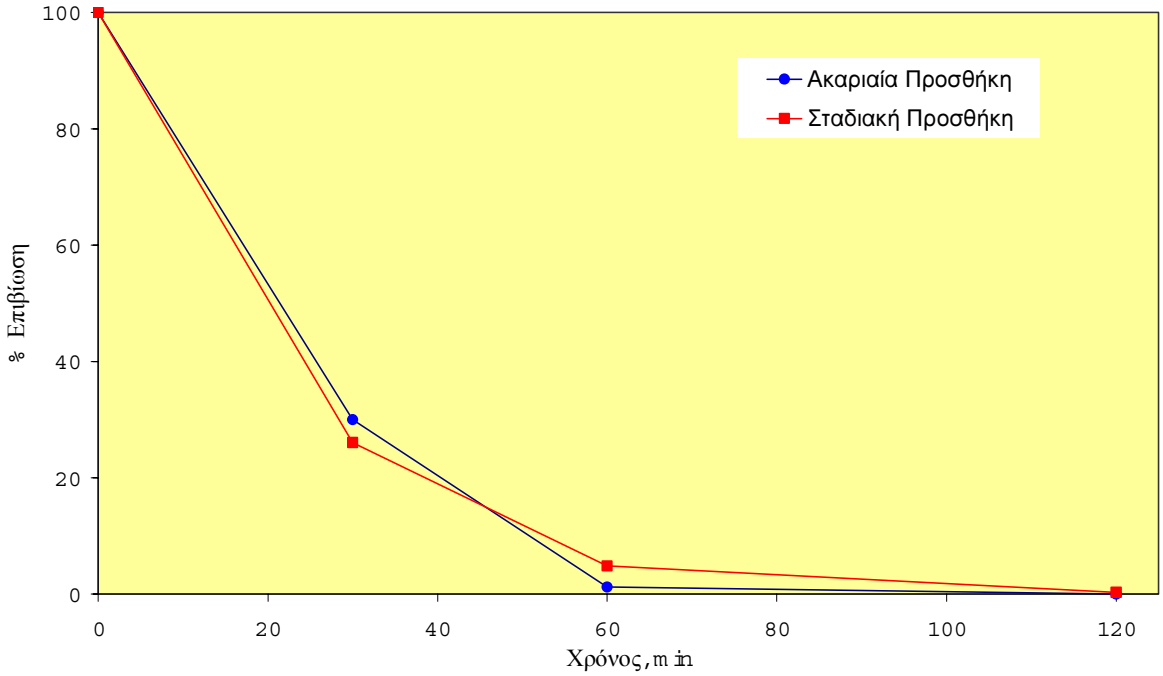


Διάγραμμα 5.7

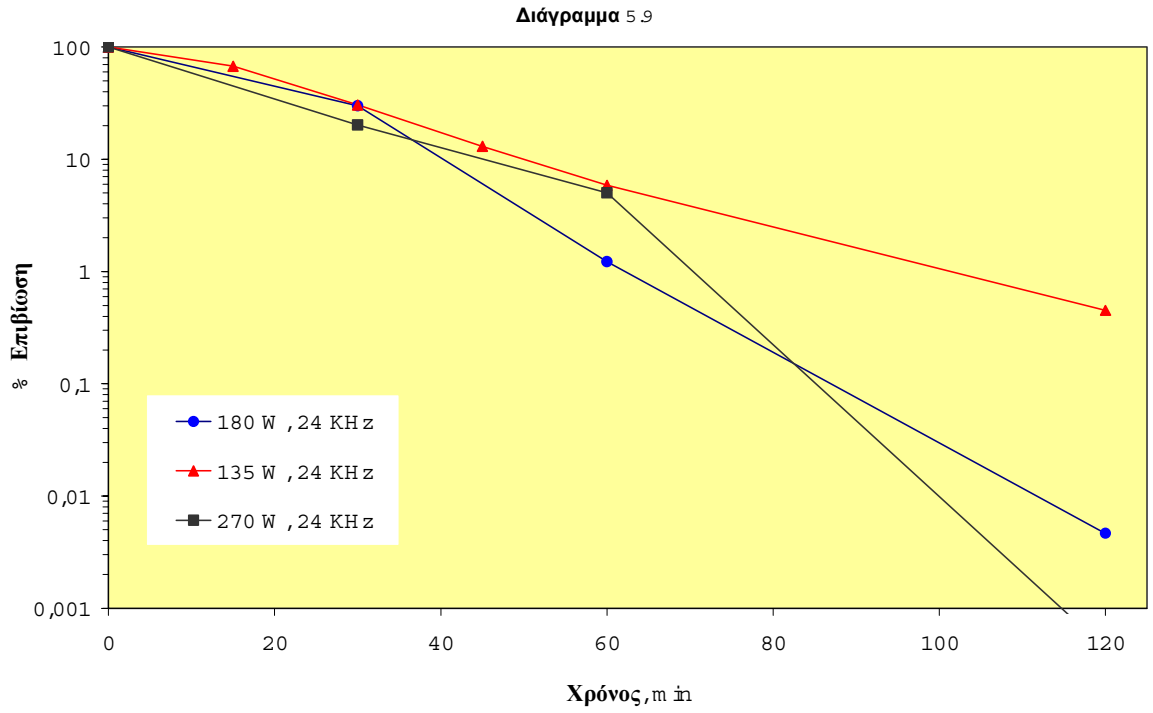


Στα επόμενα πειράματα εξετάστηκε η επίδραση της στιγμιαίας και σταδιακής προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 5.8.

Διάγραμμα 5.8



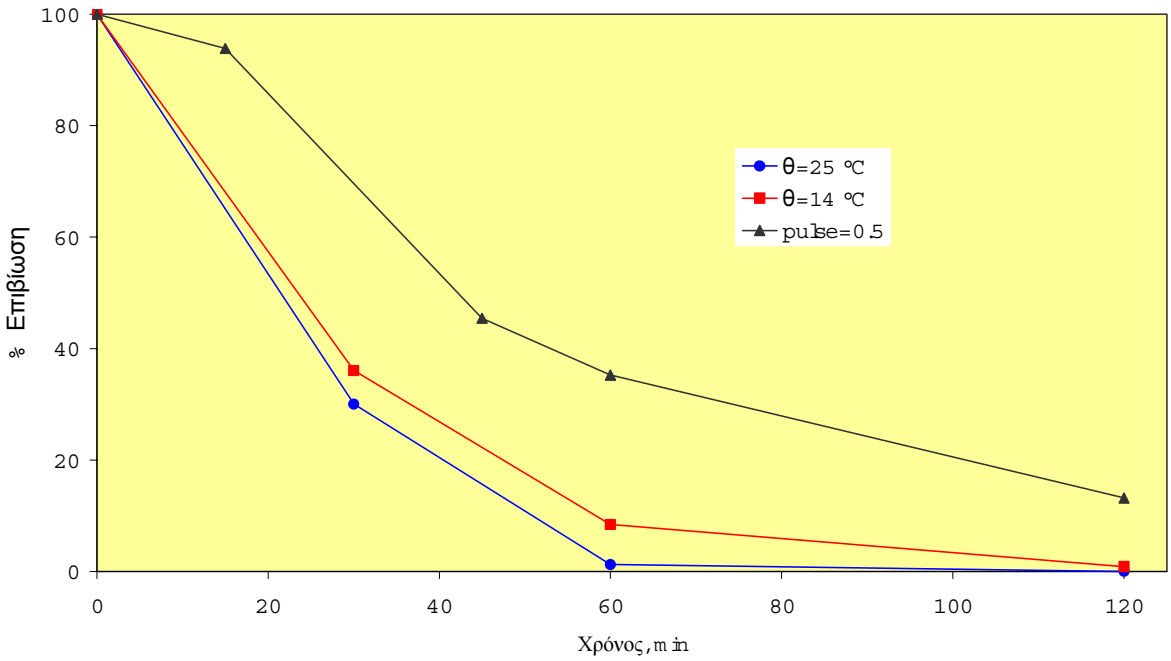
Στην περίπτωση της σταδιακής προσθήκης, το διάλυμα του υπεροξειδίου του υδρογόνου προστέθηκε με μια περισταλτική αντλία μέσα σε 30 λεπτά. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.4, τόσο η στιγμιαία όσο και η σταδιακή προσθήκη του H_2O_2 είχε σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα. Έτσι επιλέχθηκε η σταδιακή προσθήκη του διαλύματος του υπεροξειδίου του υδρογόνου, για τα επόμενα πειράματα, άλλος ένας λόγος είναι για αποφυγή μεγάλων συγκεντρώσεων στο σημείο που γίνεται η ακαριαία προσθήκη. Στα επόμενα πειράματα εξετάστηκε η επίδραση της ισχύος της γεννήτριας των υπέρηχων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 5.9.



Τρεις διαφορετικές τιμές ισχύος γεννητριών υπέρηχων εξετάστηκαν στην συχνότητα ακτινοβολίας 24 KHz, δηλαδή 135 W , 180 W και 270 W . Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 5.9. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το πείραμα το οποίο έγινε στα 270 W προχώρησε ελαφρώς γρηγορότερα τα πρώτα 30 λεπτά, αλλά η διαφορά με το πείραμα το οποίο έγινε στα 180 W δεν ήταν τόσο μεγάλη. Έτσι τα περαιτέρω πειράματα επιλέχθηκε να γίνουν σε 180 W και 24 KHz.

Στην συνέχεια έγιναν κάποια πειράματα ώστε να εξετασθεί η επίδραση της θερμοκρασίας πειράματος καθώς επίσης και η επίδραση της συνεχόμενης λειτουργίας της γεννήτριας υπερήχων. Έτσι δοκιμάστηκαν οι θερμοκρασίες των 14° C και των 25° C, καθώς επίσης και η συχνότητα παλμού 0.5, ο οποίος αναφέρεται στο αυτόματο άνοιγμα – κλείσιμο της γεννήτριας υπερήχων κάθε ένα δευτερόλεπτο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 5.10.

Διάγραμμα 5.10



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το πείραμα το οποίο διεξήχθει σε 25° C είχε σαφώς καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το αντίστοιχο που διεξήχθει στους 14° C. Επίσης στο επόμενο πείραμα που έγινε με συχνότητα παλμού 0.5, το οποίο σημαίνει ότι κατά την διάρκεια των 120 λεπτών για 60 λεπτά η γεννήτρια των υπέρηχων ήταν ανοιχτή και για άλλα 60 ήταν κλειστή. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα τα αποτελέσματα κατά την λειτουργία της γεννήτριας υπερήχων με συχνότητα παλμού 0.5 και μετά από λειτουργία 120 λεπτών ήταν σχεδόν ίδια με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν μετά από συνεχόμενη λειτουργία της γεννήτριας για 60 λεπτά. Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι κατά την συνεχόμενη λειτουργία η θερμότητα που απελευθερώθηκε στο διάλυμα ήταν περισσότερη απ' ότι στο πείραμα το οποίο έγινε με συχνότητα παλμού 0.5.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα πειραματικά δεδομένα επεξεργάστηκαν και αποδείχτηκε ότι επαληθεύεται ο νόμος της Chick. Στην συνέχεια προσδιορίστηκε ο συντελεστής k στον νόμο της Chick σε κάθε πείραμα και αναφέρονται στον Πίνακα 5.1. Το τετράγωνο του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης των ευθειών (R^2) σχεδόν στο σύνολο των πειραμάτων ήταν τουλάχιστον της τάξης του 0,97. Γνωρίζοντας τον συντελεστή k υπολογίστηκε ο βαθμός συνέργειας (α) ο οποίος αναφέρεται στον Πίνακα 5.1 και ορίζεται ως εξής:

$$a = \frac{k_{synergistiko} - k_{athroistiko}}{k_{synergistiko}} * 100\%$$

5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΥΠΕΡΟΞΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Καταρχάς πρέπει να σημειωθεί ότι στα πειράματα που έγιναν το διάλυμα υπεροξικού οξέος περιέχει πέντε φορές περισσότερη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου απ' ό,τι υπεροξικό οξύ. Επίσης στα πειράματα που έγιναν το υπεροξικό οξύ προστέθηκε σταδιακά στο αιώρημα των E.coli με μια περισταλτική αντλία μέσα σε 10 λεπτά. Τα πειράματα που έγιναν ήταν πειράματα που αφορούσαν την απολυμαντική ικανότητα του υπεροξικού οξέος χωρίς σονόλυση (τυφλά πειράματα), σε διάφορες συγκεντρώσεις και πειράματα σονόλυσης σε διαφορετικές τιμές της συχνότητας ακτινοβολίας και ισχύος της γεννήτριας υπέρηχων. Τέλος προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην απολύμανση έγιναν κάποια πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Παρακάτω υπάρχει ένας πίνακας (πίνακας 5.2) στον οποίο καταγράφονται τα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να προβληθούν τα αποτελέσματα.

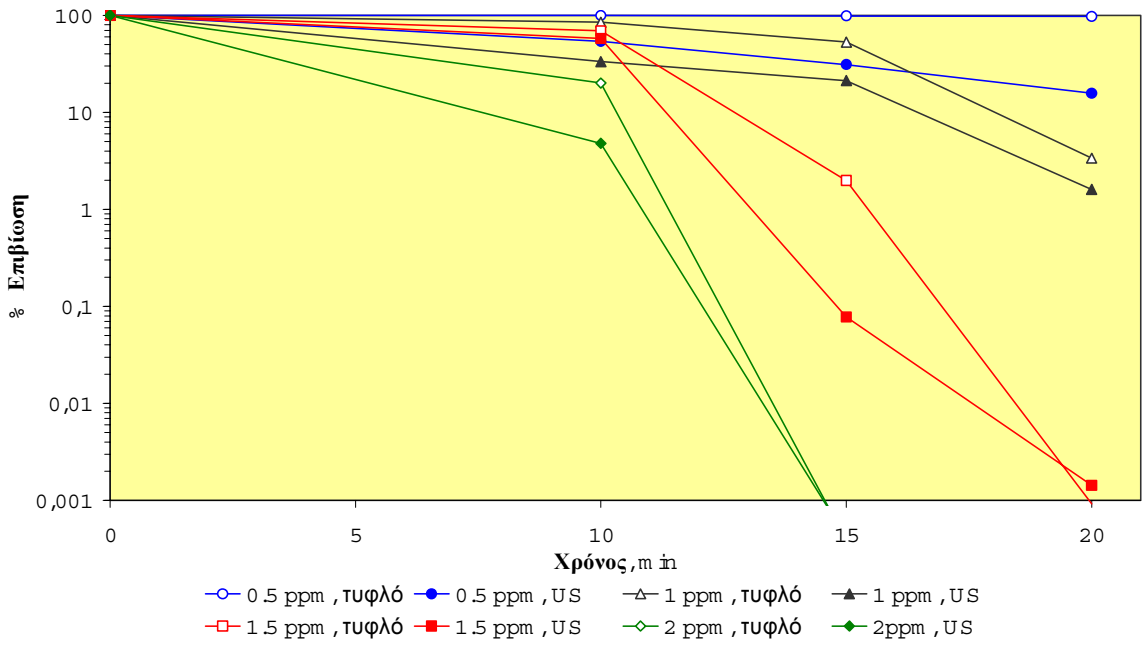
Πίνακας 5.2: Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν προς ανάλυση αποτελεσμάτων

Αριθμός Πειράματος	Υπέρηχοι	[CH_3CO_3H] σε ppm	[H_2O_2] σε ppm	Περιγραφή
14	×	0.5	2.5	Ανάδευση αιωρήματος E.coli, σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 0.5 ppm (τυφλό πείραμα)
39	180 W, 24 KHz	0.5	2.5	Σονόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 0.5 ppm (180 W, 24 KHz)
12	×	1	5	Ανάδευση αιωρήματος E.coli, σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 1 ppm (τυφλό πείραμα)
38	180 W, 24 KHz	1	5	Σονόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 1 ppm (180 W, 24 KHz)
10	×	1.5	7.5	Ανάδευση αιωρήματος E.coli, σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 1.5 ppm (τυφλό πείραμα)
35	180 W, 24 KHz	1.5	7.5	Σονόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 1,5 ppm (180 W, 24 KHz)
9	×	2	10	Ανάδευση αιωρήματος E.coli, σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 2 ppm (τυφλό πείραμα)
34	180 W, 24 KHz	2	10	Σονόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 2 ppm (180 W, 24 KHz)
42	97.5 W, 80 KHz	0.5	2.5	Σονόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 0.5 ppm (97.5 W, 80 KHz)
43	120 W, 80 KHz	0.5	2.5	Σονόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 0.5 ppm (120 W, 80 KHz)
44	135 W, 80 KHz	0.5	2.5	Σονόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 0.5 ppm (135 W, 80 KHz)
46	120 W, 80 KHz	0.5	2.5	Σονόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 0.5 ppm (120 W, 80 KHz)
47	120 W, 80 KHz, pulse=0.5	0.5	2.5	Σονόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 0.5 ppm (120 W, 80 KHz)
40	270 W, 24 KHz	0.5	2.5	Σονόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 0.5 ppm (270 W, 24 KHz)
41	135 W, 24 KHz	0.5	2.5	Σονόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος CH_3CO_3H, τελικής συγκέντρωσης 0.5 ppm (135 W, 24 KHz)

Για να εξεταστεί η απολυμαντική ικανότητα του υπεροξικού οξέος σε συνδυασμό με σονόλυση έγιναν πειράματα απολύμανσης με προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων υπεροξικού οξέος. Συγκεκριμένα 0.5 ppm, 1 ppm, 1.5 ppm και 2 ppm. Εκτός από τα πειράματα με σονόλυση και υπεροξικό οξύ έγιναν και τα αντίστοιχα «τυφλά» (χωρίς

σονόλυση), όπως και στην περίπτωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.11.

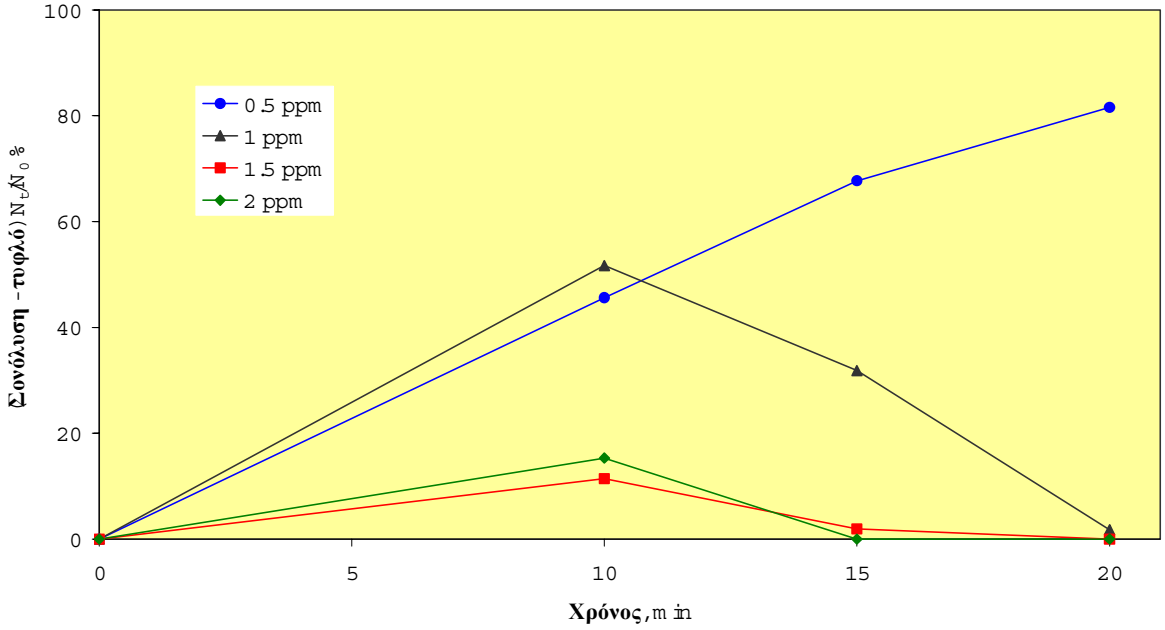
Διάγραμμα 5.11



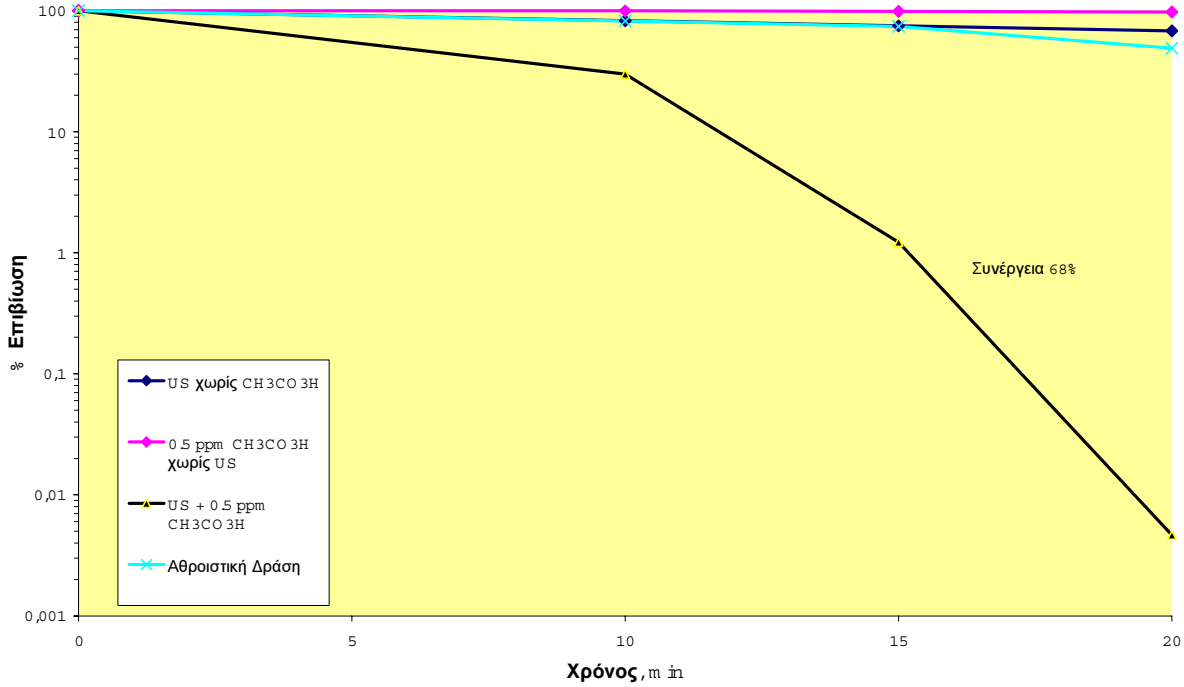
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα η σταδιακή προσθήκη 0.5 ppm υπεροξικού οξέος χωρίς την επίδραση των υπέρηχων δεν είχε σχεδόν καμία επίδραση στον πληθυσμό των E.coli, ενώ η αυξανόμενη δόση του υπεροξικού οξέος οδήγησε σε αυξανόμενη αποδοτικότητα της απολύμανσης. Όταν τα πειράματα έγιναν με την συνεπεξεργασία των υπέρηχων (180 W, 24 KHz), η απολυμαντική ικανότητα αυξήθηκε σε σχέση με τα αντίστοιχα «τυφλά» πειράματα. Αυτό είναι πιο εμφανές όταν γίνεται προσθήκη χαμηλών συγκεντρώσεων CH_3CO_3H.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η ευεργετική επίδραση των υπέρηχων σε συνδυασμό με το CH_3CO_3H κατασκευάστηκε το διάγραμμα 5.12, το οποίο παρουσιάζει την διαφορά μεταξύ των «τυφλών» πειραμάτων και των πειραμάτων με σονόλυση. Επίσης η συνεργιστική επίδραση των υπέρηχων και του υπεροξικού οξέος στις διάφορες συγκεντρώσεις που μελετήθηκε φαίνεται και στα διαγράμματα 5.13, 5.14, 5.15, 5.16.

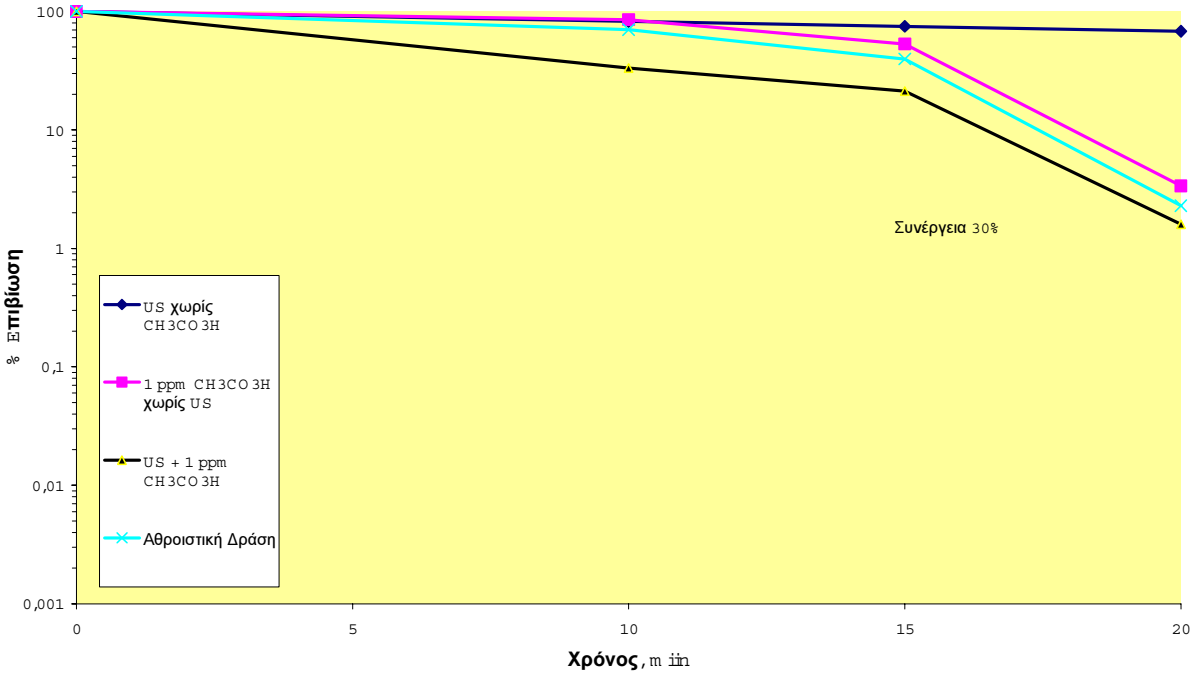
Διάγραμμα 5.12



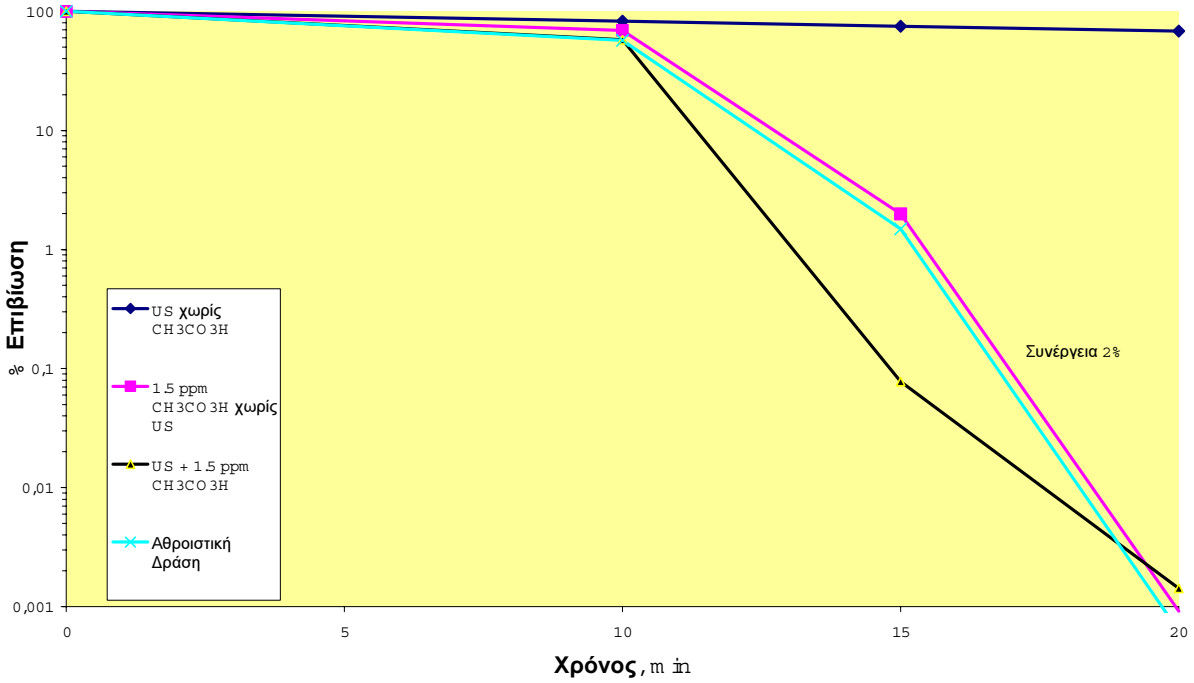
Διάγραμμα 5.13

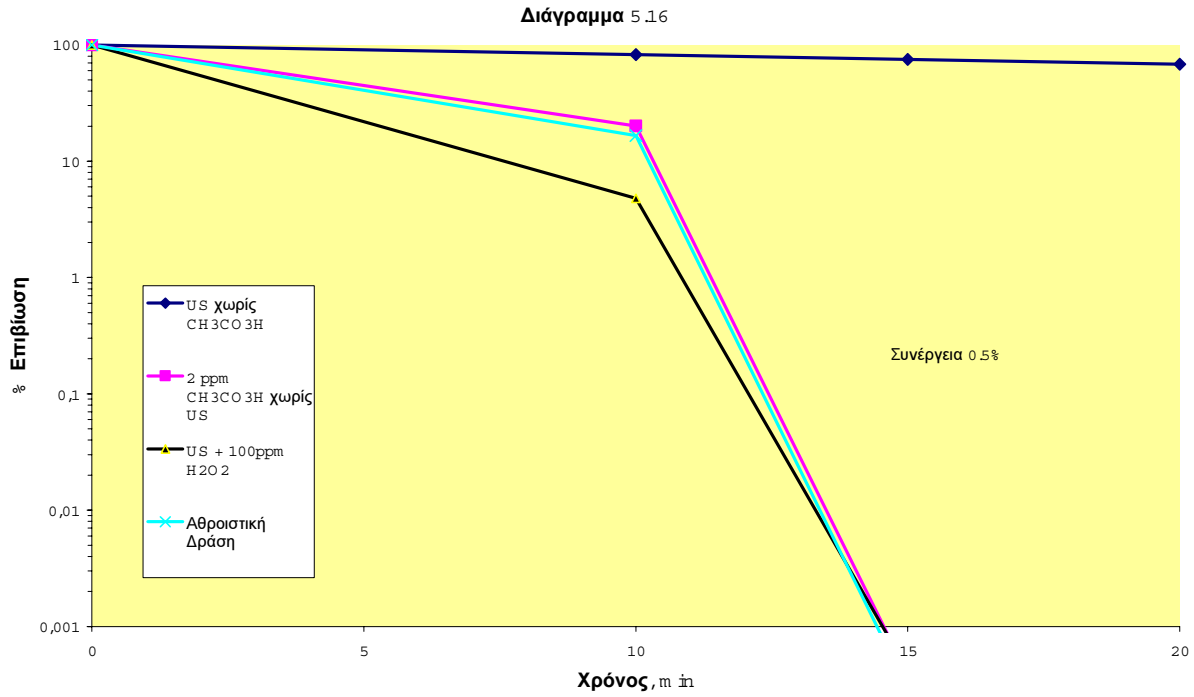


Διάγραμμα 5.14



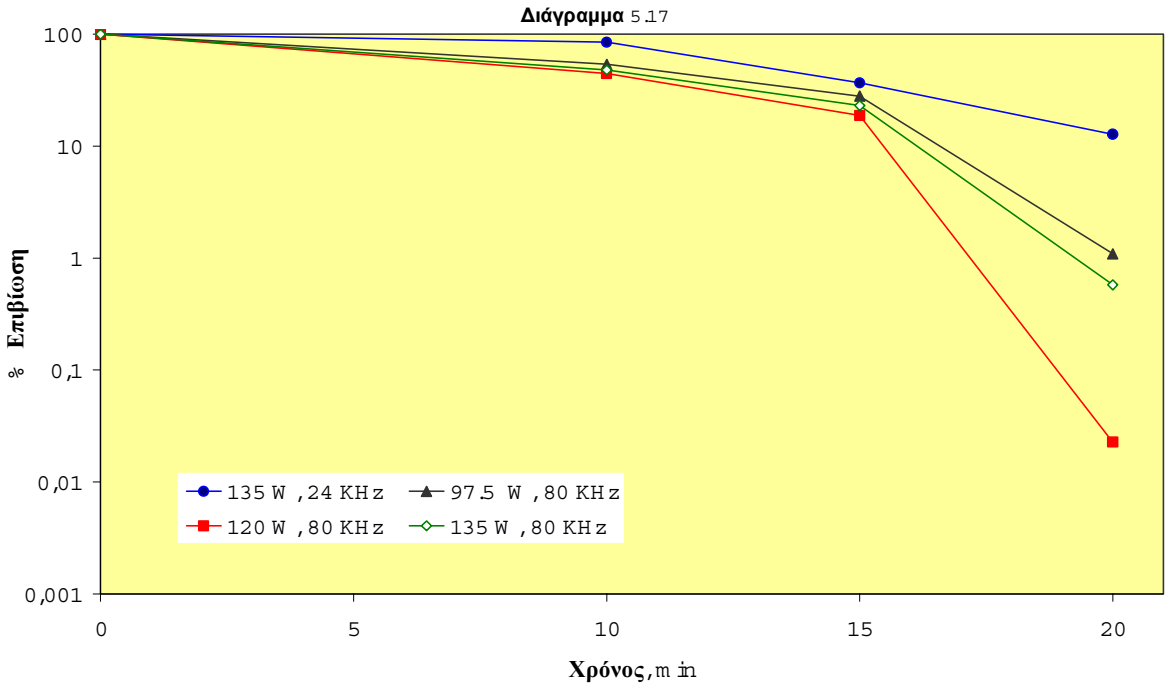
Διάγραμμα 5.15





Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα παραπάνω η μέγιστη διαφορά υπάρχει στα πειράματα με συγκέντρωση CH_3CO_3H 0.5 ppm. Από αυτό το αποτέλεσμα προέκυψε το συμπέρασμα η βέλτιστη συγκέντρωση του CH_3CO_3H ώστε να είναι ευεργετική η δράση των υπέρηχων είναι 0.5 ppm. Έτσι στα επόμενα πειράματα η συγκέντρωση του CH_3CO_3H ήταν 0.5 ppm.

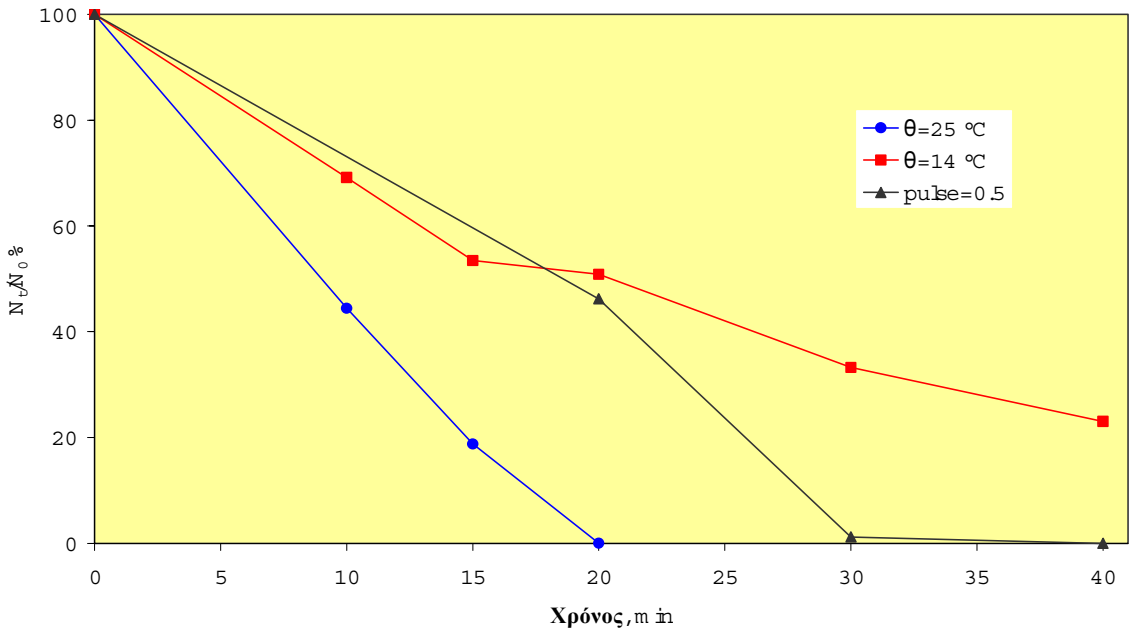
Στα επόμενα πειράματα εξετάστηκε η επίδραση της συχνότητας της ακτινοβολίας και της ισχύος της γεννήτριας των υπέρηχων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 5.17.



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα τα αποτελέσματα του πειράματος που εκτελέστηκε με υπέρηχους ακτινοβολίας 80 KHz και 135 W ,ήταν καλύτερο από το αντίστοιχο πείραμα σε 24 KHz και 135 W . Επίσης δοκιμάστηκαν και τρεις διαφορετικές τιμές ισχύος γεννητριών υπέρηχων (97.5 W , 120 W , 135 W) σε συχνότητα 80 KHz. Η μεγαλύτερη μείωση του πληθυσμού των E.coli επιτυγχάνεται στο πείραμα που έγινε στα 120 W .Έτσι τα περαιτέρω πειράματα έγιναν με αυτές τις βέλτιστες τιμές λειτουργίας των υπέρηχων (80 KHz,120 W).

Στην συνέχεια έγιναν κάποια πειράματα ώστε να εξετασθεί η επίδραση της θερμοκρασίας πειράματος καθώς επίσης και η επίδραση της συνεχόμενης λειτουργίας της γεννήτριας υπερήχων. Έτσι εξετάστηκε η θερμοκρασία των 14° C (όλα τα προηγούμενα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία 25° C) και σε ένα άλλο πείραμα εξετάστηκε η συχνότητα παλμού 0.5, το οποίο σημαίνει ότι κατά την διάρκεια των 40 λεπτών που διήρκησε το πείραμα για 20 λεπτά η γεννήτρια των υπέρηχων ήταν ανοιχτή και για άλλα 20 ήταν κλειστή. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.18.

Διάγραμμα 5.18



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα τα αποτελέσματα κατά την λειτουργία της γεννήτριας υπερήχων με συχνότητα παλμού 0.5 και μετά από λειτουργία 20 λεπτών ήταν ίδια σχεδόν ίδια με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν μετά από συνεχόμενη λειτουργία της γεννήτριας για 10 λεπτά. Η αποδοτικότητα της απολύμανσης μετά από τον χρόνο των 30 λεπτών με συχνότητα παλμού 0.5 ήταν μεγαλύτερη απ' ότι σε χρόνο 15 και 20 λεπτά. Επίσης παρατηρούμε ότι το πείραμα το οποίο έγινε στους 25° C είχε σαφώς πολύ καλύτερα αποτελέσματα από το αντίστοιχο που έγινε στους 14° C.

5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

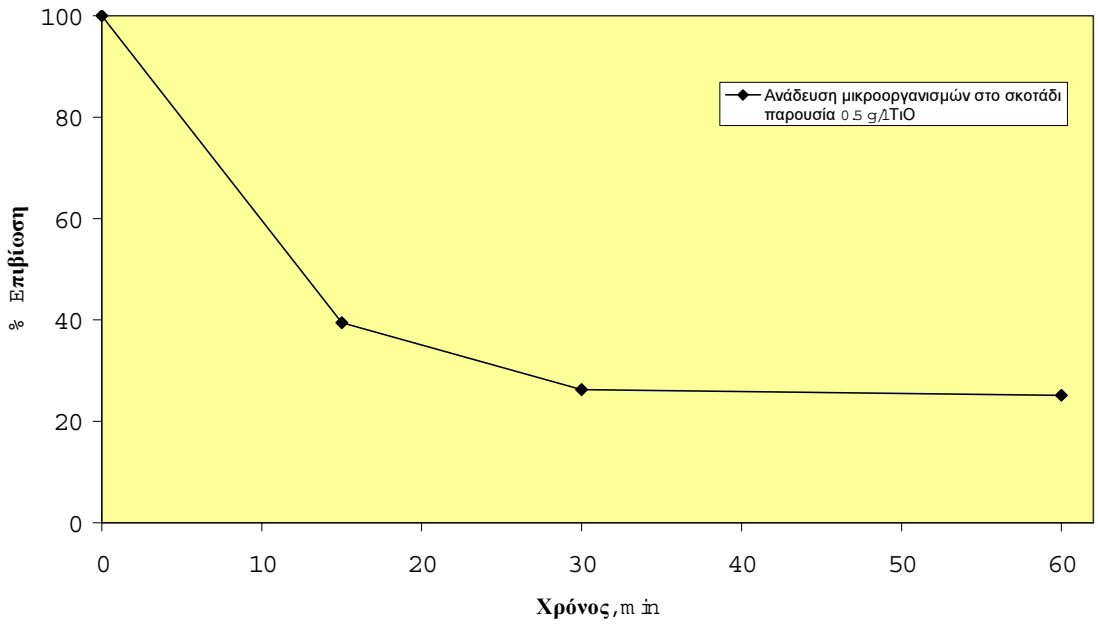
Προκειμένου να μελετηθεί η απολυμαντική ικανότητα της φωτοκατάλυσης παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου έγιναν κάποια πειράματα με προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων υπεροξειδίου του υδρογόνου. Επίσης εξετάστηκαν και τρία διαφορετικά είδη καταλύτη TiO_2 (Degussa, Tronox, Hombicat).). Παρακάτω υπάρχει ένας πίνακας (πίνακας 5.3) στον οποίο καταγράφονται τα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να προβληθούν τα αποτελέσματα.

Πίνακας 5.3 Πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν προς ανάλυση αποτελεσμάτων

Αριθμός Πειράματος	UVA ακτινοβολία / ^{o}C πειράματος	Καταλύτης / [TiO2] σε g/L	Συνέργεια	[H_2O_2] σε ppm	Συντελεστής k (νόμος Chick)	Περιγραφή
48	× /25	Degussa 0.5	-	×		Ανάδευση αιωρήματος E.coli στο σκοτάδι
49	✓/25	×	-	×		Φωτόλυση αιωρήματος E.coli χωρίς προσθήκη καταλύτη ή H_2O_2
4	×/25	×	-	25	0,0049	Ανάδευση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος H_2O_2
55	✓/25	Degussa 0.5	-	×	0,3237	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli χωρίς προσθήκη H_2O_2
59	✓/25	×	-	25	0,0634	Φωτόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2
54	✓/25	Degussa 0.5	57%	25	0,7623	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2
56	✓/25	Hombicat 0.5	-	25	0,0902	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2
57	✓/25	Tronox 0.5	-	25	0,1851	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2
58	✓/25	Degussa 0.5	-	25	0,4591	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2 (χωρίς αερισμό)
3	×/25	×	-	50	0,0109	Ανάδευση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος H_2O_2
53	✓/25	Degussa 0.5	43%	50	0,5954	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2
2	×/25	×	-	75	0,0446	Φωτόλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2
51	✓/25	Degussa 0.5	30%	75	0,5323	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2
1	×/25	×	-	100	0,0674	Ανάδευση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη διαλύματος H_2O_2
50	✓/25	Degussa 0.5	39%	100	0,6513	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2
60	✓/25	Degussa 0.1	-	25	0,5767	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2
61	✓/25	Degussa 0.25	-	25	0,663	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2
62	✓/25	Degussa 0.75	-	25	0,7685	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2
63	✓/14	Degussa 0.1	-	25	0,7325	Φωτοκατάλυση αιωρήματος E.coli σταδιακή προσθήκη H_2O_2

Καταρχάς έγινε ένα πείραμα με σκοπό να ερευνηθεί το αν τα μόρια του καταλύτη προσροφούνται στους μικροοργανισμούς. Συγκεκριμένα στο διάλυμα μικροοργανισμών προστέθηκαν 0.5 g/l καταλύτη (Degussa TiO_2) και στην συνέχεια το διάλυμα αναδεύτηκε για παρατεταμένο χρόνο στο σκοτάδι. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω (διάγραμμα 5.19).

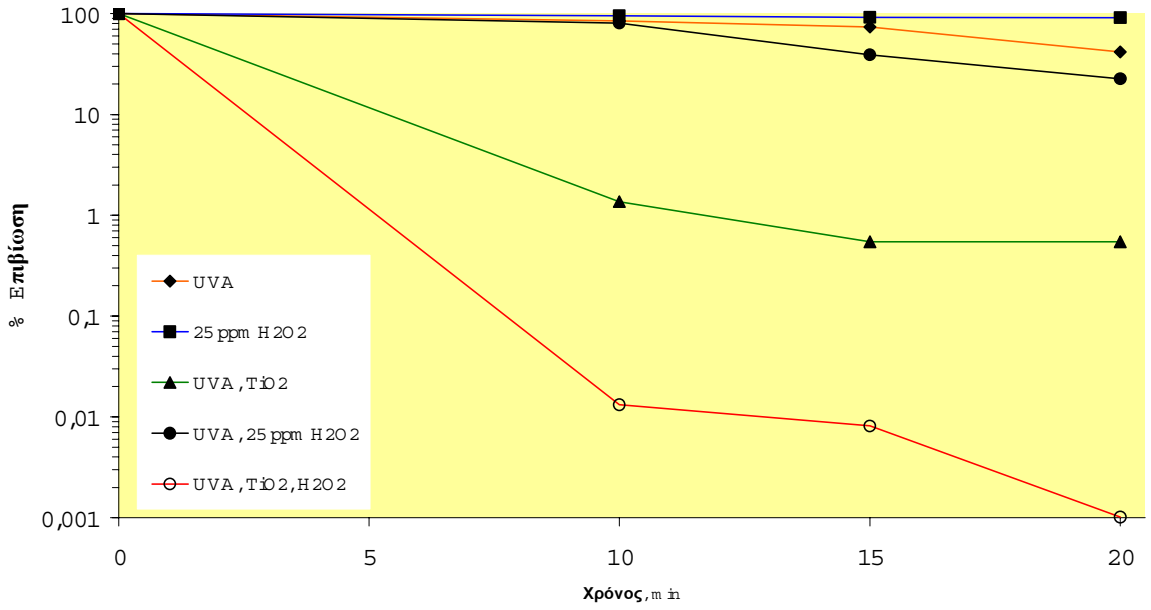
Διάγραμμα 5.19



Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι για τα πρώτα 30 λεπτά του πειράματος υπάρχει μια μείωση των μικροοργανισμών κατά 75% ενώ στην συνέχεια ο πληθυσμός παραμένει σταθερός. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα η διαδικασία της προσρόφησης - εκρόφησης ολοκληρώνεται σε 30 λεπτά. Έτσι στα επόμενα πειράματα φωτοκατάλυσης πριν ξεκινήσουν, το διάλυμα των μικροοργανισμών αναδευόταν για μισή ώρα έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης των μορίων του καταλύτη στους μικροοργανισμούς.

Στα επόμενα πειράματα εξετάστηκε η επίδραση της ακτινοβολίας UVA χωρίς προσθήκη καταλύτη και παρατηρήθηκε ότι ο πληθυσμός των μικροοργανισμών παραμένει σχεδόν σταθερός. Επίσης εξετάστηκε η επίδραση της ακτινοβολίας UVA παρουσία 0.5 g/l καταλύτη (Degussa TiO_2), και παρατηρήθηκε μείωση του πληθυσμού των μικροοργανισμών. Επίσης εξετάστηκε η επίδραση της φωτοκατάλυσης (0.5 g/l καταλύτη Degussa TiO_2) παρουσία 25 ppm H_2O_2 καθώς και η επίδραση της ακτινοβολίας UVA παρουσία 25 ppm H_2O_2. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην συνέχεια (διάγραμμα 5.20).

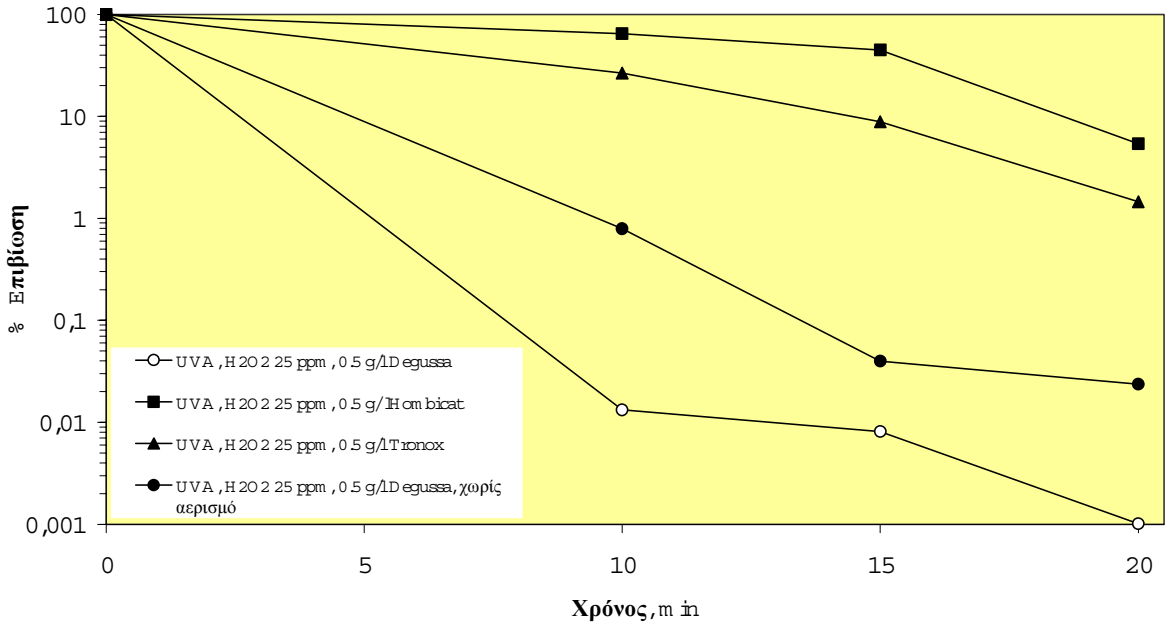
Διάγραμμα 5.20



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το αποτέλεσμα της επίδραση UVA ακτινοβολίας χωρίς προσθήκη καταλύτη ήταν να μειωθεί ο αριθμός των E.coli στο 40% του αρχικού σε διάστημα 20 λεπτών. Όταν προστέθηκαν 25 ppm H_2O_2 και το διάλυμα αναδεύτηκε στο σκοτάδι τότε όπως φαίνεται ο πληθυσμός παρέμεινε σχεδόν σταθερός μετά από 20 λεπτά αντίδρασης. Στην περίπτωση που οι μικροοργανισμοί ακτινοβολήθηκαν με UVA ακτινοβολία παρουσία καταλύτη TiO_2 (0.5 g/l Degussa) παρουσιάστηκε σημαντική μείωση του πληθυσμού των E.coli, περίπου στο 0.5 % του αρχικού τους πληθυσμού. Επίσης όταν έγινε φωτόλυση του αιωρήματος των E.coli παρουσία H_2O_2 για 20 λεπτά, παρατηρήθηκε μια μείωση του πληθυσμού των E.coli στο 23% του αρχικού τους πληθυσμού. Στην συνέχεια, η φωτοκατάλυση του αιωρήματος E.coli παρουσία του H_2O_2 και 0.5 g/l καταλύτη degussa TiO_2, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του πληθυσμού των E.coli της τάξης του 99,99% .

Στα επόμενα πειράματα μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση τριών διαθέσιμων καταλυτών TiO_2 που υπάρχουν στο εμπόριο. Αυτοί είναι οι Degussa P25, Hombicat UV 100 και Tronox A-K-1. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω (διάγραμμα 5.21).

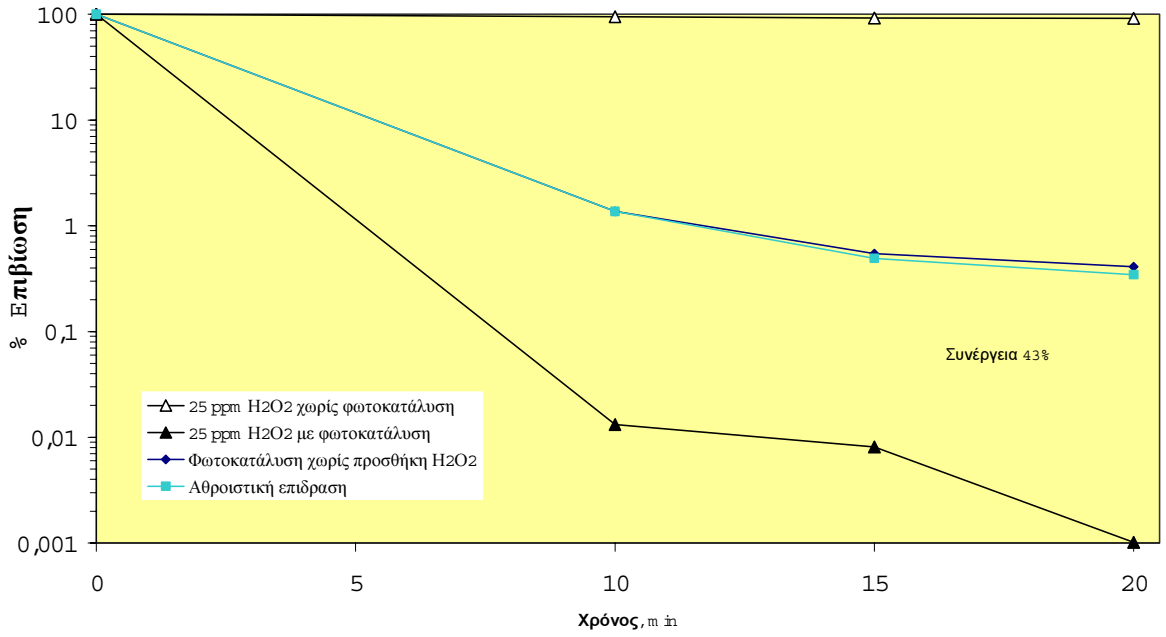
Διάγραμμα 5.21



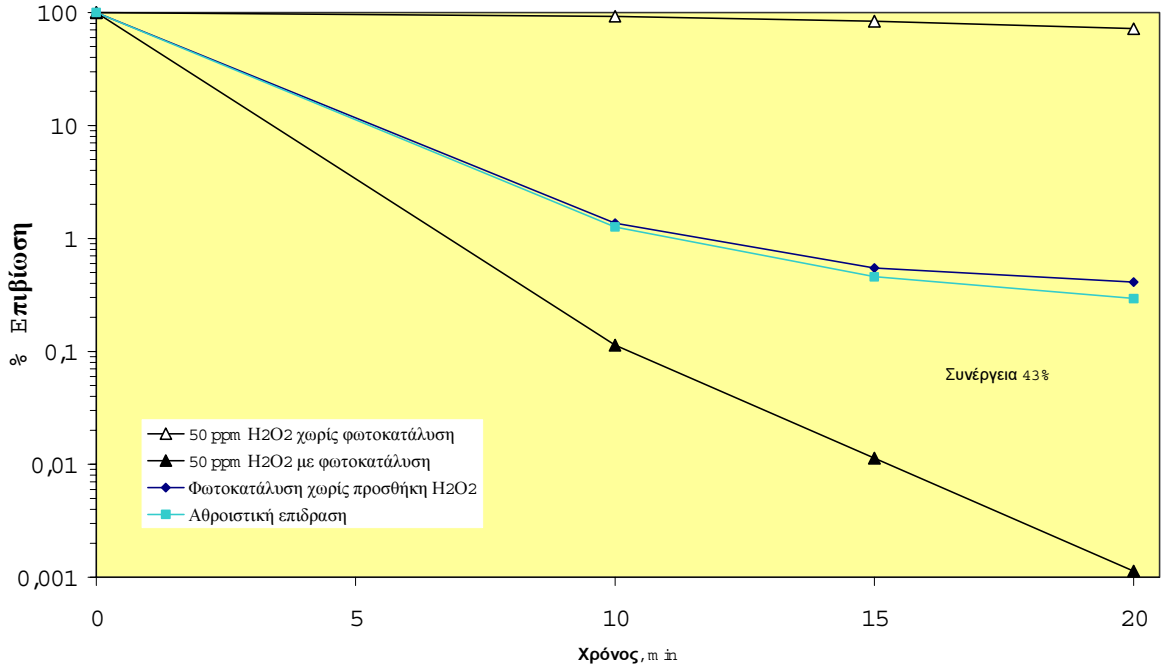
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, ο καταλύτης Degussa P25 TiO_2, έδωσε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τους άλλους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Συγκεκριμένα προκάλεσε μείωση του πληθυσμού των E.coli κατά 99,99 % έναντι 98,3 % και 94,7 % που προκάλεσαν οι καταλύτες Tronox και Kombicat αντίστοιχα. Επομένως για την διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης επιλέχθηκε ο καταλύτης Degussa P25 TiO_2. Φαίνεται επίσης και η διαφορά στην απολύμανση όταν αυτή γίνεται με ή χωρίς αερισμό, δηλαδή η προσθήκη οξυγόνου επηρέασε θετικά την φωτοκαταλυτική απολύμανση παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Στην συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Έτσι έγιναν κάποια πειράματα φωτοκατάλυσης (καταλύτης Degussa P25 TiO_2) παρουσία H_2O_2 σε συγκεντρώσεις 25, 50, 75 και 100 ppm. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω (διαγράμματα 5.22, 5.23, 5.24, 5.25).

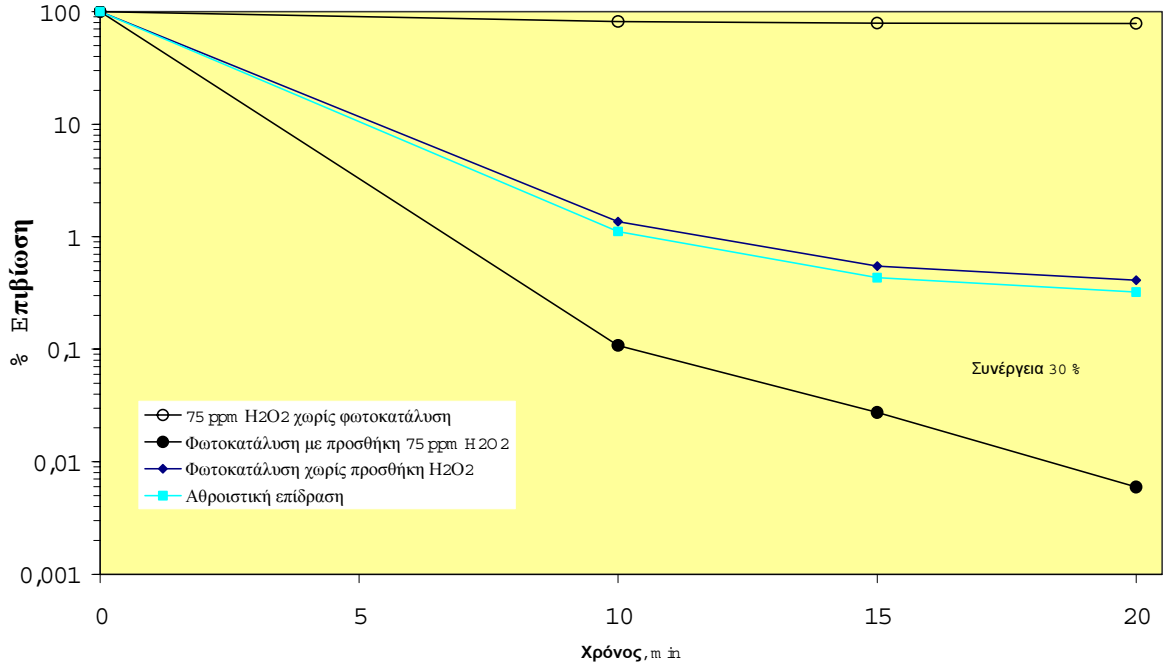
Διάγραμμα 5.22



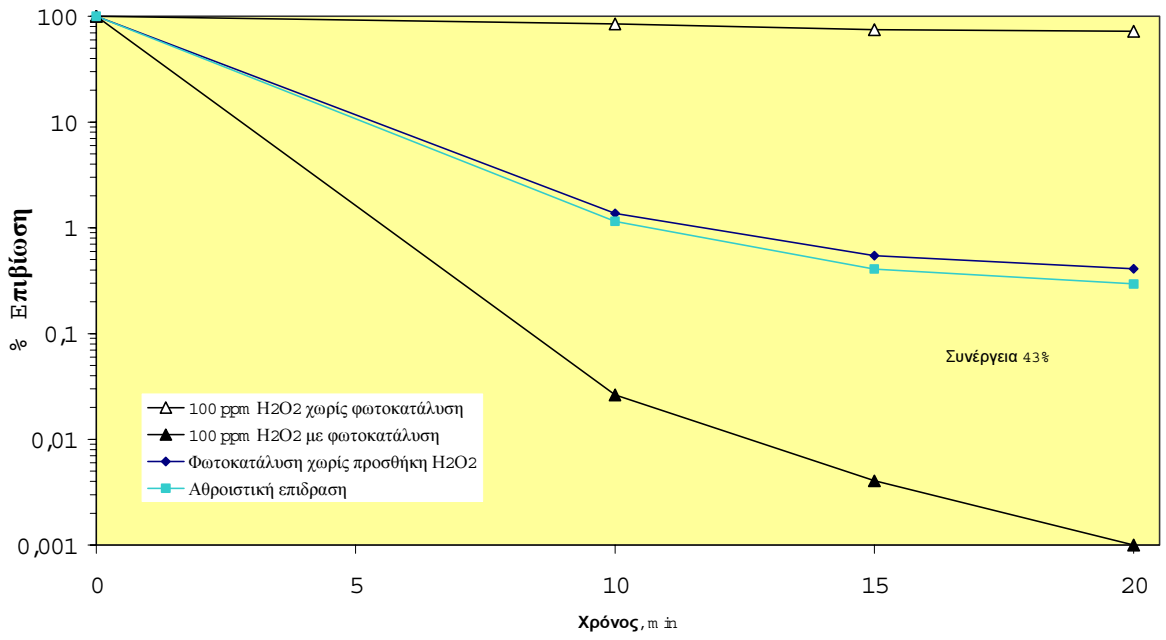
Διάγραμμα 5.23



Διάγραμμα 5.24



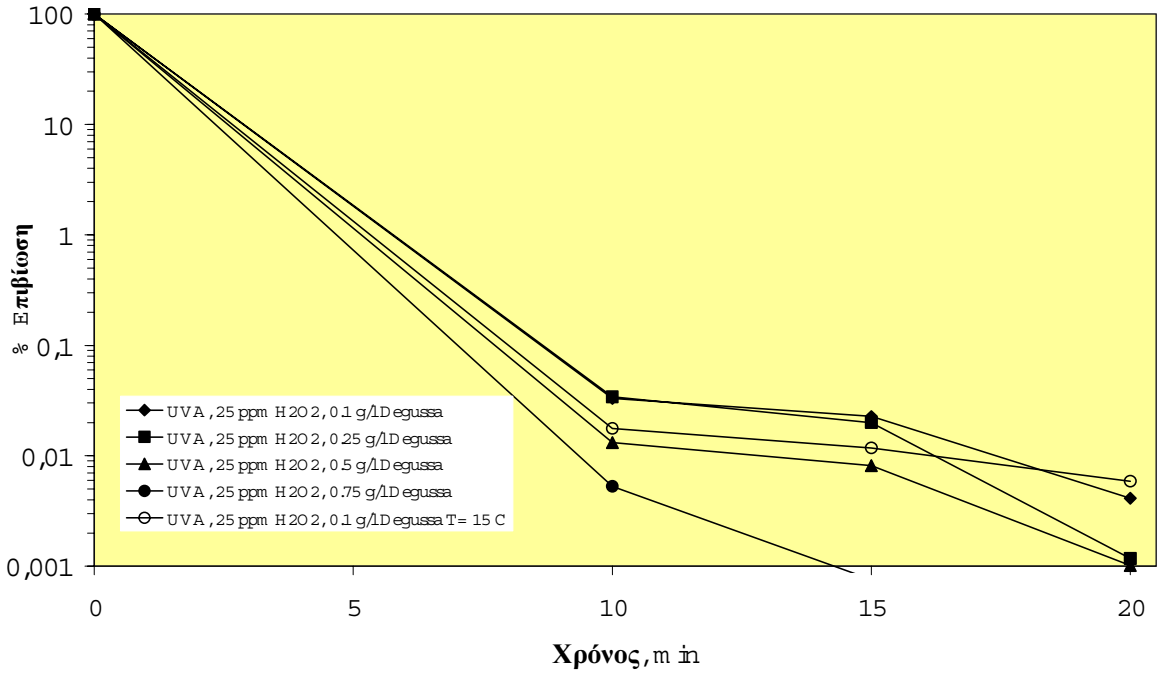
Διάγραμμα 5.25



Όπως φαίνεται στα διαγράμματα παραπάνω η φωτοκατάλυση (0.5 g/l Degussa) του αιωρήματος των E.coli με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου, είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απολυμαντικής ικανότητας σε σύγκριση με τα αντίστοιχα «τυφλά» πειράματα. Η μεγαλύτερη μείωση του πληθυσμού των E.coli (της τάξης του 99,999% του αρχικού πληθυσμού), επιτεύχθηκε στα πειράματα φωτοκατάλυσης με προσθήκη συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου 25 και 100 ppm. Φαίνεται λοιπόν ότι η φωτοκατάλυση σε συνδυασμό με 25 ppm H_2O_2 είναι επαρκής για την απολύμανση των E.coli. Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα ότι η βέλτιστη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου για απολύμανση σε συνδυασμό με φωτοκατάλυση είναι 25 ppm.

Στα επόμενα πειράματα εξετάστηκε η διαφορά που είχε στην απολυμαντική ικανότητα η φωτοκατάλυση στις διάφορες συγκεντρώσεις του καταλύτη (0.1, 0.25, 0.5, 0.75 g/l degussa). Καθώς επίσης και εξετάστηκε και η επίδραση της θερμοκρασίας στην απολυμαντική ικανότητα της φωτοκατάλυσης. Η διαφορά αυτή παρουσιάζεται παρακάτω (διάγραμμα 5.26).

Διάγραμμα 5.26



Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ακόμα και σε συγκέντρωση καταλύτη 0.1 g/l υπάρχει μείωση του πληθυσμού κατά 99,99 % στα 20 λεπτά σε σχέση με τον αρχικό, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη η μείωση φτάνει στο 99,999% στα 15 λεπτά. Δηλαδή παρατηρείται αύξηση της απολυμαντικής ικανότητας της φωτοκατάλυσης όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη.

Κεφάλαιο 6.Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων είναι καταρχήν ότι η απολύμανση των E.coli με φωτοκατάλυση υπερέχει σαν μέθοδος απολύμανσης σε σύγκριση με την απολύμανση με υπέρηχους. Πιο συγκεκριμένα, όταν έγινε απολύμανση με σονόλυση παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου συγκέντρωσης 100 ppm έγινε πλήρης απολύμανση της τάξης του 99.999% σε χρονική διάρκεια επαφής 120 λεπτά, ενώ όταν έγινε απολύμανση με φωτοκατάλυση παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ίδιας συγκέντρωσης έγινε απολύμανση της τάξης του 99.999% σε χρονική διάρκεια επαφής 20 λεπτά. Επίσης με την σονόλυση χωρίς προσθήκη χημικού μέσου του αιωρήματος των E.coli επιτεύχθηκε απολύμανση της τάξης του 93.7 % σε χρόνο επαφής 120 λεπτά, ενώ με φωτοκατάλυση χωρίς προσθήκη χημικού μέσου επιτεύχθηκε απολύμανση της τάξης του 99.5% σε χρόνο επαφής 20 λεπτά. Εκτός από το ότι η μέθοδος της απολύμανσης με φωτοκατάλυση προκαλεί την ίδια μείωση του πληθυσμού των E.coli σε πολύ μικρότερη χρονική διάρκεια σε σύγκριση με την απολύμανση με σονόλυση, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου επηρεάζει θετικά την διαδικασία της απολύμανσης.

Η παρούσα μελέτη οδήγησε στην εύρεση των βέλτιστων λειτουργικών παραμέτρων σε πειράματα με σονόλυση και φωτοκατάλυση για την θανάτωση των μικροοργανισμών E.coli.

Όσον αφορά την απολύμανση με σονόλυση, συμπεραίνουμε ότι η εκπομπή των υπέρηχων σε συχνότητα των 80 KHz επιταχύνει την απολυμαντική δράση των υπέρηχων σε σύγκριση με το όταν η σονόλυση γίνεται σε συχνότητα εκπομπής των υπέρηχων 24 KHz. Επίσης όσο αυξάνεται η ισχύς της γεννήτριας των υπερήχων αυξάνεται και η απολυμαντική τους ικανότητα. Όταν η θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν 25° C τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα από το όταν η θερμοκρασία πειράματος ήταν 14° C.

Όσον αφορά την απολύμανση με φωτοκατάλυση, η χρήση του καταλύτη degussa είχε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τους άλλους δύο καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν (tronox, hombicat). Επίσης εξετάστηκαν διάφορες συγκεντρώσεις του καταλύτη με αποτέλεσμα να παρατηρείται αύξηση της απολυμαντικής ικανότητας της φωτοκατάλυσης όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη. Τέλος ο αερισμός του διαλύματος επηρεάζει θετικά την διαδικασία απολύμανσης.

Όσον αφορά το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το υπεροξικό οξύ, όταν χρησιμοποιούνται στην σονόλυση ως οξειδωτικά μέσα, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη θνησιμότητα των μικροοργανισμών. Συγκεκριμένα όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα τόσο αυξάνεται και η απολυμαντική ικανότητα τους. Το υπεροξικό οξύ υπερέχει σαφώς από το υπεροξείδιο του υδρογόνου σαν απολυμαντικό μέσο, μιας και σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις και σε πολύ μικρότερους χρόνους επαφής, σε σχέση με το υπεροξείδιο του υδρογόνου, επιτυγχάνει σχεδόν πλήρης απολύμανση. Επίσης όταν η προσθήκη τους στο διάλυμα γίνεται σταδιακά έχουμε καλύτερα αποτελέσματα.

Τέλος από τα πειράματα που έγιναν φαίνεται ότι όταν γινόταν προσθήκη υπεροξικού οξέος ή υπεροξειδίου του υδρογόνου στο διάλυμα των μικροοργανισμών που επεξεργαζόταν με υπέρηχους ή φωτοκατάλυση τα αποτελέσματα δεν ήταν αθροιστικά, αλλά υπήρχε συνεργιστική δράση.

Βιβλιογραφία

- METCALF & EDDY, (2003), "*ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ, Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση*".

- ΛΕΚΚΑΣ Θ., (1996), "*ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ Ι ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ*"

- ΑΓΓΕΛΑΚΗΣ Α., TCHOBANOGLOUS G., (1995) "*ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ, Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας και Ανάκτησης*"

- ΤΣΩΝΗΣ Σ., (2004), "*ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ*"

- ΜΗΤΡΑΚΑΣ Μ., (2001) "*ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ*"

- ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ Δ. (2003), *Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων*, Σημειώσεις Πανεπιστημιακών Παραδόσεων

- C. Berberidou, I. Poulios, N. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos (2007) "Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachine green in aqueous solutions" Applied Catalysis B

- J. Wist, J Sanabria, C Dierolf, W Torres (2001), "Evaluation of photocatalytic disinfection of crude water for drinking – water production" Journal of Photochemistry and photobiology

- Zheng Huang, Daniel M. Blake, Jacoby W. (1999), "Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis" Journal of Photochemistry and photobiology

- Mehmet Kitis, (2003), "Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review" Environment International

- Ingrid Freuze, Stephaan Brosillon, Jacques Cavard (2005), "Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products" Water Research

- Richard Watts, Diana Washington, Jimmy Howsawkeng, Frank Loge (2002), "Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals and superoxide anion to Escherichia coli" Advances in Environmental Research

- Angela Rincon, Cesar Pulgarin (2004), "Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H_2O_2 on E.coli K12 photocatalytic inactivation by TiO_2 Implication in solar water disinection" Applied Catalysis

- U Neis and Mason (2004), "Ultrasonic disinfection of wastewater effluents for high – quality reuse" Water Supply

- Parsons Simon (2004), "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment"

- Βελεγράκη Θεοδώρα (2004), *Επεξεργασία Υδατικών Διαλυμάτων Αζωτοχρωμάτων με Προχωρημένες Οξειδωτικές Διεργασίες*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης

- Φροντιστής Ζαχαρίας (2006), *Μαθηματική Προσομοίωση της Διεργασίας των Υπέρηχων στην Επεξεργασία Αποβλήτων,* Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης

- Μάρακας Χαρίδημος (2006), Απολύμανση Επεξεργασμένων Αστικών Λυμάτων με Χρηση Εξελιγμένων Διεργασιών Οξείδωσης και Χλωρίωσης με Συνδυασμό και Σύγκριση των Μεθόδων, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης