

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Δ Ι Π Λ Ω Μ Α Τ Ι Κ Η Ε Ρ Γ Α Σ Ι Α

Μ Ε Θ Ε Μ Α

« ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ  
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ  
ΠΑΘΟΓΟΝΩΝ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΜΕ  
ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ »

ΑΠΟ ΤΟΝ

Κ Α Τ Σ Ι Κ Η Ν Ι Κ Ο Λ Α Ο Τ Ο Υ Π Α Ν Α Γ Ι Ω Τ Η



Χ Α Ν Ι Α 2 0 1 4

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

κ. Δανάη Βενιέρη

**ΜΕΛΗ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:**

- α) Βενιέρη Δανάη
- β) Βελεγράκη Θεοδώρα
- γ) Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΚΑΤΑΘΕΣΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ:**

**ΠΡΟΕΔΡΟΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ:**

κ. Γεώργιος Καρατζάς

*Στους γονείς μου*

# Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

1. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
3.1 <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	3
3.2 <i>Klebsiella pneumonia</i>	4
3.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	5
3.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
3.3.2 Η ΕΝΝΟΙΑ ΚΑΙ ΟΙ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ	6
3.3.3 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ	7
3.4 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	10
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	12
4.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	12
4.2 ΥΛΙΚΟ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	12
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	17
5.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΕ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΑ <i>P. aeruginosa</i> & <i>K. Pneumonia</i>	17
5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΕ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΑ <i>P. aeruginosa</i> & <i>K. pneumoniae</i> ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗ	20
5.2.1 ΧΡΗΣΗ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΩΣ ΥΔΑΤΙΚΗ ΜΗΤΡΑ	20
5.2.2 ΧΡΗΣΗ ΝΕΡΟΥ ΒΡΥΣΗΣ ΩΣ ΥΔΑΤΙΚΗ ΜΗΤΡΑ	27
5.2.3 ΧΡΗΣΗ ΛΥΜΑΤΟΣ ΑΠΟ Β'ΒΑΘΜΙΑ ΔΕΞ.ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ ΩΣ ΥΔΑΤΙΚΗ ΜΗΤΡΑ	29
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ / ΣΥΝΟΨΗ	32
6.1 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	32
6.2 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	35
7. ΕΛΕΓΧΟΣ ΕΠΙΒΙΩΣΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ parabens	40
8. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	43
9. SUMMARY	44
10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	45



## 1. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η Εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας στο Κτίριο Κ2 των Μηχανικών Περιβάλλοντος στην Πολυτεχνειούπολη Χανίων. Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω την επίκουρο Καθηγήτρια Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Δανάη Βενιέρη, για την δυνατότητα εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, την καθοδήγηση και το ενδιαφέρον της κατά την διάρκεια της εκτέλεσης της.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην Δρ. Θεοδώρα Βελεγράκη, για την επιλογή του θέματος μαζί με την επιβλέπουσα καθηγήτρια, την καθοδήγηση, αξιολόγηση των εργαστηριακών αποτελεσμάτων αλλά και τις κατευθύνσεις κατά τη διάρκεια της συγγραφής.

Επίσης ευχαριστώ την βοηθό εργαστηρίου κ.Ιωσιφίνα Γουνάκη, για τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις της καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων, αλλά κυρίως για την ένταξη μου στον χώρο και τους κανόνες του εργαστηρίου.

Επίσης ευχαριστώ θερμά τον επίκουρο καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης κ.Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη που δέχτηκε να γίνει μέλος της τριμελούς επιτροπής καθώς επίσης και τον Δρ.Θεόδωρο Γλυτσό για τις μετρήσεις της ηλιακής ακτινοβολίας που μου παραχώρησε.

Στον πρόεδρο του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Γεώργιο Καρατζά, τον οποίο εκτιμώ ιδιαίτερα, με είχε βοηθήσει παλαιότερα στην διάρκεια των σπουδών μου νιώθω την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου.

Ευχαριστώ όλους τους συναδέλφους φοιτητές του εργαστηρίου, καθώς το ευχάριστο κλίμα που υπήρχε βοήθησε στην επιτυχημένη ολοκλήρωση των εργασιών μας, καθώς επίσης και τους φίλους μου τόσο στα Χανιά όσο και στην Αθήνα και τέλος ευχαριστώ την οικογένεια μου για την ηθική και οικονομική τους υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια παρ'όλες τις δυσκολίες που προέκυψαν.

## 2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η λεηλασία της φύσης τα τελευταία διακόσια χρόνια υπήρξε αλόγιστη από την ανθρώπινη υπερδραστηριότητα και την σπατάλη των φυσικών πόρων, αλλά ευτυχώς πλέον ο άνθρωπος κάνει σοβαρές προσπάθειες για να βρει λύσεις στο πρόβλημα. Για αρκετά χρόνια υπήρχε η άποψη πως οι υπάρχοντες υδατικοί πόροι είναι άφθονοι και ότι η ποιότητα του πόσιμου νερού δεν κινδυνεύει ιδιαίτερα, κάτι που σήμερα έχει αλλάξει καθώς επιστήμονες και μηχανικοί σε όλον τον κόσμο συνειδητοποίησαν ότι οι υδατικοί πόροι πολύ εύκολα μπορούν να μολυνθούν από παθογόνους μικροοργανισμούς, οργανικά απόβλητα, ανόργανα χημικά, φυτικά θρεπτικά συστατικά, ραδιενεργά συστατικά ή ακόμα από θερμική ρύπανση. Τα παραπάνω συνέβαλαν στην σύλληψη της έννοιας της απολύμανσης.

Απολύμανση του νερού ορίζεται η απαλλαγή του σε μεγάλο ποσοστό από παθογόνους μικροοργανισμούς και πραγματοποιείται με τον περιορισμό της ανάπτυξης και της αναπαραγωγής των μικροοργανισμών ή και ενίοτε με τη θανάτωσή τους. Γενικά η απολύμανση δεν αποσκοπεί στην αποστείρωση, αυξάνει τον συντελεστή ασφάλειας για τη χρησιμοποίηση του νερού χωρίς να αναπληρώνει τα έργα υγειονομικής προστασίας και αποτελεί προληπτικό μόνο μέτρο προστασίας του πόσιμου νερού από κινδύνους μόλυνσεως. Ένα σύστημα απολύμανσης θα πρέπει να επιτυγχάνει τα πιο κάτω [4]:

- Αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών
- Ικανοποίηση των προδιαγραφών για τις επιτρεπόμενες υπολειμματικές συγκεντρώσεις των απολυμαντικών
- Ικανοποίηση των προδιαγραφών για τα παραπροϊόντα απολύμανσης (Disinfection by Products - DBPs)
- Διατήρηση της απαιτούμενης υπολειμματικής συγκέντρωσης απολυμαντικού στο δίκτυο διανομής

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι απολύμανσης υγρών αποβλήτων όπως η χλωρίωση, η οζονοποίηση, η απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία UV, τρόποι συνηθισμένοι και πετυχημένοι πλην όμως δαπανηροί και αντιοικολογικοί. Αυτό οδήγησε στην αναζήτηση νέων, φιλικών προς το περιβάλλον, τρόπων απολύμανσης όπως η καινοτόμος ιδέα της αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης, η οποία όμως είναι ακόμα σε στάδιο εξέλιξης.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η έμπρακτη απόδειξη περί συσχέτισης της ηλιακής ακτινοβολίας με τη θανάτωση γνωστών μικροοργανισμών παρουσία καταλύτη, όταν αυτοί βρίσκονται, ξεχωριστά ο καθένας, αρχικά μέσα σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου, ύστερα νερού βρύσης (πόσιμο νερό) και τέλος λύματος προερχόμενο από δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης βιολογικού καθαρισμού. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν έχοντας προκαθορίσει την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, τη συγκέντρωση των μικροοργανισμών, τη ποσότητα του καταλύτη και τον όγκο του τελικού διαλύματος. Οι μικροοργανισμοί που εξετάστηκαν είναι η *Pseudomonas Aeruginosa* και η *Klebsiella Pneumoniae*, ενώ ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ). Ο κύριος λόγος που επιλέχθηκαν αυτοί οι μικροοργανισμοί είναι γιατί και οι δύο αποτελούν συχνή αιτία λοιμώξεων στον άνθρωπο αλλά ευθύνονται επιπλέον και για ασθένειες στα ζώα και τα φυτά [8].

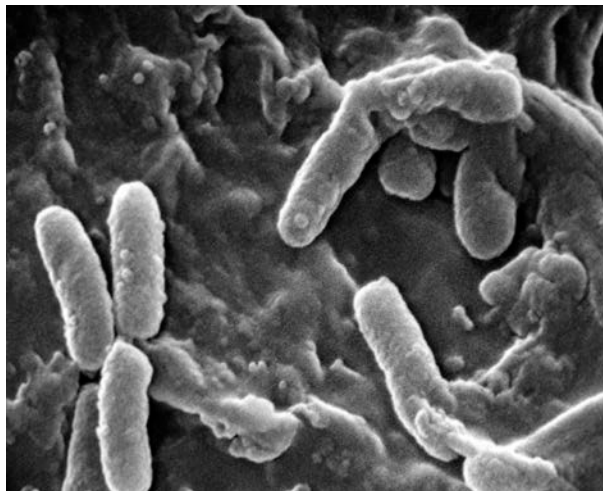
### 3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 *Pseudomonas aeruginosa*

Η ψευδομονάδα ανήκει στην οικογένεια βακτηρίων Pseudomonadaceae (Ps) μιας μεγάλης και πολύμορφης ομάδας που περιλαμβάνει τέσσερα γένη με εκατοντάδες είδη με κύριο χαρακτηριστικό τους το πολικό μαστίγιο [8]. Τα μεμονωμένα κύτταρα είναι ραβδόμορφα, συχνά κεκαμμένα με μέση διάμετρο 1μm και μήκος μερικών μικρόμετρων. Τα κύτταρα των περισσότερων ειδών απαντούν μεμονωμένα και δεν σχηματίζουν νήματα. Πολλά είναι κινητά, κινούμενα με ένα ή περισσότερα μαστίγια ενώ τα κύτταρα ορισμένων υδρόβιων ειδών είναι προσκολλημένα σε διάφορες επιφάνειες με μακρύ στέλεχος. Τα περισσότερα είδη της οικογένειας απαντούν στο έδαφος ή στο νερό. Το είδος που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική είναι η Αεριογόνος Ψευδομονάδα ή Πυοκυανικό Βακτήριο (*P. Aeruginosa*), πολύ συνήθης και διαδεδομένη, η οποία περιστασιακά προσβάλλει τον άνθρωπο προκαλώντας ανθεκτικές στα αντιβιοτικά λοιμώξεις και κυρίως στα άτομα με κατασταλμένο ανοσοποιητικό σύστημα. Εμπλέκεται επίσης σε μολύνσεις χειρουργικών τομών που έχουν παρατηρηθεί σε νοσοκομεία, καθώς και σε σοβαρά εγκαύματα, ενώ προκαλεί θανάσιμες μολύνσεις σε καρκινοπαθείς που ακολουθούν θεραπεία με ανοσοκατασταλτικά.



Επίσης η *P.Aeruginosa* αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους δείκτες μικροβιολογικής ποιότητας για νερά κολύμβησης [4]. Παρακάτω απεικονίζεται το βακτήριο της *P. Aeruginosa* από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

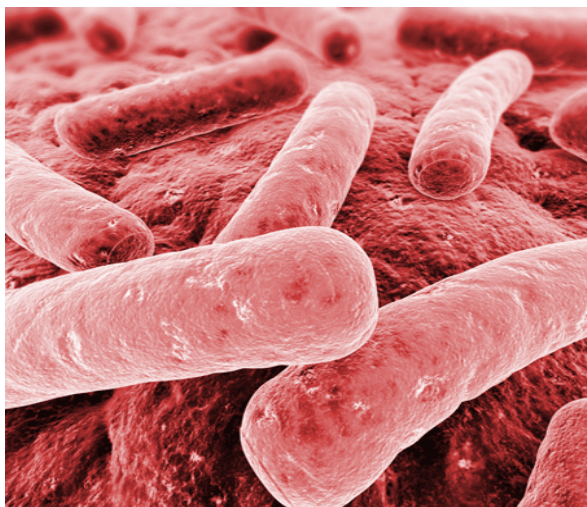


Εικόνα 1 (Το βακτήριο της *P.Aeruginosa* σε μεγέθυνση ) [40]

### 3.2 *Klebsiella pneumoniae*

Το άλλο είδος παθογόνου μικροοργανισμού που μελετάται είναι ένα είδος κλεψιέλλας, η κλεψιέλλα της πνευμονίας (*Klebsiella Pneumoniae*), το πιο σημαντικό μέλος του γένους *Klebsiella* των εντεροβακτηριοειδών [8]. Είναι ένα αναερόβιο μη κινητικό ραβδόμορφο βακτήριο το οποίο μπορεί να βρίσκεται στο νερό, στο έδαφος, στην φυσιολογική χλωρίδα του ανθρώπου, στο στόμα, στο δέρμα ή το έντερο. Παρόλα αυτά μπορεί να επιφέρει καταστροφικές αλλαγές σε ανθρώπινους πνεύμονες εάν αναρροφηθεί κατά την εισπνοή καθώς επίσης μπορεί να επηρεάσει το ήπαρ, το ουροποιητικό σύστημα και τους μαλακούς ιστούς. Το πλήρες γονιδίωμα προσδιορίστηκε μόλις το 2006 στο Πανεπιστήμιο Ουάσιγκτον στο Σεντ Λούις. Η *K. Pneumoniae* περιέχει ένα παχύ στρώμα κάψουλας γύρω από το κύτταρο γνωστό ως αντιγόνο K που την προστατεύει από την φαγοκυττάρωση, και αυτός είναι ο λόγος για την αυξημένη παθογένεια της [22]. Τα τελευταία χρόνια η *K. Pneumoniae* έχει γίνει μια σημαντική αιτία για ανθρώπινες λοιμώξεις οι οποίες είναι στο μεγαλύτερο ποσοστό ενδοσοκομειακές.

Παρακάτω απεικονίζεται το βακτήριο της *K. Pneumoniae* σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. (Εικόνα 2)



Εικόνα 2 ( Το βακτήριο της *K. Pneumoniae* σε μεγέθυνση )[23]

Η *K. Pneumoniae* όπως και η *P. Aeruginosa* που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, είναι βακτήρια που εξαιτίας της δομής τους είναι ανθεκτικά σε πολλές κατηγορίες αντιβιοτικών, πράγμα που περιορίζει την επιλογή της θεραπείας. Ταυτόχρονα η ύπαρξη τους σε αντικείμενα της καθημερινότητας του ανθρώπου τα καθιστά εξαιρετικά επικίνδυνα.

### 3.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

#### 3.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων «Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης» (ΠΟΜΑ) [5]. Με τον όρο αυτό εννοούνται εκείνες οι τεχνολογίες η αποτελεσματικότητα των οποίων στηρίζεται στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου (OH<sup>•</sup>), ιδιαίτερα δραστικών οξειδωτικών μέσων με δυναμικό οξείδωσης +2,8V. Σε αυτές εντάσσονται η Ομογενής Φωτοκαταλυτική

Οξειδωση (αντιδραστήριο Fenton και photo-Fenton) και η Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Οξειδωση (TiO<sub>2</sub>/UV-A) ή αλλιώς Ομογενής και Ετερογενής Φωτοκατάλυση. Η ραγδαία ανάπτυξη που παρουσιάζουν και οι δύο τα τελευταία χρόνια οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν πλήρως τις πλέον βλαβερές και μη-βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες καθώς και παθογόνους μικροοργανισμούς, αφετέρου δε στο γεγονός πως η απαραίτητη για την ενεργοποίηση του καταλύτη ακτινοβολία ανήκει στην περιοχή του ηλιακού φάσματος, καθιστώντας έτσι εφικτή την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) [35]. Γενικά, τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας αποδόμησης (Photocatalytic Degradation Process, PDP) είναι : [5]

- Η πλήρης αποδόμηση των οργανικών μορίων
- Η απουσία υπολειμματικών υλικών ( δευτερογενή απόβλητα) που απαιτούν κάποια μορφή διαχείρισης
- Το χαμηλό κόστος
- Η απαίτηση για σχετικά ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας

### **3.3.2 Η ΕΝΝΟΙΑ ΚΑΙ ΟΙ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ**

Ο ορισμός της φωτοκατάλυσης αποτελεί σημαντικό λόγο διαφωνίας μεταξύ των επιστημόνων που ασχολούνται με το θέμα, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μια απόλυτα κοινή πρόταση. Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη «φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης υπό την παρουσία ενός καταλύτη» [36].

Η φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών της θα μπορούσε να την ορίσει ως η διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως OH<sup>•</sup>) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (PCD).

Τα πειραματικά δεδομένα που υποστηρίζουν τη δράση των υδροξυλίων ως το κύριο μέσο οξειδωσης περιλαμβάνουν [34] :

1. Την ανάλυση με ESR (Electron Spin Resonance – ηλεκτρονική μικροσκοπία με ηλεκτρονιογραφία συντονισμού με ιδιοπεριστροφή) και προσδιορισμών των OH<sup>·</sup> ως των πλέον κοινών ριζών.
2. Την αναγκαιότητα επιφανειακής φωτοκαταλυτικής υδροξυλίωσης για την αποδόμηση οργανικών μορίων.
3. Τον σχηματισμό συγκεκριμένων ενδιάμεσων προϊόντων ως αποτέλεσμα υψηλών αντιδράσεων υδροξυλίωσης.

Η κύρια διαφορά ανάμεσα στην ομογενή και στην ετερογενή φωτοκατάλυση είναι ότι η δεύτερη γίνεται με την βοήθεια ενός φωτοκαταλύτη. Ο εκάστοτε καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης γιατί επεμβαίνει στον μηχανισμό της με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθεί μια νέα πορεία με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Εκεί ακριβώς εστιάζεται και η παρούσα διπλωματική εργασία κάνοντας χρήση του κατάλληλου καταλύτη μέσω της Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης με σκοπό την μείωση του μικροβιακού φορτίου των *Ps.aeruginosa* και *K. pneumoniae* μέσα σε διάφορες υδατικές μήτρες. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι το Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO<sub>2</sub>), για το οποίο γίνεται λόγος παρακάτω.

### 3.3.3 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης δεν είναι κάτι το εξαιρετικά πολύπλοκο. Είναι απλώς μια άλλη μορφή κατάλυσης όπως για παράδειγμα η ενζυμική και θερμική κατάλυση [33]. Για το λόγο αυτό και κάθε περιγραφή της φωτοκατάλυσης θα πρέπει να αντιστοιχεί στη γενικότερη θεώρηση του φαινομένου της κατάλυσης. Πριν όμως γίνει αναλυθεί περεταίρω το φαινόμενο της κατάλυσης είναι απαραίτητο να διευκρινιστούν κάποιους όρους απαραίτητους για την κατανόηση του αντικειμένου [36]:

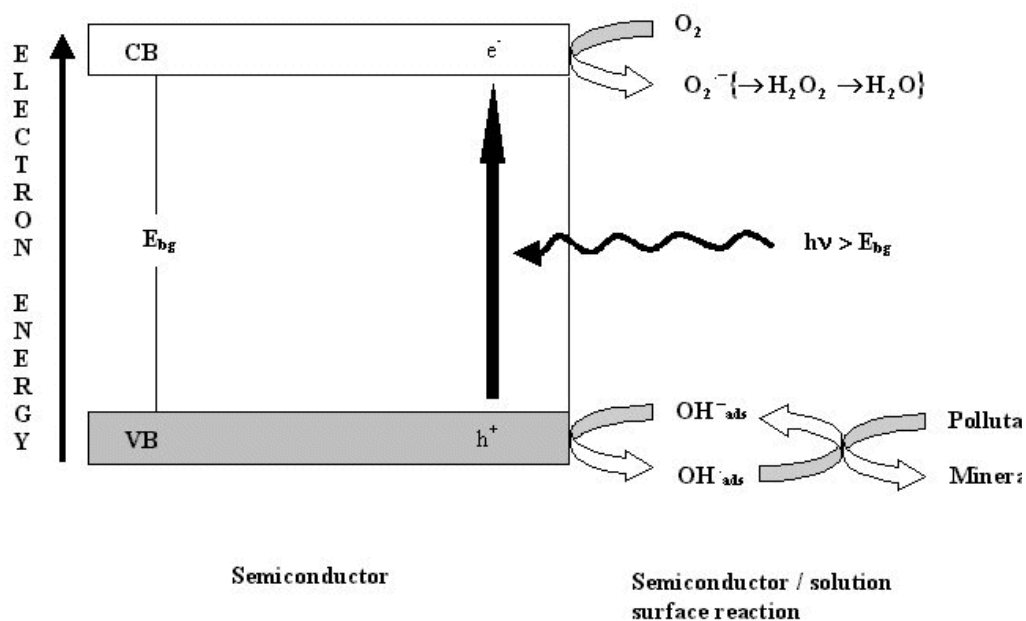
Conduction band (CB) – ζώνη αγωγιμότητας : Μια κενή ή μερικώς κατειλημμένη ομάδα πολλών παράλληλων ενεργειακά ηλεκτρονικών επιπέδων που αποτελεί αποτέλεσμα μιας συνάθροισης μεγάλου αριθμού γειτονικών ατόμων που σχηματίζουν ένα στερεό σύστημα μέσα στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα (ή σχεδόν ελεύθερα). Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τις ηλεκτρικές ιδιότητες ημιαγωγών και μονωτών.

Valence band (VB) – στοιβάδα σθένους: Η μεγαλύτερη ενεργειακή συνέχεια σε ένα ημιαγωγό (ή μονωτή) που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 Kelvin.

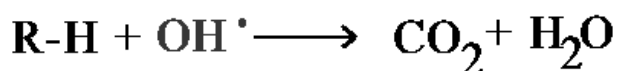
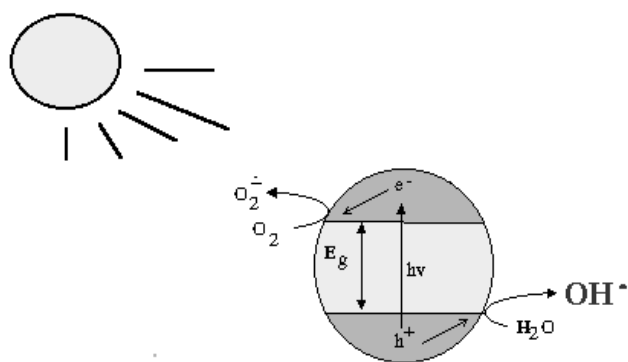
Band gap (BG): Το ενεργειακό κενό μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς.

Band gap energy ( $E_{bg}$ ): Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς.

Μια απλοποιημένη αλλά αρκετά επεξηγηματική αναπαράσταση της φωτοκατάλυσης παρουσιάζεται στις *Εικόνες 3 και 4*.



*Εικόνα 3 (Εικονική απεικόνιση του φαινομένου της φωτοκατάλυσης) [36]*



Εικόνα 4 ( Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης κόνεως με μικροηλεκτρο -  
χημικό στοιχείο υπό την επίδραση του φωτός) [35]

Σύμφωνα με την Εικόνα 3, η πρόπτωση πάνω σε ένα φωτοκαταλύτη που τις περισσότερες φορές είναι ένα ημιαγωγός (π.χ.  $\text{TiO}_2$ ) ακτινοβολίας είτε από μια μονάδα UV ή από τον ήλιο έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του. Η ενεργοποίηση αυτή είναι δυνατή μόνο στην περίπτωση που η προσπίπτουσα ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης ή ενέργεια κενής ζώνης ( $E_{bg}$  : Band Gap Energy). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη valence band στην conduction band. Η μεταφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός θετικά φορτισμένου κενού (hole,  $h^+$ ) στην επιφάνεια του καταλύτη, κοντά στην VB. Αυτά τα φωτο- ενεργοποιημένα κενά έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση του νερού και το σχηματισμό ριζών υδροξυλίων. Τα τελευταία στη συνέχεια αντιδρούν με τους μολυντές και τους διασπούν σε απλούστερα συστατικά. Από την άλλη τα ηλεκτρόνια στη CB αντιδρούν με το οξυγόνο δίνοντας είτε  $\text{H}_2\text{O}_2$  ή  $\text{H}_2\text{O}$ . Οι παράλληλες αυτές αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αναγέννηση του φωτοκαταλύτη, απαραίτητη προϋπόθεση για να χαρακτηριστεί το φαινόμενο ως καταλυτικό. Μάλιστα σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει από επιστήμονες έχει αποδειχθεί ότι, υδροξυλικές ρίζες παράγονται όχι μόνο από τα κενά  $h^+$  αλλά και από  $\text{H}_2\text{O}_2$  και από ρίζες  $\text{O}_2$ . Επίσης έχει αποδειχτεί ότι μικρό ποσοστό του παραγόμενου  $\text{H}_2\text{O}_2$  μπορεί και να φωτοδιασπαστεί παράγοντας ρίζες υδροξυλίων που φυσικά έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος (αυτοκατάλυση) [35][36].

Συνοψίζοντας, η Ετερογενής Φωτοκατάλυση στηρίζεται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το φωτισμό ημιαγώγιμων υλικών ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , κ.α.) με ακτινοβολία μεγαλύτερη του

ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ( $h\nu > E_g$ ). Η φωτοενεργοποίηση των καταλυτών αυτών προκαλεί το διαχωρισμό ηλεκτρονίων και οπών ( $e^-/h^+$ ), τα οποία δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντιστοιχώς, ικανά να ξεκινήσουν μία σειρά χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων οι οποίες οδηγούν στο ζητούμενο που είναι η απολύμανση. Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται είτε κοντά στα τοιχώματα, είτε στην επιφάνεια των υδάτινων μήτρων μέσα στα πειραματικά δοχεία, στα σημεία δηλαδή που εκτίθενται περισσότερο στην ηλιακή ακτινοβολία. Για αυτόν τον λόγο γίνεται χρήση αναδευτήρων και διάφανων πειραματικών δοχείων σε όλα τα πειράματα. Οι εν λόγω αντιδράσεις παρουσιάζονται παρακάτω [6]:



### 3.4 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά την διαδικασία αυτή. Αυτοί οι υπό συνθήκη αγωγοί ονομάζονται ημιαγωγοί. Πρόκειται για μια κατηγορία μετάλλων στα οποία υπάρχουν μεν ελεύθερα ηλεκτρόνια, ο αριθμός όμως αυτών είναι μικρός. Κύριο χαρακτηριστικό των ημιαγωγών είναι ότι η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα μεταβάλλεται έντονα με την θερμοκρασία και μάλιστα, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου στους ημιαγωγούς δεν είναι σταθερός, αλλά αυξάνεται με την θερμοκρασία με αποτέλεσμα την αντίστοιχη αύξηση της αγωγιμότητας. Οι ημιαγωγοί ανάλογα με το αίτιο της παραγωγής των ελεύθερων ηλεκτρονίων διακρίνονται σε α) αυτοτελής ημιαγωγούς και β) ημιαγωγούς προσμίξεως.

Αυτοτελής ημιαγωγοί καλούνται οι ημιαγωγοί εκείνοι στους οποίους τα ελεύθερα ηλεκτρόνια προέρχονται από την θερμική κίνηση των ατόμων του πλέγματος. Ενώ ημιαγωγοί προσμίξεως καλούνται οι ημιαγωγοί εκείνοι των οποίων η αγωγιμότητα οφείλεται στην παρουσία ξένων ατόμων εντός του πλέγματος. Στους τελευταίους ανήκουν και οι φωτοκαλύτες [34].

Γενικά ένας καλός φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι [35][5] :

- Φωτοενεργός
- Ικανός να αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- Βιολογικά και χημικά αδρανής
- Φωτοσταθερός
- Μη τοξικός
- Χαμηλού κόστους

Η επιλογή του Διοξειδίου του Τιτανίου  $TiO_2$  (Degussa) ως φωτοκαταλύτη στην παρούσα εργασία κάθε άλλο παρά τυχαία ήταν. Πρόκειται για τον πιο δραστικό καταλύτη όσον αφορά την Ετερογενή Φωτοκατάλυση καθώς επιταχύνει σημαντικά την διαδικασία. Βρίσκεται σε μορφή άσπρης σκόνης, είναι χημικά αδρανές και φιλικό προς το περιβάλλον. Γενικά το Διοξειδίου του Τιτανίου (*Εικόνα 4*) είναι ένα νάνο-υλικό που χρησιμοποιείται σε ποικίλα αντικείμενα, όπως γραμμές σε γήπεδα τένις, λευκαντική ουσία σε οδοντόκρεμες, πλαστικά, αντηλιακά, ακόμα και σε γάλα με χαμηλά λιπαρά. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί επίσης για την αποθήκευση ανανεώσιμης ενέργειας, σύμφωνα με ερευνητές του Εθνικού Πανεπιστημίου της Αυστραλίας.



*Εικόνα 5 (Διοξειδίου του Τιτανίου ) [40]*



## 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όπως αναφέρεται και στην εισαγωγή, ήταν η μελέτη του φαινομένου της ετερογενούς φωτοκατάλυσης ως μέσο απολύμανσης υγρών λυμάτων. Ελέγχθηκε η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στην μεταβολή του μικροβιακού φορτίου εναιωρημάτων αεριογόνου ψευδομονάδας (*Pseudomonas Aeruginosa*) και κλεψιέλλας της πνευμονίας (*Klebsiella Pneumoniae*) απουσία και παρουσία Διοξειδίου του Τιτανίου  $TiO_2$ , που λειτουργεί ως καταλύτης. Το μικροβιακό φορτίο των εναιωρημάτων μετρήθηκε μέσω του αριθμού των μικροβιακών αποικιών σε στερεές καλλιέργειες δειγμάτων μικρού όγκου που ελήφθησαν από τα εναιωρήματα σε χρόνο 0 έως και 90 min από την έναρξη της διαδικασίας της φωτοκατάλυσης.

### 4.2 ΥΛΙΚΟ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Εξετάστηκαν μικροβιακά εναιωρημάτα σε:

1. Διάλυμα NaCl 0.9%
2. Κοινό πόσιμο νερό (νερό βρύσης)
3. Απόβλητο προερχόμενο από δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης βιολογικού καθαρισμού.

#### Παρασκευή εναιωρημάτων

Οι μικροοργανισμοί για την παρασκευή των υπό εξέταση εναιωρημάτων αεριογόνου ψευδομονάδας (*Pseudomonas Aeruginosa*) και κλεψιέλλας της πνευμονίας (*Klebsiella Pneumoniae*) προέρχονταν από πρότυπα στελέχη, συντηρημένα σε θερμοκρασία  $-20^{\circ}C$  τα οποία σε καλλιεργήθηκαν σε Nutrient Agar και ανακαλλιεργήθηκαν μέχρι την ανάπτυξη ικανοποιητικού πλήθους αποικιών από τον κάθε μικροοργανισμό. Από τις αποικίες αυτές, με

τη βοήθεια κρίκου εμβολιασμού, επιμολύνονταν περίπου 50 mL διαλύματος NaCl 0,9% μέχρι η οπτική πυκνότητα να φθάσει στην τιμή 0,13 OD σε μήκος κύματος 600nm που αντιστοιχεί σε μικροβιακό φορτίο  $10^8$  cfu/mL. Από αυτό το αρχικό εναιώρημα και μετά από διαδοχικές αραιώσεις 1/10 παρασκευάζονταν τα υπό εξέταση εναιωρήματα συνολικού όγκου 200 mL με αρχικό μικροβιακό φορτίο  $10^3$  cfu/mL ή  $10^6$  cfu/mL (εξαρτάται από το κάθε πείραμα). Εκτός από τα πρώτα πειράματα (5.2.1) στα οποία έγινε έλεγχος του μικροβιακού φορτίου (υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας και υπό σκιά) απουσία καταλύτη, σε όλα τα υπόλοιπα πειράματα ο καταλύτης  $TiO_2$  που βρίσκεται υπό τη μορφή λευκής σκόνης ζυγίζονταν σε ζυγό ακριβείας και προσθέτονταν στο εναιώρημα. Το μίγμα που προέκυπτε αναδευόταν υπό σκιά (κάλυψη δοχείου με αλουμινόχαρτο) για 30 λεπτά ώστε να ενσωματωθεί ο καταλύτης με τους μικροοργανισμούς (Εικόνα 7).

#### Μέτρηση μικροβιακού φορτίου των εναιωρημάτων

Τα εναιωρήματα εκτός από αυτά των πειραμάτων που αντιστοιχούν στους πίνακες 1Α και 2Α πραγματοποιήθηκαν όλα υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας. Με την επιδίωξη της επίδρασης της μέγιστης ηλιακής ακτινοβολίας, όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν ημέρες με πλήρη ηλιοφάνεια μεταξύ 12:00μ.μ. έως 13:30μ.μ. στην ταράτσα του κτιρίου Κ2 Μηχανικών Περιβάλλοντος, πάνω από το εργαστήριο Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας (Εικόνες 7 & 8).

Τα υπό εξέταση εναιωρήματα εκτέθηκαν στον ήλιο υπό συνεχή ανάδευση για 90min (Εικόνα 7). Κατά την έναρξη (χρόνος 0) και κατά τις χρονικές στιγμές 5, 10, 20, 30, 60 και 90 min έγινε λήψη 1 mL. Για τη μέτρηση του μικροβιακού φορτίου των εναιωρημάτων τις ανωτέρω χρονικές στιγμές επιστρώθηκαν, άμεσα, 300mL από τα δείγματα αυτά, σε Nutrient Agar και ακολούθησε επώαση στους  $37^\circ C$  για 18 έως και 24ώρες (Εικόνα 5). Ο αριθμός των αποικιών μετρήθηκε στη συνέχεια με τον αυτόματο καταμετρητή αποικιών Stuart.

Από πείραμα που είχε προηγηθεί διαπιστώθηκε ότι στα εναιωρήματα με αρχικό μικροβιακό φορτίο  $10^6$  cfu/mL, εξ αιτίας του μεγάλου αριθμού των αποικιών δεν ήταν δυνατή η μέτρηση τους για τους χρόνους 0, 5 και 10min. Για τον λόγο αυτό παράλληλα με την επίστρωση των 300μL από το αρχικό εναιώρημα επιστρώθηκαν σε καλλιέργειες και αραιώσεις 1/10, 1/100 και 1/1000 (Πίνακες 5, 6, 7, 8, 9 και 10). Για τον ίδιο λόγο στην περίπτωση των εναιωρημάτων σε λύμα έγιναν αραιώσεις 1/10, 1/100 και 1/1000 για όλους τους χρόνους δειγματοληψίας (Πίνακες 11 και 12).

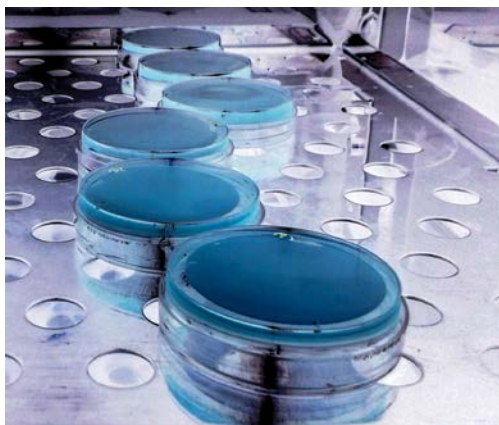
Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας είχαν αποστειρωθεί σε αυτόκαυστο.

Για την παρασκευή των διαλυμάτων, εναιωρημάτων και καλλιεργιών χρησιμοποιήθηκαν:

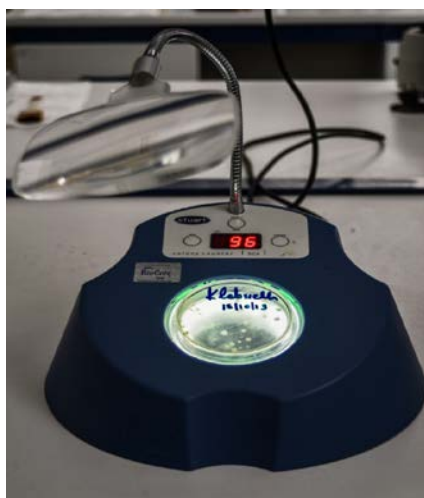
1. Κρυσταλικό NaCl (SDS VOTRE PARTENAIRE CHIMIE, lot: Q8F104088II και πυκνότητας  $d = 2,16 \text{ g/cm}^3$ ).
2. Nutrient Agar (Lab M. Limited, Batch Number 124203/282).
3. Διοξείδιο του τιτανίου  $\text{TiO}_2$

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

1. Ζυγός ακριβείας
2. Η οπτική πυκνότητα μετράται στο φωτόμετρο
3. Αυτόματος καταμετρητής αποικιών Stuart
4. Αυτόκαυστο



*Εικόνα 6 (Τρυβλία κατά την επώαση)*



*Εικόνα 7 (Καταμετρητής αποικιών Stuart )*



*Εικόνα 8 (Ανάδευση του εναιωρίματος για μισή ώρα πριν από κάθε πείραμα που γίνεται χρήση καταλύτη)*



*Εικόνα 9 (Πείραμα με ψευδομονάδα σε εξέλιξη)*



*Εικόνα 10 (Γενική εικόνα του χώρου εκπόνησης των πειραμάτων στον ήλιο)*



*Εικόνα 11 (Επίστρωση των τρυβλίων με θρεπτικό υλικό )*

## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

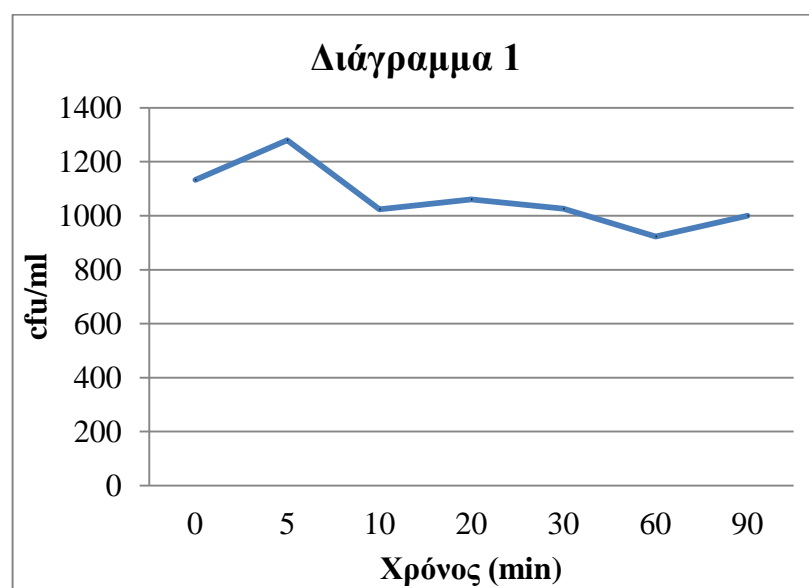
### 5.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΕ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΑ

#### *P. aeruginosa* & *K. Pneumonia*

- Παρακάτω παρουσιάζονται σε πίνακες και διαγράμματα τα αποτελέσματα των πειραμάτων για τους δύο μικροοργανισμούς με τελική συγκέντρωση  $10^3$  cfu/mL μέσα σε υδάτινη μήτρα χλωριούχου νατρίου μόνο υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ο αριθμός του κάθε πίνακα αντιστοιχεί και στο αντίστοιχο πείραμα. Τα πειράματα 1-A και 2-A έγιναν στην σκιά.

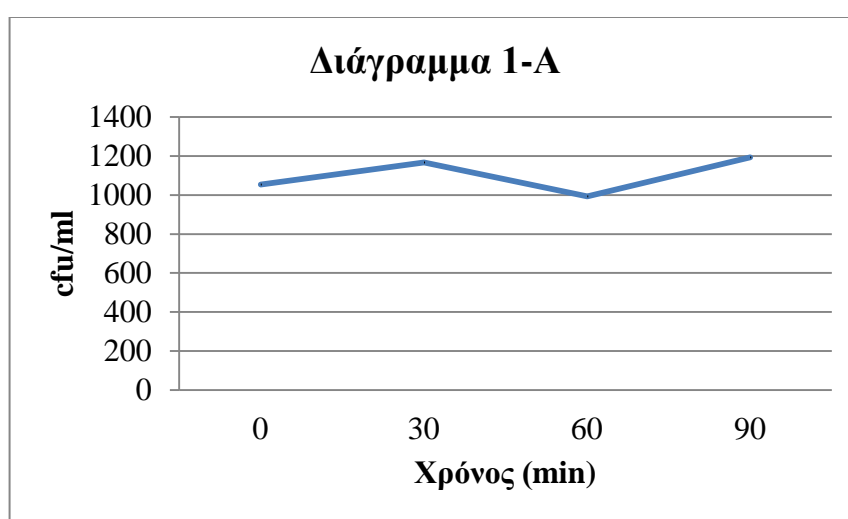
**Πίνακας 1.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL χλωριούχου νατρίου NaCl 0,9% περιεκτικότητας  $10^3$ cfu/mL *P.aeruginosa* υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	1133
5'	1280
10'	1023
20'	1060
30'	1026
60'	923
90'	1000



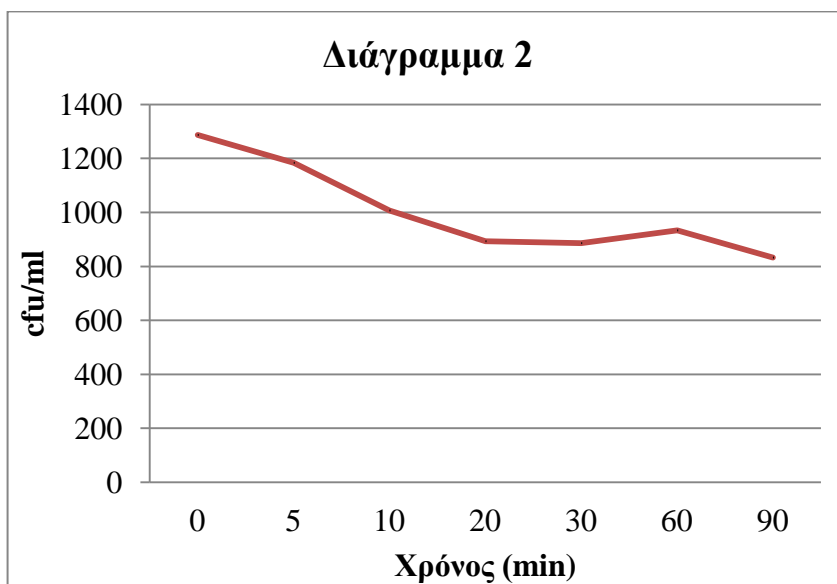
**Πίνακας 1-Α.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL χλωριούχου νατρίου NaCl 0,9% περιεκτικότητας  $10^3$ cfu/mL *P. aeruginosa* στην σκιά.

Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	1053
30'	1166
60'	993
90'	1193



**Πίνακας 2.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL χλωριούχου νατρίου NaCl 0,9% περιεκτικότητας  $10^3$ cfu/mL *K. pneumoniae* υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

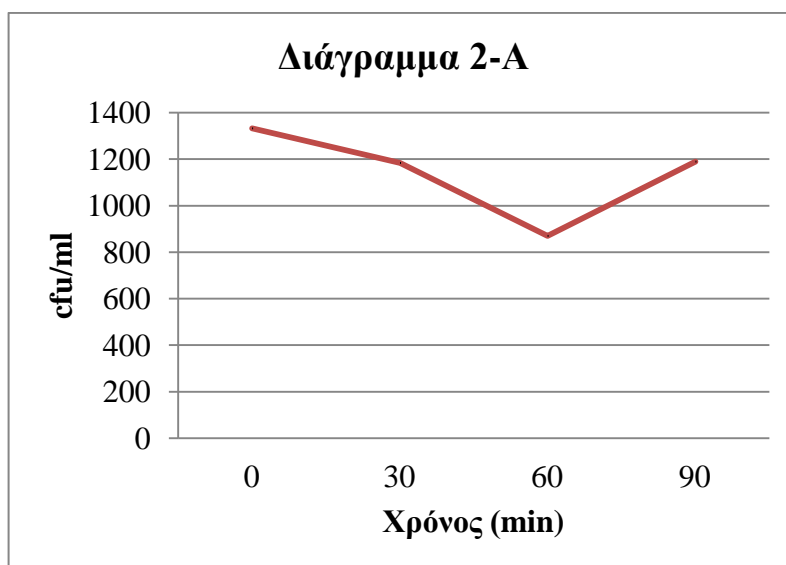
Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	1287
5'	1183
10'	1007
20'	893
30'	887
60'	933
90'	833



**Πίνακας 2-Α.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL χλωριούχου νατρίου NaCl 0,9% περιεκτικότητας  $10^3$  cfu/mL *K. pneumoniae* στην σκιά.

Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	1333
30'	1183
60'	870
90'	1190





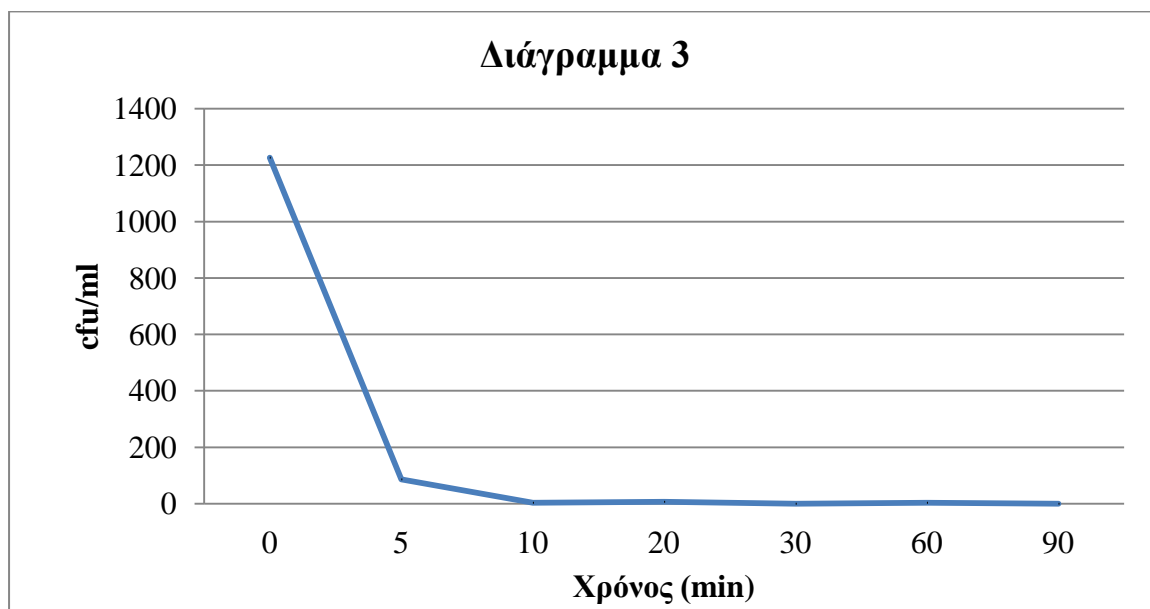
## 5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΕ ΕΝΑΙΩΡΗΜΑΤΑ *P. aeruginosa* & *K. pneumoniae* ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗ

### 5.2.1 ΧΡΗΣΗ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΩΣ ΥΔΑΤΙΚΗ ΜΗΤΡΑ

- Στους Πίνακες 3 & 4 και στα αντίστοιχα διαγράμματά τους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πειραμάτων τα οποία έγιναν υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και περιείχαν τους μικροοργανισμούς σε συγκεντρώσεις  $10^3$  cfu/mL μαζί με τον φωτοκαταλύτη μέσα σε χλωριούχο νάτριο.

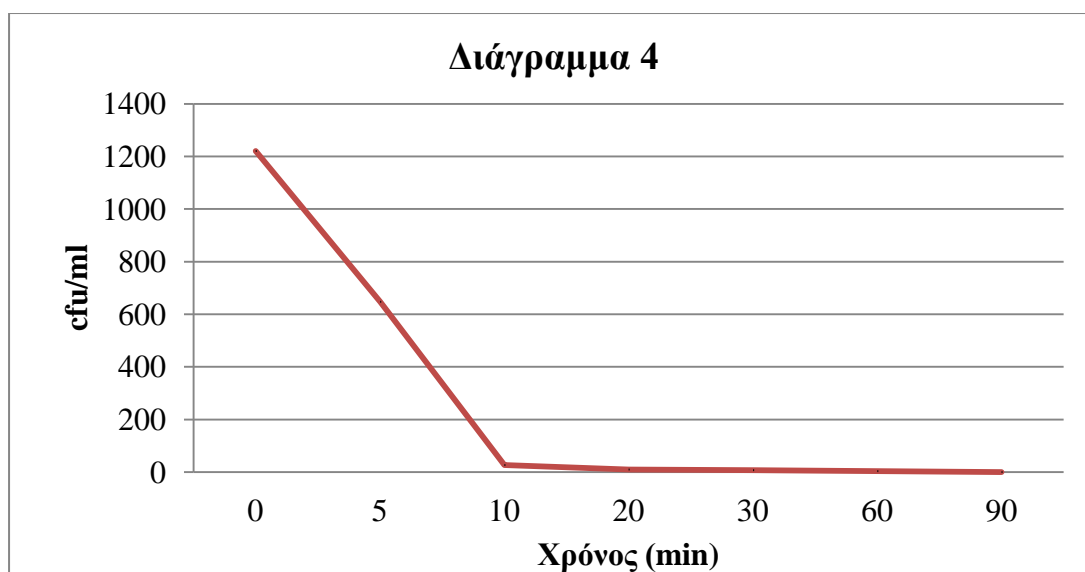
**Πίνακας 3.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL γλωριούχου νατρίου NaCl 0,9% περιεκτικότητας  $10^3$ cfu/mL *P.aeruginosa* παρουσία 0,1g καταλύτη  $TiO_2$  υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	1227
5'	87
10'	4
20'	6
30'	0
60'	3
90'	0



**Πίνακας 4.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL γλωριούχου νατρίου NaCl 0,9% περιεκτικότητας  $10^3$ cfu/mL *K. pneumoniae* παρουσία 0,1g καταλύτη  $TiO_2$  υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

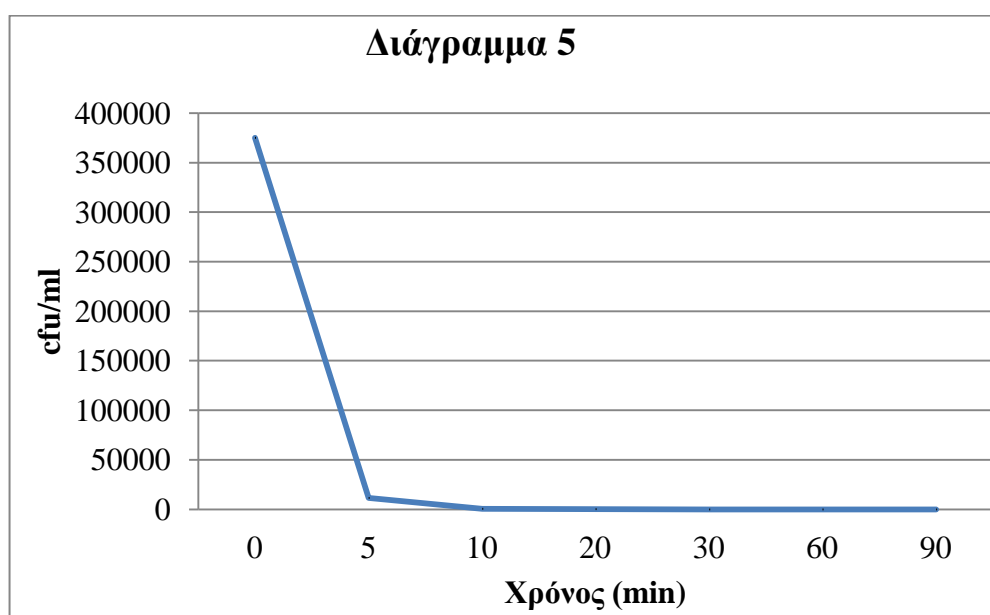
Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	1220
5'	647
10'	27
20'	10
30'	7
60'	3
90'	0



- Στους Πίνακες 5 & 6 και στα αντίστοιχα διαγράμματα αυτών παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων τα οποία έγιναν υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και περιείχαν τους μικροοργανισμούς σε συγκεντρώσεις  $10^6$  cfu/mL μαζί με τον φωτοκαταλύτη μέσα σε χλωριούχο νάτριο.

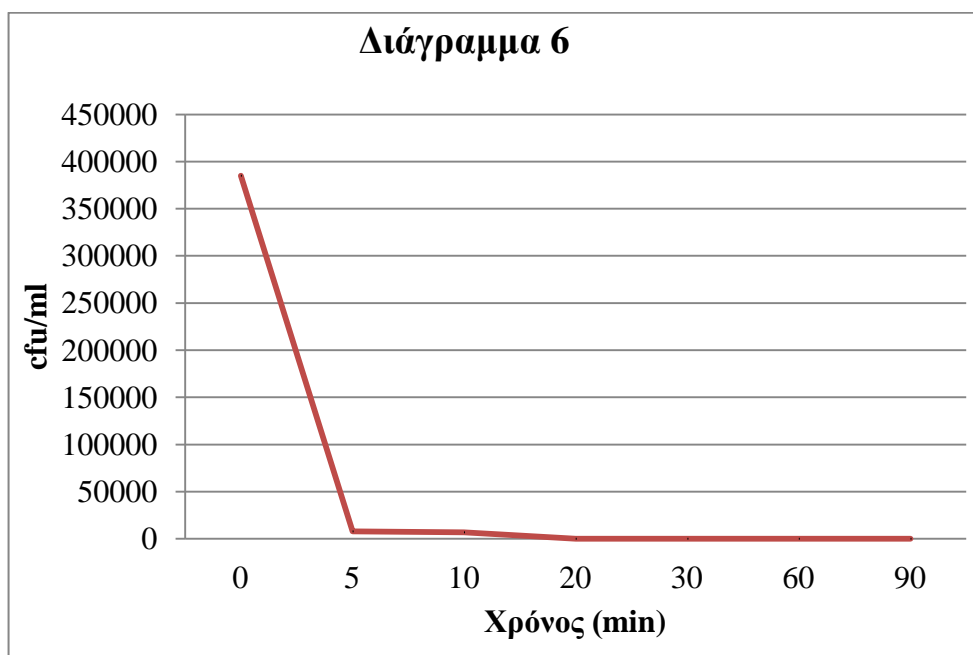
**Πίνακας 5.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL χλωριούχου νατρίου NaCl 0,9% περιεκτικότητας  $10^6$ cfu/mL *P.aeruginosa* παρουσία 0,1g καταλύτη  $TiO_2$  υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	375.000
5'	11.450
10'	617
20'	27
30'	3
60'	0
90'	3



**Πίνακας 6.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL γλωριούχου νατρίου NaCl 0,9% περιεκτικότητας  $10^6$ cfu/mL *K. pneumoniae* παρουσία 0,1g καταλύτη  $TiO_2$  υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

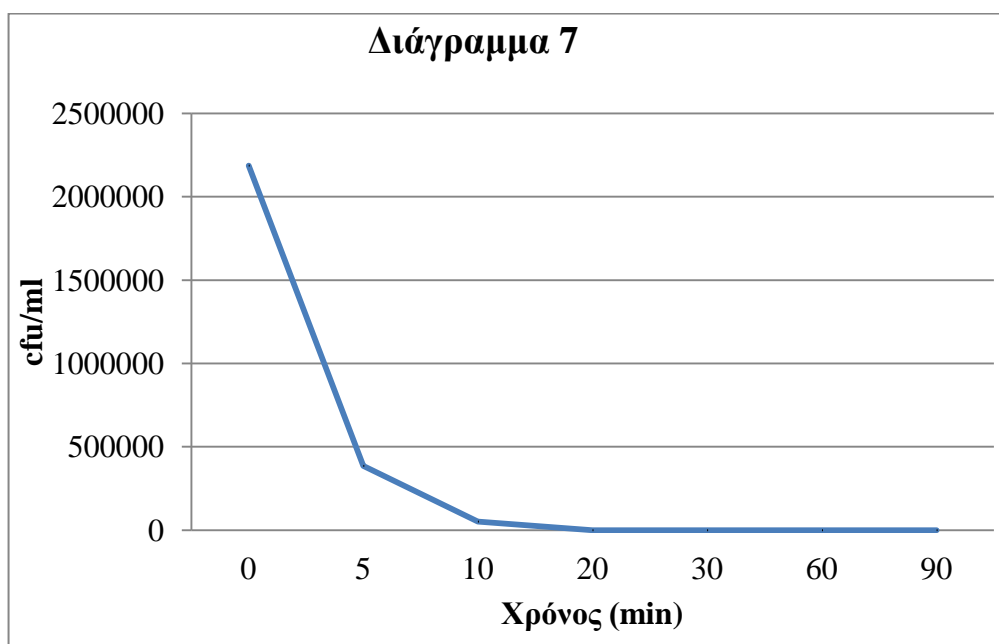
Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	385.000
5'	7.948
10'	6.816
20'	43
30'	33
60'	20
90'	0



- Στους Πίνακες 7 και 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων τα οποία έγιναν υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και περιείχαν τους μικροοργανισμούς σε συγκεντρώσεις  $10^6$  cfu/mL μαζί με μισή ποσότητα φωτοκαταλύτη, σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα, μέσα σε γλωριούχο νάτριο.

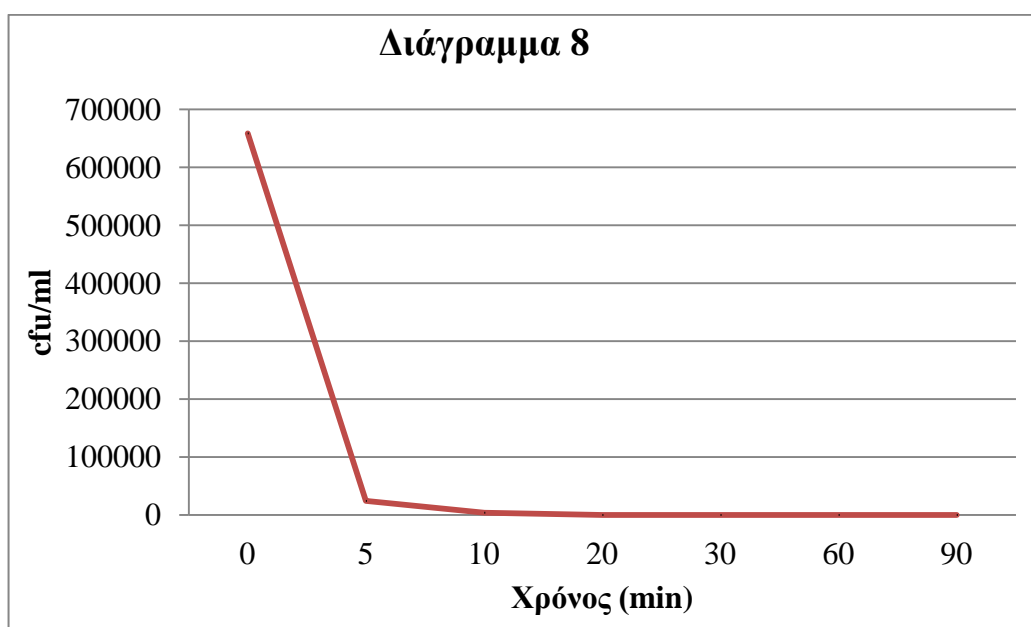
**Πίνακας 7.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL γλωριούχου νατρίου NaCl 0,9% περιεκτικότητας  $10^6$ cfu/mL *P.aeruginosa* παρουσία 0,05g καταλύτη  $TiO_2$  υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	2.186.667
5'	385.444
10'	51.696
20'	70
30'	23
60'	3
90'	6



**Πίνακας 8.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL γλωριούχου νατρίου NaCl 0,9% περιεκτικότητας  $10^6$ cfu/mL *K. pneumoniae* παρουσία 0,05g καταλύτη  $TiO_2$  υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	658.333
5'	24.188
10'	3.750
20'	3
30'	0
60'	0
90'	0



## 5.2.2 ΧΡΗΣΗ ΝΕΡΟΥ ΒΡΥΣΗΣ ΩΣ ΥΔΑΤΙΚΗ ΜΗΤΡΑ

- Στους Πίνακες 9 και 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων 9 και 10 τα οποία έγιναν υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και περιείχαν τους μικροοργανισμούς σε συγκεντρώσεις  $10^6$  cfu/mL μαζί με τον καταλύτη μέσα σε νερό βρύσης.

**Πίνακας 9.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL νερού βρύσης περιεκτικότητας  $10^6$ cfu/mL *P.aeruginosa* παρουσία 0,1g καταλύτη  $TiO_2$  υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

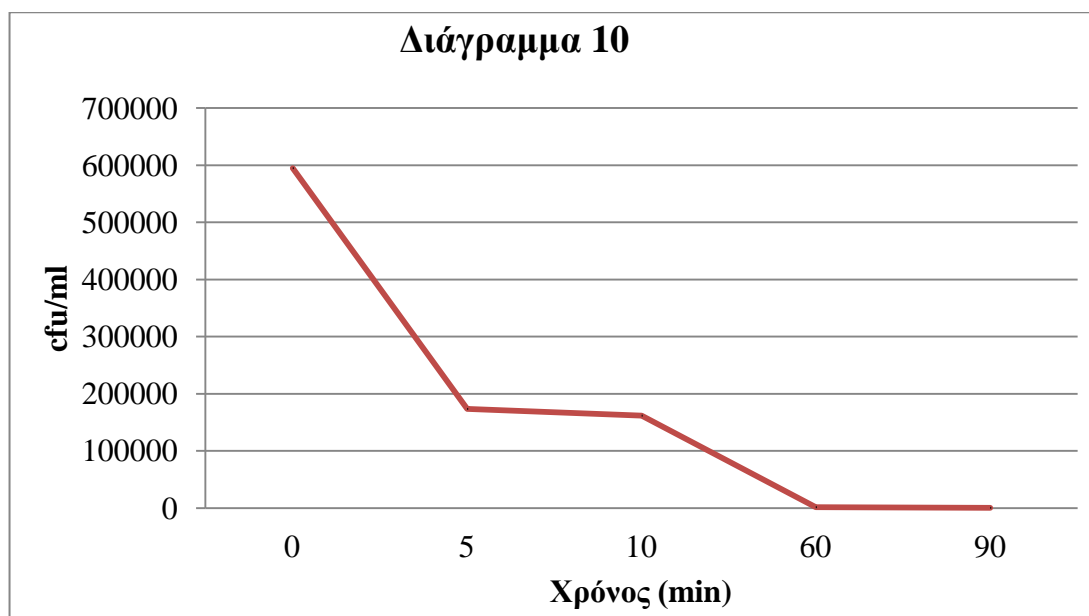
Χρόνος Δειγματοληψίας	Τρυβλίο Ps	Αρ. Αποικιών (300 $\mu$ L)
0'	πυκνό	*TMTC
	αραίωση 1/10	*TMTC
	αραίωση 1/100	*TMTC
	αραίωση 1/1000	*TMTC
5'	πυκνό	*TMTC
	αραίωση 1/10	*TMTC
	αραίωση 1/100	*TMTC
	αραίωση 1/1000	*TMTC
10'	πυκνό	*TMTC
	αραίωση 1/10	*TMTC
	αραίωση 1/100	*TMTC
	αραίωση 1/1000	*TMTC
20'	πυκνό	*TMTC
30'	πυκνό	*TMTC
60'	πυκνό	154
90'	πυκνό	79

\*TMTC = Πάρα πολλές για να μετρηθούν (Too Much To Count)



**Πίνακας 10.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL νερού βρύσης περιεκτικότητας  $10^6$ cfu/mL *K. pneumoniae* παρουσία 0,1g καταλύτη  $TiO_2$  υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	595.000
5'	173.667
10'	161.667
20'	-
30'	-
60'	1.640
90'	120



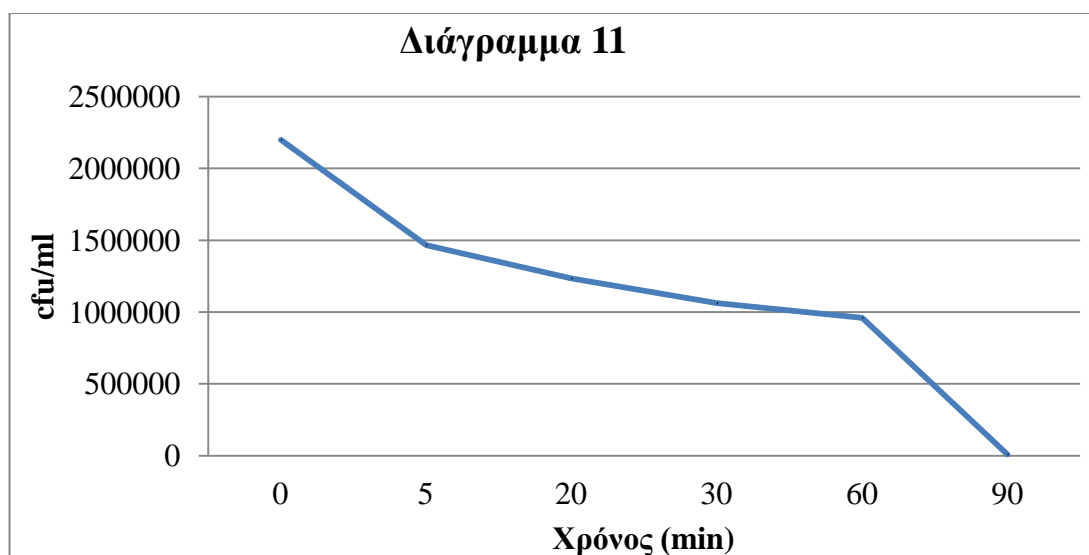
\*Οι μετρήσεις για τους χρόνους 20' και 30' ήταν πολύ υψηλές. Αποδόθηκαν σε πειραματικό σφάλμα και θεωρήθηκε άτοπο να συμπεριφερθούν στα αποτελέσματα.

### 5.2.3 ΧΡΗΣΗ ΛΥΜΑΤΟΣ ΑΠΟ Β'ΒΑΘΜΙΑ ΔΕΞ.ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ ΩΣ ΥΔΑΤΙΚΗ ΜΗΤΡΑ

- Στους Πίνακες 11 και 12 που ακολουθούν παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων 11 και 12 τα οποία έγιναν υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και περιείχαν τους μικροοργανισμούς σε συγκεντρώσεις  $10^6$  cfu/mL μαζί με τον φωτοκαταλύτη μέσα σε λύμα από την δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης του ΚΕΛ Χανίων.

**Πίνακας 11.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL λύματος περιεκτικότητας  $10^6$ cfu/mL *P. aeruginosa* παρουσία 0,1g καταλύτη  $TiO_2$  υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

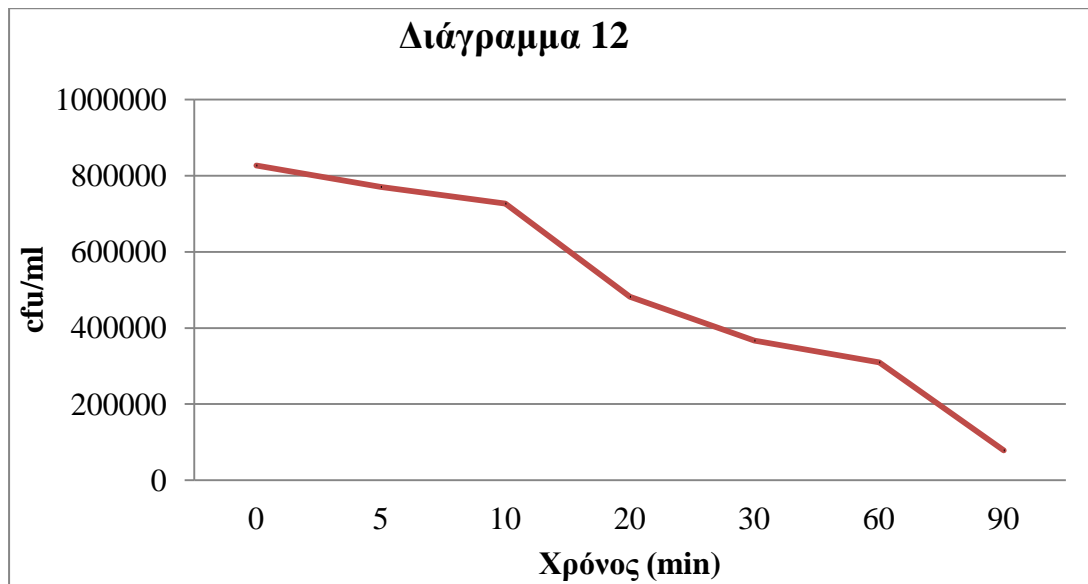
Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	2.200.000
5'	1.466.667
10'	-
20'	1.233.333
30'	1.063.333
60'	960.000
90'	8.500



\*Η μέτρηση για τον χρόνο 10' ήταν αδικαιολόγητα πολύ υψηλή. Αποδόθηκε σε πειραματικό σφάλμα και θεωρήθηκε άτοπο να συμπεριφερθεί στα αποτελέσματα.

**Πίνακας 12.** Μεταβολή μικροβιακού φορτίου 200mL λύματος περιεκτικότητας  $10^6$ cfu/mL *K. pneumoniae* παρουσία 0,1g καταλύτη  $TiO_2$  υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας.

Χρόνος Δειγματοληψίας	cfu/mL
0'	826.667
5'	770.000
10'	726.667
20'	482.000
30'	366.667
60'	310.000
90'	78.333



**Πίνακας 13.** Στον πίνακα που ακολουθεί περιλαμβάνονται οι ημερομηνίες όλων των προαναφερθέντων πειραμάτων καθώς και η μέση τοπική ηλιακή ακτινοβολία για τον χρόνο εκπόνησης αυτών. Κάθε πείραμα είχε σταθερή ώρα έναρξης 12:00μ.μ. και λήξης 13:30μ.μ.

<b>ΠΕΙΡΑΜΑ</b>	<b>ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ</b>	<b>ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ (Watt/m<sup>2</sup>)</b>
1	15/7/2013	824
2	16/7/2013	856
3	2/10/2013	720
4	8/10/2013	647
5	11/10/2013	429
6	16/10/2013	510
7	5/11/2013	496
8	18/10/2013	506
9	4/11/2013	272
10	22/10/2013	633
11	5/11/2013	517
12	8/11/2013	316

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ / ΣΥΝΟΨΗ

### 6.1. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύονται με την σειρά οι πίνακες και τα διαγράμματα όλων των πειραμάτων που διεξήχθησαν όπως αυτά παρατίθενται παραπάνω. Ακολουθούν 6 παράγραφοι όσες και οι σειρές των πειραμάτων.

❖ Η πρώτη σειρά πειραμάτων (Κεφ. 5.1) περιλαμβάνει τους δύο εξεταζόμενους μικροοργανισμούς *P.aeruginosa* και *K. pneumoniae* σε συγκέντρωση  $10^3$  cfu/mL σε υδάτινη μήτρα χλωριούχου νατρίου μόνο υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Παρόλο την χαμηλή συγκέντρωση των μικροοργανισμών και την υψηλή ηλιακή ακτινοβολία όπως φαίνεται και στον Πίνακα 13. δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιοσημείωτη μείωση των αποικιών μέσα στον προκαθορισμένο χρόνο διεξαγωγής των πειραμάτων, όπως διακρίνεται στους πίνακες των αποτελεσμάτων. Εκείνο που αξίζει παρατήρησης είναι ότι ο αριθμός των αποικιών της *K. pneumoniae* όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2 εμφανίζει μια ελαφριά μείωση στα πρώτα λεπτά. Καθότι όμως αυτό συμβαίνει και στο Πείραμα 2-A το οποίο γίνεται στην σκιά δεν λαμβάνεται σοβαρά υπόψη. Αυτό είναι μόνο η απαρχή για την έκβαση του τελικού συμπεράσματος, όπως θα προκύψει από την ανάλυση όλων των αποτελεσμάτων των πειραμάτων, ότι θα πρέπει να συνυπολογίζονται τα όρια του πειραματικού σφάλματος λόγω της ιδιαίτερης ευαισθησίας που παρουσιάζουν οι υπό εξέταση μικροοργανισμοί και ότι θα πρέπει να δίνεται βάση στο τελικό αποτέλεσμα.

Εξαιτίας του ότι σε αυτήν την πρώτη σειρά πειραμάτων δεν υπάρχει φωτοκαταλύτης, οι Πίνακες 1, 1-A, 2, 2-A και τα διαγράμματά τους αποτελούν μέτρο σύγκρισης για τους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν.

❖ Στην συνέχεια και όλη η ανάλυση των αποτελεσμάτων που ακολουθεί αφορά πειράματα τα οποία περιέχουν τον καταλύτη Διοξείδιο του τιτανίου  $TiO_2$ . Αρχικά έγινε μια προσπάθεια καταμέτρησης αποικιών που θα έδιναν οι δύο μικροοργανισμοί σε συγκέντρωση  $10^3$  cfu/mL μέσα σε 200 mL χλωριούχου νατρίου με την προσθήκη 0,1 g  $TiO_2$ . Στα δείγματα των τελευταίων χρόνων δεν υπήρχαν καθόλου αποικίες, με την πτώση του μικροβιακού φορτίου να είναι εμφανή στα Διαγράμματα 3 & 4. Τα πειράματα αυτά ήταν και τα πρώτα που έδειξαν την επιτυχία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην θανάτωση των *P.aeruginosa* και *K. pneumoniae* και έδωσαν το έναυσμα για την συνέχεια. Συγκρίνοντας τα Διαγράμματα 3 και 4 αναδεικνύεται ελάχιστα πιο ανθεκτική η *K.pneumonia*.

❖ Ακολουθεί μια νέα σειρά πειραμάτων (3<sup>η</sup> σειρά) με μόνη αλλαγή την αύξηση στην συγκέντρωση των μικροοργανισμών από 10<sup>3</sup> cfu/mL σε 10<sup>6</sup> cfu/mL. Αυτή η συγκέντρωση των μικροοργανισμών παραμένει σταθερή μέχρι το τέλος. Όπως αναφέρεται και στην πειραματική διαδικασία στο Κεφ. 4.2, έγιναν κάποιες αραιώσεις ώστε να είναι δυνατή η καταμέτρηση των αποικιών, κάτι το οποίο δεν φαίνεται στους τελικούς πίνακες. Αυτό που παρατηρείται είναι η εντυπωσιακή μείωση των αποικιών, παρόλο την μικρότερη ηλιακή ακτινοβολία που υπήρχε τις μέρες εκπόνησης των πειραμάτων (Πίνακας 13.) και την αύξηση της τελικής συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στο μίγμα. Σχηματικά τα Διαγράμματα 5 & 6 δεν διαφέρουν σε τίποτα σε σχέση με τα 4 & 5. Αυτή η μείωση του μικροβιακού φορτίου αποδεικνύει με μεγάλη επιτυχία την αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για τους δύο εξεταζόμενους μικροοργανισμούς με συγκέντρωση 10<sup>6</sup> cfu/ml. Σε αντίθεση με την προηγούμενη σειρά πειραμάτων οι δύο παθογόνοι μικροοργανισμοί ανταποκρίνονται εξίσου στην απολύμανση.

❖ Οι επόμενοι δύο Πίνακες 7 & 8 αποτελεσμάτων αφορούν τα αντίστοιχα πειράματα που έγιναν στην προσπάθεια να εξετασθεί η αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης χρησιμοποιώντας μισή ποσότητα καταλύτη από ότι προηγουμένως, δηλαδή 0,05g TiO<sub>2</sub>. Οι υπόλοιπες παράμετροι παραμένουν αμετάβλητες. Το συνολικό αποτέλεσμα φαίνεται να είναι κι εδώ θετικό καθώς στους τελικούς χρόνους των πειραμάτων οι αποικίες ελαχιστοποιούνται και για τους δύο μικροοργανισμούς. Η ελαχιστοποίηση αυτή είναι εμφανέστερη στην *K. pneumoniae*, γεγονός που καθιστά την *P. aeruginosa* ανθεκτικότερο βακτήριο στην συγκεκριμένη φάση. Η διαφορά της ηλιακής ακτινοβολίας ανάμεσα στις μέρες που έγιναν τα εν λόγω πειράματα θεωρείται αμελητέα. Γενικά, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα μπορεί κανείς να πει πως η χρήση μικρότερης ποσότητας καταλύτη δεν επηρεάζει αισθητά την διαδικασία της φωτοκατάλυσης και ταυτόχρονα παρέχει οικονομία.

❖ Στην συνέχεια, στην 5<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων, ελέγχεται η αξιοπιστία της μεθόδου της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε μη αποστειρωμένες συνθήκες. Αρχικά χρησιμοποιείται το νερό βρύσης (πόσιμο νερό) ως υδάτινη μήτρα 200 mL. Η συγκέντρωση των μικροοργανισμών παραμένει 10<sup>6</sup> cfu/mL και η ποσότητα του καταλύτη είναι και πάλι 0,1 g TiO<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έγιναν παρουσιάζονται στους Πίνακες 9 & 10 και υποδεικνύουν μια διαφορά ανθεκτικότητας μεταξύ των δύο βακτηρίων. Η διαφορά αυτή όπως εξηγείται παρακάτω έχει μια πιθανή αιτία. Η απολύμανση σε αυτήν την φάση συνάντησε δυσκολίες καθώς η σύσταση του νερού βρύσης διαφέρει από αυτήν του αποστειρωμένου

διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 13, για το Πείραμα 9, η μέση ηλιακή ακτινοβολία που υπήρχε κατά την εκτέλεση του πειράματος ήταν αισθητά μειωμένη ( $272 \text{ Watt/m}^2$ ) σε σχέση με το Πείραμα 10. Το αντίκτυπο αυτής της χαμηλής ηλιακής ακτινοβολίας φαίνεται στον Πίνακα 9 με τους περισσότερους χρόνους δειγματοληψίας να δίνουν αμέτρητες αποικίες. Βέβαια, το γεγονός ότι οι αποικίες της *P. aeruginosa* κατάφεραν από αμέτρητες να φτάσουν τον αριθμό των 154 αποικιών και των 79 αποικιών στο δείγμα των 60 και 90λεπτών αντίστοιχα δείχνει την αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης ως μεθόδου απολύμανσης και υπό αυτές τις συνθήκες. Επίσης αυτό που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι αν και αμέτρητες οι αποικίες (TMTC) παρουσίαζαν, από οπτικής πλευράς, αισθητά βελτιωμένη εικόνα με το πέρας του χρόνου διεξαγωγής του πειράματος. Τέλος, στο Διάγραμμα 10 φαίνεται καθαρά η μείωση του μικροβιακού φορτίου της *K. Pneumonia* στο αντίστοιχο πείραμα, η οποία είναι και εδώ εκπληκτική.

❖ Όσον αφορά την 6<sup>η</sup> και τελική σειρά των πειραμάτων, εκεί όπου στα πειράματα για τους δύο μικροοργανισμούς υπήρχε λύμα από την δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης του ΚΕΛ Χανίων (Εικόνα 13) ως υδάτινη μήτρα, παρατηρήθηκε μια μειωμένη αποτελεσματικότητα της δράσης της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Αυτή η μείωση ήταν αναμενόμενη καθώς στο λύμα από τον βιολογικό καθαρισμό γίνεται αισθητή, σε αυξημένα επίπεδα, η παρουσία μιας οργανοληπτικής παραμέτρου ποιότητας νερού, η θολότητα.

Με τον όρο θολότητα εννοούμε την απουσία διαύγειας σε ένα υγρό δείγμα. Την μείωση της διαύγειας του νερού προκαλούν αιωρούμενα σωματίδια, όπως λάσπη, οργανικό και ανόργανο υλικό, άλλοι παθογόνοι και μη παθογόνοι μικροοργανισμοί.

Από τα Διαγράμματα 11 & 12 φαίνεται να μειώνεται ο αριθμός των αποικιών με το πέρας του χρόνου, κάτι που υποδηλώνει πως υπάρχει θανάτωση μικροοργανισμών αν και περιορισμένη. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι στον Πίνακα 11 που αφορά το πείραμα με την *P. Aeruginosa*, συγκρίνοντας τις τιμές στον χρόνο 0' και στον χρόνο 90λεπτών, παρατηρείται η μεγαλύτερη μείωση του μικροβιακού φορτίου σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα πειράματα. Θα μπορούσε κανείς να πει πως η παραπάνω σειρά αποτελεσμάτων είναι και η πιο ενδιαφέρουσα καθώς δείχνει το κατά πόσο η αξιοποίηση ηλιακής ακτινοβολίας στην απολύμανση παθογόνων μικροοργανισμών με ετερογενή φωτοκατάλυση θα μπορούσε να λάβει χώρα σε ένα Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ), θέμα το οποίο αναπτύσσεται περαιτέρω στην επόμενη παράγραφο.



*Εικόνα 13 (Δευτεροβάθμια Δεξαμενή Καθίζησης Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων  
ΚΕΛ Νομού Χανίων)*

## **6.2. ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

Η φωτοκατάλυση ως μέσο απολύμανσης δεν διαφέρει ουσιαστικά από τη φωτοκατάλυση ως μέσο επεξεργασίας. Τα οξειδωτικά μόρια που παράγονται από το νερό κατά την πρόσπτωση του φωτός στον ετερογενή καταλύτη έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση των οργανικών μορίων που συνθέτουν την κυτταρική μεμβράνη των παθογόνων μικροοργανισμών. Παρόμοια δράση εμφανίζουν όλα τα οξειδωτικά μέσα απολύμανσης όπως το όζον ή η χλωρίωση [4]. Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης αναλύεται εκτενέστερα στο κεφάλαιο 3.3.3.

Η χρήση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με χρήση του Διοξειδίου του Τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), για την επεξεργασία «δύσκολων» οργανικών ρύπων στο νερό είχε ξεκινήσει είδη από την δεκαετία του 1980 και του 1990 και έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα με ταυτόχρονα μικρό κόστος. Το γεγονός ότι για να λειτουργήσει μια τέτοια διαδικασία επεξεργασίας είναι αναγκαία η παρουσία μιας πηγής φωτός, που συχνά ήταν μονάδες UV (που ήδη χρησιμοποιούνταν για απολύμανση λυμάτων), γέννησε την ιδέα αξιοποίησης του φαινομένου στην τριτοβάθμια επεξεργασία.

Έτσι στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ανοίγει ένα καινούργιο κεφάλαιο στην επιστήμη της φωτοκατάλυσης καθώς γίνεται προσπάθεια μελέτης της δυνατότητας εφαρμογής της τεχνολογίας στην απολύμανση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.



Δυστυχώς όμως οι δημοσιεύσεις σ' αυτόν τον τομέα της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά περιορισμένες πολύ πιθανόν εξαιτίας της αμφιλεγόμενης επιτυχίας της μεθόδου. Παρόλα αυτά η χρήση ηλιακής ακτινοβολίας στην θέση των μονάδων UV ως πηγή φωτός για την φωτοκατάλυση, αποτελεί, θεωρητικά ακόμα, τον πλέον οικολογικό τρόπο απολύμανσης παθογόνων μικροοργανισμών σε μέρη με μεγάλη ηλιοφάνεια όπως είναι η Ελλάδα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία που έλαβε χώρα στην πόλη των Χανίων αποδεικνύει έμπρακτα μέσω των αποτελεσμάτων και τον σχολιασμό αυτών που βρίσκονται στα Κεφάλαια 5. και 6.1. αντίστοιχα, ότι σε μικρή κλίμακα επιτυγχάνεται μεγάλη μείωση του μικροβιακού φορτίου παθογόνων μικροοργανισμών μέσω του φαινομένου της ετερογενούς φωτοκατάλυσης αξιοποιώντας μόνο την ηλιακή ακτινοβολία και κάνοντας χρήση του καταλύτη Διοξειδίου του Τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ).

Βέβαια τα ερωτήματα που πηγάζουν είναι αν θα μπορούσε η απολυμαντική δράση της φωτοκατάλυσης να είναι μεγαλύτερη και αν μπορούσε να λειτουργήσει με επιτυχία σε μεγάλη κλίμακα.

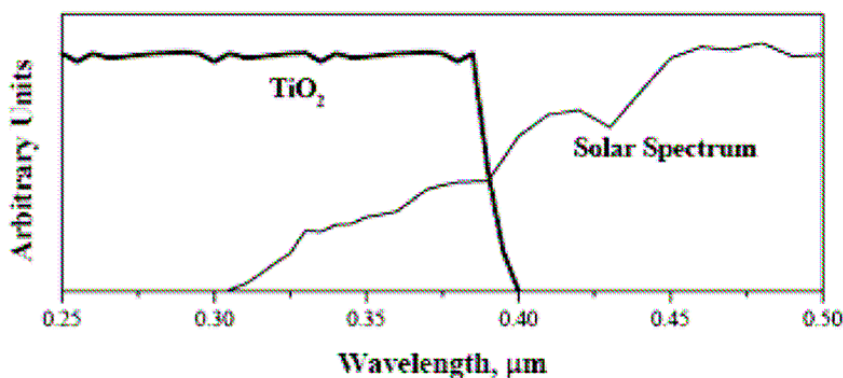
Ένας από τους λόγους που περιορίζεται η αποτελεσματικότητα του φαινομένου τόσο στα πραγματικά απόβλητα (λύμα) όσο και στα υπόλοιπα εναιωρήματα είναι το γεγονός της ανάλωσης σημαντικού μέρους των παραγόμενων υδροξυλίων στην οξείδωση της υπάρχουσας οργανικής ουσίας [36]. Ένας άλλος πολύ σημαντικός λόγος μείωσης της αποτελεσματικότητας της φωτοκατάλυσης, που δεν έχει αναφερθεί έως τώρα είναι το γεγονός ότι τα ίδια τα σωματίδια του καταλύτη δημιουργούν «σκίαση» εμποδίζοντας την επίδραση ηλιακή ακτινοβολία να δράσει απευθείας στους μικροοργανισμούς.

Στις εργασίες των Vidal *et al.*, (1999) και Dunlop *et al.*, (2002) με υγρά απόβλητα και πόσιμο νερό αντίστοιχα τονίζεται η αδυναμία του καταλύτη να προκαλέσει το αναμενόμενο απολυμαντικό αποτέλεσμα με την υπεριώδη ακτινοβολία είτε αυτή προέρχεται από λάμπες UV είτε από φυσικό φως. Από την άλλη μεριά όμως δεν καταγράφονται στοιχεία που να αναφέρουν μείωση της δραστηριότητας των απολυμαντικών αυτών μέσων, εξαιτίας της παρουσίας του καταλύτη.

Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται και από τους Herrera Malian *et al.*, (2003) σε πειράματα που διεξήγαν τόσο με υπεριώδης ακτινοβολία όσο και με φυσικό ηλιακό φως.

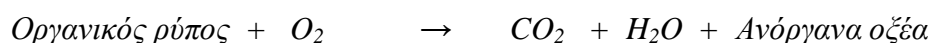
Η παρουσία του καταλύτη όχι μόνο απέτυχε να αυξήσει την ικανότητα των δύο αυτών πηγών φωτός να απολυμαίνουν, σε πραγματικές συνθήκες επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, αλλά αντίθετα παρουσίασε αρνητική επίδραση. Οι συγγραφείς αδυνατούν να φτάσουν σε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα σχετικά με την απολυμαντική ή όχι δράση της φωτοκατάλυσης, αλλά και ταυτόχρονα δεν εξηγούν αναλυτικά τον λόγο που κάποιες φορές η μέθοδος αποτυγχάνει.

Υπάρχει μία άποψη ότι ο καταλύτης έχει θετική επίδραση μόνο όταν το pH των αποβλήτων έχει ρυθμιστεί σε χαμηλές τιμές ( $\text{pH} \approx 5$ ). Και πάλι οι συγγραφείς δεν εξηγούν γιατί συμβαίνει κάτι τέτοιο, ενώ περιορίζονται στο να παρατηρήσουν ότι το μικροβιακό φορτίο δεν επηρεάζεται από τη ρύθμιση του pH, παραμένοντας σχεδόν σταθερό όταν δεν υπήρχε ούτε πηγή φωτός ούτε καταλύτης [35]. Ταυτόχρονα το Διοξείδιου του Τιτανίου  $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική, έχει κατηγορηθεί ότι το μοναδικό πρόβλημα του είναι ότι απορροφά μικρό ποσοστό του ηλιακού φάσματος όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα (Εικόνα 12).



Εικόνα 12 ( Φάσμα απορρόφησης του  $\text{TiO}_2$  σε σχέση με το φάσμα εκπομπής του Ήλιου) [35]

Μία παράμετρος που ενδέχεται να επιδρά στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας της φωτοκατάλυσης είναι το οξυγόνο όταν υπάρχουν οργανικοί ρύποι [35]. Η συνολική αντίδραση ανοργανοποίησής τους ρύπων αυτών περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση.



Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία  $\text{O}_2$ .

Επίσης σύμφωνα με πρόσφατη έρευνα (Gogate et al, 2004), η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο καθώς τα πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, άλατα τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Γενικά τα ιόντα  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης) και  $\text{Cl}^-$  (που επηρεάζει έντονα την προσρόφηση, ενώ επίσης απορροφά και υπεριώδες φως) επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα. Όσο αφορά τα κατιόντα, τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα και η περαιτέρω έρευνα του θέματος είναι απαραίτητη προτού προκύψουν γενικευμένα αποτελέσματα.

Αντίθετα με τα όλα παραπάνω, ένα ενθαρρυντικό γεγονός στο θέμα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι ότι κατά τη διακοπή της ακτινοβολίας των υγρών αποβλήτων από UV ή ηλιακό φως, η παρουσία καταλύτη καθυστερεί την επανεργοποίηση των κολοβακτηριδίων όπως καταγράφεται σε πρόσφατη έρευνα (Herrera Malian *et al.*, 2003).

Η θετική αυτή δράση του καταλύτη καταγράφηκε και από τους Rincon and Pulgarin (2003). Σύμφωνα με τους επιστήμονες συγγραφείς η ζημιά που προκαλείται στο DNA των μικροοργανισμών από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να διορθωθεί από τους ίδιους τους μικροοργανισμούς όταν βρεθούν σε κατάλληλες συνθήκες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα μετά την λήξη της ακτινοβολίας ο πληθυσμός των παθογόνων μικροοργανισμών να επανέρχεται στα αρχικά επίπεδα. Αντίθετα υπό την παρουσία φωτοκαταλύτη το χρονικό αυτό διάστημα της επανεργοποίησης των μικροοργανισμών αυξάνεται ενώ ο πληθυσμός τους παραμένει μικρότερος από τον αρχικό. Το φαινόμενο αυτό σύμφωνα με τους συγγραφείς οφείλεται στην οξειδωτική δράση της φωτοκατάλυσης που προκαλεί μονιμότερες της υπεριώδους ακτινοβολίας βλάβες στα κύτταρα των μικροοργανισμών.

Όλα αυτά, μαζί με τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής μοιάζουν να είναι ενθαρρυντικά όσον αφορά την μελλοντική πιθανή εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε ένα σύγχρονο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ). Καθώς όμως πολλές φορές η φύση του αποδέκτη επιβάλλει την υψηλή απόδοση της απολύμανσης, θα πρέπει να γίνουν αρκετές

ακόμα μελέτες και κάτω από διαφορετικές συνθήκες μέχρις ότου η επιφύλαξη των επιστημόνων για την αξιοπιστία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης να λάβει τέλος. Είναι φυσικό και επόμενο όπως και σε άλλους κλάδους έτσι και σε αυτόν να γίνεται η συνήθης ερώτηση : ότι είναι οικολογικό είναι και αποδοτικό; η απάντηση πρόκειται να δοθεί μέσα από μελέτες με μεταβλητό παρανομαστή τον σκοπό της κάθε εφαρμογής. Πάντως το σίγουρο είναι πως η ανθρωπότητα προσδοκεί την εύρεση ενός οικολογικού τρόπου απολύμανσης που θα καθιστούσε οποιοδήποτε υγρό απόβλητο κατάλληλο για ευρεία κατανάλωση.

Παρακάτω παρουσιάζεται ενδεικτικά και σε πλαίσια παραρτήματος ένας πίνακας με τις βασικότερες παραμέτρους του πόσιμου νερού και τα όρια αυτών σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία 98/93.

<b><u>Προδιαγραφές πόσιμου νερού (Ευρωπαϊκή οδηγία 98/83)</u></b>			
<b>Παράμετρος</b>	<b>Ανώτατη συγκέντρωση (ΚΥΑ Υ2/2600/2001)</b>	<b>Παράμετρος</b>	<b>Ανώτατη συγκέντρωση (ΚΥΑ Υ2/2600/2001)</b>
pH	>6.5 και < 9,5	Κάλιο	12 mg/l
Αγωγιμότητα	2500 μS/cm	Αρσενικό	10 μg/l
Νιτρικά	50 mg/l	Αντιμόνιο	5 μg/l
Νιτρώδη	0,5 mg/l	Κάδμιο	5 μg/l
Αμμωνία	0,50 mg/l	Μόλυβδος	10 μg/l
Χλωριούχα	250 mg/l	Αργίλιο	200 μg/l
Θεικά	250 mg/l	Νικέλιο	20 μg/l
Φθοριούχα	1,5 mg/l	Χρώμιο	50 μg/l
Δείκτης υπερμαγγανικών	5 mg/l	Υδράργυρος	1 μg/l
Σίδηρος	200 μg/l	Σελήνιο	10 μg/l
Χαλκός	2000 μg/l	Βρωμικά	10 μg/l
Μαγγάνιο	50 μg/l	Υδρόθειο	Μη ανιχνεύσιμο οργανοληπτικά
Βόριο	1 mg/l	Ολικά διαλυμένα στερεά	1500 mg/l
Νάτριο	200 mg/l	Ολικά κολοβακτηριοδή, <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , E.Coli, Εντερόκοκκος, Κλωστηρίδιο perfringens	0 αποικίες / 100 mL

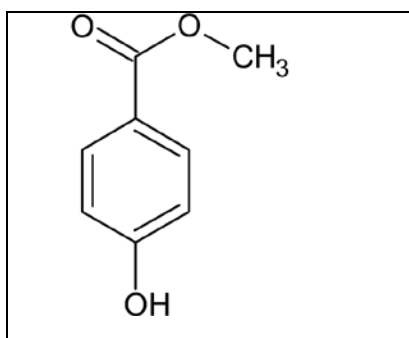
Πηγή : [http://europa.eu/index\\_el.ht](http://europa.eu/index_el.ht)

## 7. ΕΛΕΓΧΟΣ ΕΠΙΒΙΩΣΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ Parabens

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε μια μικρή έρευνα για τον έλεγχο της επιβίωσης της *P. aeruginosa* και της *K. pneumoniae* παρουσία parabens και συγκεκριμένα του Methylparaben.

### ❖ ΘΕΩΡΙΑ

Το Methylparaben είναι μέλος της οικογένειας των parabens μιας ομάδας ενώσεων που διαθέτουν αντιβακτηριακές και αντιμυκητιακές ιδιότητες [27]. Αυτοί οι παράγοντες είναι εστέρες του π-υδροξυ-βενζοϊκού οξέος το οποίο είναι ο λόγος που ονομάζονται parabens. Ωστόσο το methylparaben λαμβάνει ειδική ονομασία του λόγω της χημικής δομής του αλκυλίου που περιέχει την ομάδα μεθυλίου. Έχει χημικό τύπο  $C_8H_8O_3$  και η δομή του παρουσιάζεται στην *Εικόνα 12*.



*Εικόνα 13 (Χημική δομή του methylparaben)[40]*

Το methylparaben χρησιμοποιείται συχνά σε ποικιλίες καλλυντικών και προϊόντων προσωπικής φροντίδας καθώς και σε τρόφιμα και φρούτα, κυρίως σε βατόμουρα, ως συντηρητικό με E E218 [27].

Δεν είναι λίγοι αυτοί που το κατηγορούν καθώς πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει ότι το methylparaben συσσωρεύεται στο ανθρώπινο δέρμα και αντιδρά με την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία οδηγώντας σε πρόωρη γήρανση του δέρματος και βλάβες του DNA. Έχει κατηγορηθεί ακόμα και για αύξηση του ποσοστού εμφάνισης του καρκίνου του μαστού, χωρίς κάτι τέτοιο να έχει αποδειχθεί μέχρι σήμερα [38][39].

## ❖ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ / ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως και στα πειράματα με την φωτοκάλυψη οι μικροοργανισμοί *Pseudomonas aeruginosa* και *Klebsiella pneumoniae* προέρχονταν από πρότυπα στελέχη. Στην συνέχεια με χρήση χλωριούχου νατρίου NaCl 0.9% και μέσω διαδοχικών αραιώσεων επιτυγχάνεται συγκέντρωση  $10^3$  cfu/mL. Με αυτόματη πιπέτα συλλέγεται 1 mL και τοποθετείται σε έναν δοκιμαστικό σωλήνα χωρητικότητας 10 mL. Τα υπόλοιπα 9 mL αποτελούνται από 1mL stock-Methylparaben το οποίο βρίσκεται σε υγρή μορφή και 8 mL θρεπτικό υλικό Nutrient Broth. Άρα το τελικό μίγμα έχει συγκέντρωση μικροοργανισμών ίση με  $10^2$  cfu/mL.

Με την ίδια ακριβώς διαδικασία παρασκευάζονται 3 ίδιοι δοκιμαστικοί σωλήνες για τον κάθε μικροοργανισμό.

Παρασκευάζεται και ένας επιπλέον δοκιμαστικός σωλήνας (Blank), ο οποίος περιέχει 9 mL Nutrient Broth και 1 mL μικροοργανισμούς από εναιώρημα περιεκτικότητας  $10^3$  cfu/mL. Δηλαδή δεν περιέχει Methylparaben. Η χρήση του Blank είναι πολύ σημαντική καθώς έτσι θα γίνει η σύγκριση των αποτελεσμάτων για την τοξικότητα ή όχι του Methylparaben σε παθογόνους μικροοργανισμούς.

Στην συνέχεια από τον κάθε δοκιμαστικό σωλήνα επιστρώνονται 300  $\mu$ L σε 2 μεγάλα τρυβλία petri. Ακολουθεί επώαση στους 37 °C για 18-24 ώρες και καταμέτρηση των αποικιών.

Τα αποτελέσματα των 2 πειραμάτων παρουσιάζονται στους Πίνακες 14 & 15 της επόμενης σελίδας. Επισημαίνεται ότι δεν υπήρχε καμία επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας ή άλλης πηγής φωτός σε κανένα από τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας. Όσες εργαστηριακές λεπτομέρειες δεν αναφέρονται θεωρούνται ίδιες με αυτές στο Κεφ. 4.2.

**Πίνακας 14.** Επίδραση του Methylparaben σε *P. aeruginosa* συγκέντρωσης  $10^2$  cfu/mL

ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΟΣ ΣΩΛΗΝΑΣ	ΤΡΥΒΛΙΟ 1 (cfu/mL)	ΤΡΥΒΛΙΟ 2 (cfu/mL)	ΤΡΥΒΛΙΟ 3 (cfu/mL)	ΤΡΥΒΛΙΟ 4 (cfu/mL)	Μ.Ο. (cfu/mL)	
1	290	260	266	310	281	248
2	340	223	116	300	245	
3	266	293	166	136	216	
BLANK*	283	256	116	45	202	

\* Επιπλέον δοκιμαστικός σωλήνας ο οποίος δεν περιέχει paraben

**Πίνακας 15.** Επίδραση του Methylparaben σε *K. Pneumonia* συγκέντρωσης  $10^2$  cfu/mL

ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΟΣ ΣΩΛΗΝΑΣ	ΤΡΥΒΛΙΟ 1 (cfu/mL)	ΤΡΥΒΛΙΟ 2 (cfu/mL)	Μ.Ο. (cfu/mL)	
1	365	110	238	208
2	157	163	160	
3	226	223	225	
BLANK*	227	223	230	

\* Επιπλέον δοκιμαστικός σωλήνας ο οποίος δεν περιέχει paraben

Τα αποτελέσματα τόσο στο πείραμα με την *P.Aeruginosa* όσο και στο πείραμα με την *K. Pneumonia* έδειξαν ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά αποικιών σε σύγκριση με το BLANK του κάθε πειράματος. Όπως φαίνεται στους παραπάνω πίνακες, οι αποικίες της *P.Aeruginosa* είναι περισσότερες, ενώ οι αποικίες της *K.Pneumonia* είναι λιγότερες όταν υπάρχει Methylparaben. Αυτή η πολύ μικρή απόκλιση αποικιών σε σχέση με το BLANK αποδίδεται σε μεγάλο ποσοστό στο πιθανό πειραματικό σφάλμα. Γενικά, το συμπέρασμα που βγαίνει είναι ότι για τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις και σύμφωνα με την μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, το Methylparaben δεν είναι τοξικό για τους υπό εξέταση παθογόνους μικροοργανισμούς.

## 8. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η τάση των τελευταίων ετών για εναλλακτικούς τρόπους απολύμανσης υδατικών λυμάτων έχει φέρει στο προσκήνιο νέες μεθόδους απολύμανσης φιλικές προς το περιβάλλον, μια εκ των οποίων είναι η φωτοκατάλυση η οποία ανήκει στις λεγόμενες «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης» (ΠΟΜΑ). Με τον όρο αυτό εννοούνται εκείνες οι τεχνολογίες η αποτελεσματικότητα των οποίων στηρίζεται στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου (OH<sup>•</sup>), ιδιαίτερα δραστικών οξειδωτικών μέσων. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε το φαινόμενο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης ως μέσο απολύμανσης παθογόνων μικροοργανισμών αξιοποιώντας την ηλιακή ακτινοβολία. Οι μικροοργανισμοί που εξετάστηκαν ήταν τα παθογόνα βακτήρια *Pseudomonas aeruginosa* και *Klebsiella pneumoniae*, ενώ ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Διοξειδίου του Τιτανίου TiO<sub>2</sub>. Έγιναν έξι σειρές πειραμάτων με την κάθε σειρά να περιλαμβάνει δύο πειράματα, ένα για τον κάθε μικροοργανισμό. Αρχικά τα πειράματα έγιναν σε αποστειρωμένες συνθήκες και διαφορετικές συγκεντρώσεις μικροοργανισμών και φωτοκαταλύτη. Παρόλο που η ηλιακή ακτινοβολία δεν ήταν πάντα σε υψηλά επίπεδα τα αποτελέσματα ήταν εκπληκτικά με το μικροβιακό φορτίο να εκμηδενίζεται σε όλα τα πειράματα. Η ετερογενής φωτοκατάλυση, αν και αντιμετωπίζοντας κάποιες δυσκολίες, έδειξε επίσης την απολυμαντική της δράση για τους υπό εξέταση μικροοργανισμούς και σε μη αποστειρωμένες συνθήκες όταν χρησιμοποιήθηκε νερό βρύσης και λύμα προερχόμενο από δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης ως υδατινή μήτρα. Εξαιτίας της μεταβαλλόμενης ηλιακής ακτινοβολίας από πείραμα σε πείραμα δεν βγήκε κάποιο ασφαλές πόρισμα για το ποιός μικροοργανισμός είναι πιο ανθεκτικός στην φωτοκατάλυση, πέραν του ότι και οι δύο είναι αρκετά πολύπλοκοι είτε στον πολλαπλασιασμό είτε στην θανάτωση τους και χρήζουν ιδιαίτερης εργαστηριακής μεταχείρισης. Από την άλλη μεριά η φωτοκατάλυση έδειξε να μπορεί να δώσει σπουδαία αποτελέσματα για διάφορες τιμές της ηλιακής ακτινοβολίας ακόμα και μέσα στην Νοέμβριο. Η θετική άποψη που αναπτύσσεται για την ετερογενή φωτοκατάλυση μέσα από την παρούσα διπλωματική δεν φαίνεται δυστυχώς να είναι και καθολική καθώς πολλοί επιστήμονες κρατούν επιφυλακτική ακόμα στάση απέναντι στην αξιοπιστία της μεθόδου και στην ικανότητα της να εφαρμοστεί επιτυχώς σε απολυμαντικά έργα μεγάλης κλίμακας. Παράλληλα με τα πειράματα της φωτοκατάλυσης, έγινε μια μικρή μεμονωμένη έρευνα για τα parabens και συγκεκριμένα του methylparaben, ενός συντηρητικού, η οποία μέσα από δύο πειράματα που έγιναν έδειξε ότι το methylparaben δεν είναι τοξικό για την *P.aeruginosa* και την *K.pneumoniae*.



## 9. SUMMARY

The trend of the recent years for alternative ways of waste water's disinfection has brought forth new, eco friendly, decontamination methods. Such a method is the photocatalysis that belongs to the so-called "Advanced Oxidation Methods Pollution" (AOMP). This term refers to the technologies whose effectiveness is based on the production of hydroxyl radicals (OH.), some particularly active oxidants. In this dissertation the issue that was studied was the phenomenon of heterogeneous photocatalysis as a mean of pathogenic microorganisms disinfection utilizing the solar radiation. The microorganisms that were examined were the pathogenic bacteria *Pseudomonas aeruginosa* and *Klebsiella pneumonia*, while the catalyst that was used was the Titanium Dioxide  $TiO_2$ . The experimental procedure took place in 6 parts; every part included two experiments, one for each microorganism. Initially, experiments were performed under sterile conditions and under different concentrations of the microorganisms and the photocatalyst. Although the solar radiation was not at high levels the whole time, the results were amazing such as the elimination of the microbial load. The phenomenon of heterogeneous photocatalysis, despite the fact that it faced with some difficulties, showed its disinfecting action also under non-sterile conditions, either when the microorganisms had tap water or water derived from secondary settling tank as a aqueous matrix. Because of the changing levels of the solar radiation, no safe conclusions can be made about which microorganism is most resistant in photocatalysis, apart from the fact that that both of them are quite complicated concerning their proliferation and killing and that they need special laboratory treatment. On the other hand it was proved that photocatalysis can yield great results for different values of solar radiation even during November. Unfortunately, the positive aspect developed for the heterogeneous photocatalysis through this dissertation does not seem to be universally accepted as many scientists still keep a cautious attitude towards the reliability of the method and its ability to be successfully implemented in large scale projects of disinfection. Alongside the photocatalysis experiments, a short individual research on parabens was conducted. More specifically, the preservative named Methylparaben proved to be non-toxic to neither of *P.aeruginosa* or *K.pneumonia*.

## 10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Παραπομπές σε βιβλιογραφικές αναφορές και συνδέσμους:

### Ελληνική Βιβλιογραφία

- [1] Ανδρεαδάκης Α., Μαμάης Δ. «Απολύμανση Λυμάτων με υπεριώδη Ακτινοβολία», Σεμινάριο: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ, Α.Π.Θ.-ΕΠΕΤ ΙΙ, Θεσσαλονίκη (Μάιος 1997).
- [2] Μαρκαντωνάτος Γ. «Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων», Αθήνα (1990)
- [3] Στάμου Α.Ι. «Βιολογικός Καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων», Παπασωτηρίου, Αθήνα (1995).
- [4] Μήτρακας, Μ. (2001). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
- [5] Πούλιος Ι, Έρευνα, Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθοδοι Αντιρρύπανσης,
- [6] Ξεκουκουλωτάκης Ν. Προηγμένες Διεργασίες Οξειδώσεις για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Μάρτιος 2008
- [7] Βελεγράκη Θεοδώρα, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Επεξεργασία Υδατικών Διαλυμάτων Αζωχρωμάτων Με Προχωρημένες οξειδωτικές Διεργασίες, Χανιά 2004
- [8] Στέφανος Ι.Κολιάρης, Μικροβιολογία, Θεσσαλονίκη 1992
- [9] Δραγανίτος Β. Ετερογενής φωτοκατάλυτική διάσπαση της συνθετικής ορμόνης ΕΕ2 στο νερό, Μάρτιος 2009
- [10] Μάνιος Θ. Φωτοκαταλυτική Απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων, Ηράκλειο, Μάιος 2003

### Ξένη βιβλιογραφία

- [11] Gates D., Harrington R., Romano R., Ridgway P. «Subchronic Toxicity of Sodium Chlorite in the Rat», Journal of the American College of Toxicology, Raven Press Ltd, New York, (1995).
- [12] Jancanelo j. et al, «WERF Study Compares UV to Chlorine Disinfection», Water Environment Federation, (March 1995).

- [13] Macur G.J. et al «Oxidation of Organic Compounds in Concentrated Industrial Wastewater with Ozone and U.V. Light», 35th Industrial Waste Conference, West Lafayette, Ind. (1981).
- [14] Metcalf and Eddy «Wastewater Engineering», 3rd edit., McGraw Hill, New York, (1991).
- [15] Ozono Elettronica Internazionale, «Informational package», Milano (1997).
- [16] Prengle H.W. et al. «Ozone / U.V. Process Effective Wastewater Treatment», Hydrocarbon Processing, (1975).
- [17] Scoville P. «Ozone goes for the quick kill», International ground water technology, (October 1995).
- [18] Spierings, G., & Silfhout, A., Hofstra, H., & Tommassen, J. «Ταυτοποίηση των *Klebsiella pneumoniae* με υβριδοποίηση DNA και ανάλυση λιπαρών οξέων». *International Journal of Systematic Bacteriology*. 1992. Τόμος 42.
- [19] Podschun, R. και Ullmann U. Νοσοκομειακά παθογόνοι μικροοργανισμοί: Επιδημιολογία, Ταξινόμησης, Δακτυλογραφία Μέθοδοι και παράγοντες παθογένειας». *Clinical Microbiology Κριτικές*. 1998.
- [20] Brisse, S. και Verhoef, J. «Φυλογενετική ποικιλία των *Klebsiella pneumoniae* και *Klebsiella oxytoca* κλινικά απομονωμένα στελέχη αποκαλύφθηκε από τυχαία ενισχυμένου πολυμορφικού DNA, *gyrA* και *parC* γονίδια αλληλουχίας και αυτοματοποιημένη ribotyping". *International Journal of Systematic και Εξελικτικής Μικροβιολογίας*. 2001.
- [21] Amako, K., Meno, Y., και Takade, A. "Fine Δομές των Κάψουλες της *Klebsiella pneumoniae* και *Escherichia coli* K1". *Journal of Bacteriology*. 1988.
- [22] Hsueh CT, Chin JC, Yu YY, Chen HC, Li WC, Shen MC, Chiang CY, Shen SC. "Γενετική ανάλυση του συστήματος στερεώσεως του αζώτου σε *Klebsiella pneumoniae*". *Sci Sin*. 1977. Τόμος 20, No. 6.
- [23] Espin G, Alvarez-Moráles A, Merrick M. "Ανάλυση συμπληρωματικότητας των *glnA* που συνδέονται με μεταλλάξεις που επηρεάζουν τη δέσμευση του αζώτου σε *Klebsiella pneumoniae*". *Mol Gen Genet*. 1981. Τόμος 184, No. 2. σ. 213-7.
- [24] Huang, H., Gong, CS., Τσάο, GT. "Παραγωγή 1,3-προπανοδιόλη από *Klebsiella pneumoniae* & *P. Aeruginosa* ». *Appl Biochem Biotechnol*. 2002.
- [25] Brisse1, S., Milatovic1, D., Fluit, AC, Verhoef, J. and Schmitz, F.-J. «Επιδημιολογία των κινολόνες Αντίστασης του *Klebsiella pneumoniae* και *P. Aeruginosa* στην Ευρώπη". *European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases*. 2000. Τόμος 19, αριθμός 1. σ. 64-68.
- [26] Richardson, M.L. and Bowron, J.M. The fate of Pharmaceuticals chemicals

in the aquatic environment-A Review, J. Pharm. Pharmacol. 37 (1985)

[27] Evaluation of the health aspects of methyl paraben : a review of the published literature, M.G. Soni, S.L. Taylor, N.A. Greenberg, G.A. Burdock, Food and Chemical Toxicology. 2002

[28] Jorgensen, S.E. and Halling-Sorensen, B. Drugs in the environment, Chemosphere 40 (2000) 691-699

[29] F.J.Beltran, A. Aguinaco, J. F.Garcia-Araya, A. Oropesa Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water, Water research 42 (2008) 3799-3808

[30] M.N. Abellan, B.Bayarri, J Gimenez ,J Costa, Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>, Applied Catalysis B: Environmental

[31] Gates D., Harrington R. «Drinking water disinfection practices: Chlorine dioxide in the nineties», Proceedings of the Fifth National Conference on Drinking Water, Winnipeg Canada, (1992).

[32] Peral, J., Domenech, X. and Ollis, D.F. (1997). Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. Journal of Chemical Technology and Biotechnology,

[33] Vidal, A., Diaz, A.I., El Hraiki, A., Romero, M., Muguruza, I., Senhaji, F. and Gonzalez, J. (1999). Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies. Catalysis Today

[34] Watts, R.J., Kong, S., Orr, M.P., Miller, G.C. and Henry, B.E. (1995). Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. Water Research,

[35] Matalo S. , Platforma Solar de Almeria, The use of solar energy for the treatment of liquid wastewater (solar detoxification),Thessalonica, February, 2004

[36] Mills A., Davies, R.H. and Worsley, D. (1997). Water purification by semiconductor photocatalysis

### Σύνδεσμοι

[37] [www.warwick.ac.uk/fac/sci/chemistry](http://www.warwick.ac.uk/fac/sci/chemistry)

[38] <http://www.farmakeutikoskosmos.gr>

[39] [www.medicinenet.com](http://www.medicinenet.com)

[40] [en.wikipedia.or](http://en.wikipedia.org)