<u>ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ</u>

<u>ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ</u>

<u>Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών &</u>

<u>Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων</u>

<u>ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ</u>

<u>« Φωτοκαταλυτική Απολύμανση Νερού παρουσία Διοξειδίου του Τιτανίου και Υπεροξικού Οξέος»</u>

<u>ΕΚΠΟΝΗΣΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ</u>: Δρόσου Αικατερίνη

<u>ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ</u>: 2001050018

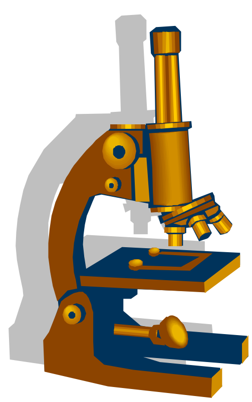
<u>ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ</u> : Μαντζαβίνος Διονύσιος

<u>Εξεταστική Επιτροπή</u>

Μαντζαβίνος Διονύσιος

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Κατσαούνης Αλέξανδρος



Χανιά

Δεκέμβριος, 2007

Περιεχόμενα

Πρόλογος

Η παρούσα προπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Διονύση Μαντζαβίνο για την ανάθεση της παρούσας εργασίας αλλά και για την άριστη συνεργασία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Δρ. Χημικό Νίκο Ξεκουκουλωτάκη, για την βοήθεια και την υποστήριξη του από την αρχή μέχρι την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας καθώς και για τις πολύτιμες υποδείξεις και τις συμβουλές του.

Ευχαριστίες στην Κωνσταντίνα Τυροβολά για την «φιλοξενία» στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών όπως και στην Παντίδου Αριάδνη στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και κ. Αλέξανδρο Κατσαούνη για τον χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας αυτής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσοι με βοήθησαν προσφέροντας μου την τόσο σημαντική ηθική συμπαράσταση κατά την διάρκεια της φοίτησης μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη για εξασφάλιση μεγάλων ποσοτήτων ασφαλούς νερού οδήγησε στην αναζήτηση νέων, αποτελεσματικότερων μεθόδων απολύμανσης.

Η μέχρι τώρα επικρατούσα μέθοδος, η χρησιμοποίηση δηλαδή του χλωρίου και των παραγώγων του, ενώ είχε αξιόλογα αποτελέσματα ως προς την εξυγείανση του νερού, το μεγάλο της μειονέκτημα ήταν η δημιουργία υπο-προϊόντων, τα οποία αποδείχτηκαν μεταλλαξιογόνα ή και καρκινογόνα.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα ενός νέου απολυμαντικού μέσου, του υπεροξικού οξέος, του οποίου τα υπό-προϊόντα είναι το CH_3CO_2H (οξικό οξύ ή ξύδι), CH_4, O_2, CO_2 και H_2O από τα οποία κανένα δεν θεωρείται τοξικό στις τυπικές συγκεντρώσεις που απαντώνται.

Πειράματα απολύμανσης νερού μολυσμένο με E.coli, έγιναν σε συγκεντρώσεις υπεροξικού οξέος (PAA) 0.5-4 mg/L, παρουσία ή απουσία υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A, και/ή TiO_2 ως φωτοκαταλύτη σε συγκέντρωση 100mg/L.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων, διαπιστώθηκε ότι το υπεροξικό οξύ δρώντας ως μοναδικός απολυμαντικός παράγοντας, επιτυγχάνει ολική απολύμανση του νερού σε συγκέντρωση 4mg/L, ενώ είναι αποτελεσματικό και στις συγκεντρώσεις 2 και 1.5 mg/L με συνολικό ποσοστό θανάτωσης 99.986% και 99.98% αντιστοίχως. Αντιθέτως η απολυμαντική ικανότητα του παρουσιάζεται περιορισμένη στις μικρότερες συγκεντρώσεις υπεροξικού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν (1 και 0.5 mg/L).

Στα πειράματα της φωτοκατάλυσης η παρουσία του υπεροξικού οξέος φαίνεται να βελτιώνει τόσο την ταχύτητα της απολύμανσης όσο και – σε μικρότερο βαθμό- τα ποσοστά θανάτωσης, αφού η φωτοκατάλυση όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι αξιόπιστη μέθοδος ακόμα και όταν χρησιμοποιείται ως μοναδικό απολυμαντικό μέσο, με ποσοστό θανάτωσης 99.994%.

1. Εισαγωγή στην Θεωρία της Απολύμανσης

1.1 Γενικά

Η ανάγκη της ασφάλειας του νερού και του περιορισμού της μόλυνσης του, έτσι ώστε να χρησιμοποιηθεί για άρδευση ή ως πόσιμο, είχε ως αποτέλεσμα την καθιέρωση μηχανισμών απολύμανσης.

Απολύμανση είναι η διαδικασία μερικής θανάτωσης παθογόνων οργανισμών. Οι παθογόνοι οργανισμοί που βρίσκονται στα απόβλητα μπορεί να προέρχονται από τις απεκκρίσεις ανθρώπων ή ζώων που έχουν προσβληθεί από κάποια μολυσματική ασθένεια ή είναι φορείς αυτής. Κατά την διαδικασία της απολύμανσης δεν καταστρέφονται όλοι οι μικροοργανισμοί. Στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων οι μικροοργανισμοί με την μεγαλύτερη σπουδαιότητα για την πρόκληση ασθενειών στον άνθρωπο είναι οι ακόλουθες τέσσερις κατηγορίες ανθρώπινων εντερικών οργανισμών:

1.*Βακτήρια (π.χ. Salmonella, Shigella, Vibrio, Mycobacteria, Clostridium, Leptospira, Yersinia)*

2. *Πρωτόζωα (π.χ Cryptosporidium parvum, Cyclospora, Giardia lambia)*

3. *Ιοί (π.χ ιός πολυομυελίτιδας, ιός Coxsackie, Norwalk, αδενοϊοί, ιοί Rota, ιός ηπατίτιδας Α)*

4. *Έλμινθες (π.χ Nematoda, Platyhelmiths, Annelida)*

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες απολυμαντικές ουσίες είναι παράγωγα χλωρίου, τα οποία όμως κατά την διάρκεια της απολύμανσης, παρουσιάζουν παραγωγή υπο-προϊόντων, τριαλογονομεθάνια (THM) τα οποία είναι ενδεχομένως μεταλλαξιογόνα και/ή καρκινογόνα. Εκτός αυτού, η χρήση του χλωρίου απαιτεί την αδρανοποίηση των υπο-προϊόντων όταν αυτά ανιχνεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στις επεξεργασμένες μάζες νερού, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μόλυνσης του νερού όσο και την αύξηση στο κόστος επεξεργασίας.

Έτσι η ανάγκη περιορισμού αυτών των μειονεκτημάτων, δημιούργησε τη ανάγκη καθιέρωσης νέων μεθόδων απολύμανσης με την ίδια η μεγαλύτερη απολυμαντική ικανότητα. Στην συνέχεια παρουσιάζονται μερικές από τις ήδη εφαρμοσμένες μεθόδους απολύμανσης, που χρησιμοποιούνται τόσο σε περιορισμένη όσο και ευρεία κλίμακα, καθώς και κάποιες γενικές πληροφορίες για την διαδικασία της απολύμανσης.

1.2 Μηχανισμοί Απολύμανσης

Η μικροβιοκτόνος δράση των απολυμαντικών μέσων επιτυγχάνεται με τους πέντε ακόλουθους μηχανισμούς:

- ***Φθορά του κυτταρικού τοιχώματος*** ➔ *Οδηγεί στην λύση και το θάνατο του κυττάρου (πενικιλίνη)*
- ***Μεταβολή της κυτταρικής διαπερατότητας***➔*Επιτρέπει την διαφυγή ζωτικών θρεπτικών συστατικών, όπως το άζωτο και ο φώσφορος (φαινολικές ενώσεις, απορρυπαντικά)*
- ***Μεταβολή της κολλοειδούς φύσης του πρωτοπλάσματος***➔*Πήξη της κυτταρικής πρωτεΐνης (θερμότητα), μετουσίωση των πρωτεϊνών (ισχυρά οξέα ή αλκαλικά μέσα)*
- ***Μεταβολή του DNA ή RNA των οργανισμών***➔*Σχηματισμός διπλών δεσμών, με αποτέλεσμα την πρόκληση της ρήξης ορισμένων κλώνων DNA (ακτινοβολία UV)*
- ***Παρεμπόδιση της ενζυματικής δράσης*** ➔ *Μεταβολή της χημικής διευθέτησης των ενζύμων και απενεργοποίηση τους (οξειδωτικά μέσα, π.χ το χλώριο).*

1.3 Μέσα και Μέθοδοι Απολύμανσης

Η διαδικασία της απολύμανσης γίνεται με τις ακόλουθες μεθόδους:

i. Χημικά αντιδραστήρια: *στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται (1) το χλώριο και οι ενώσεις του, (2) το βρώμιο, (3) το ιώδιο, (4) το όζον, (5) η φαινόλη και φαινολικές ενώσεις, (6) αλκοόλες, (7) βαριά μέταλλα και σχετικές ενώσεις, (8) χρωστικές ενώσεις, (9) σαπούνια/απορρυπαντικά, (10) ενώσεις τεταρτοταγούς αμμωνίου, (11)το υπεροξείδιο του υδρογόνου, (12) το υπεροξικό οξύ, (13) διάφορα αλκάλια (14) διάφορα οξέα.*

Τα χημικά αντιδραστήρια μπορούν να διαιρεθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, στα οξειδωτικά και στα μη οξειδωτικά απολυμαντικά.

Τα οξειδωτικά απολυμαντικά περιλαμβάνουν μια σειρά από ενώσεις με οξειδωτικό δυναμικό, όπως είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το όζον.

Στα μη οξειδωτικά απολυμαντικά ανήκουν οργανικές ενώσεις όπως είναι το μεθυλενοδιθειοκυάνιο, το δι-βρωμο-νιτριλο-προπιοναμίδιο, οι ισοθειαζολόνες.

ii. Φυσικά Αντιδραστήρια: *στην κατηγορία αυτή ανήκουν η θερμότητα, το φως (φως του ήλιου εξαιτίας της υπεριώδους ακτινοβολίας) και τα ηχητικά κύματα.*

iii. Μηχανικά Μέσα: *Η απομάκρυνση των μικροοργανισμών μπορεί να γίνει και με τις ακόλουθες διεργασίες:*

1. *Χοντρές σχάρες*
2. *Λεπτές σχάρες*
3. *Εξαμμωτές*
4. *Καθίζηση*

Φυσικές Διεργασίες

5. *Χημική κατακρήμνιση*
6. *Βιολογικά φίλτρα*
7. *Ενεργός ιλύς*
8. *Χλωρίωση επεξεργασμένων αποβλήτων*

Χημικές Διεργασίες

iv. Ακτινοβολία: *Οι κυριότεροι τύποι ακτινοβολίας είναι η ηλεκτρομαγνητική, η ηχητική και η σωματιδιακή.*

Ακολουθεί το παρακάτω συγκεντρωτικό διάγραμμα των μεθόδων απολύμανσης:

Εικόνα 1- 1 Μέθοδοι Απολύμανσης

1.4 Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού απολυμαντικού

Ένα ιδανικό απολυμαντικό θα πρέπει να παρουσιάζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- ***Διαθεσιμότητα***➔*το απολυμαντικό πρέπει να είναι διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες, ενώ εξίσου σημαντικό είναι και το κόστος.*
- ***Ικανότητα εξουδετέρωσης οσμών***➔*κατά την διάρκεια της απολύμανσης θα πρέπει να εξουδετερώνονται οι οσμές.*
- ***Ομοιογένεια***➔ *οι αραιώσεις του πρέπει να είναι ομοιόμορφες.*
- ***Αλληλεπίδραση με ξένα υλικά***➔ *το απολυμαντικό θα πρέπει να απορροφάται από τα κύτταρα των βακτηρίων και όχι από άλλα οργανικά υλικά.*
- ***Μη διαβρωτικό και μη χρωστικό*** ➔*δεν πρέπει να παραμορφώνει τα μέταλλα ή να λεκιάζει τα ρούχα.*
- ***Μη τοξικό στις ανώτερες μορφές ζωής***➔ *το απολυμαντικό θα πρέπει να είναι τοξικό στους μικροοργανισμούς και όχι στους ανθρώπους και τα ζώα.*
- ***Διείσδυση***➔*πρέπει να έχει την ικανότητα να διεισδύει δια μέσω επιφανειών.*
- ***Ασφάλεια***➔*πρέπει να είναι ασφαλές κατά την μεταφορά του, την αποθήκευση του, στον χειρισμό του και στην χρήση του.*
- ***Διαλυτότητα***➔*να είναι διαλυτό τόσο στο νερό όσο και στους κυτταρικούς ιστούς*
- ***Σταθερότητα***➔*πρέπει να έχει χαμηλή απώλεια της μικροβιοκτόνου δράσης του συναρτήσει του χρόνου.*
- ***Τοξικότητα στους μικροοργανισμούς***➔*πρέπει να είναι αποτελεσματικό σε υψηλές αραιώσεις.*
- ***Τοξικότητα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος***➔ *πρέπει να είναι αποδοτικό σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.*

Επιπλέον το απολυμαντικό θα πρέπει να είναι ασφαλές στην διαχείριση και εφαρμογή του και η ισχύς ή η συγκέντρωση του να στα επεξεργασμένα νερά να είναι μετρήσιμο μέγεθος.

1.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την δράση των απολυμαντικών

Οι παράγοντες εκείνοι που επηρεάζουν την δράση των απολυμαντικών είναι οι ακόλουθοι :

- ***ο χρόνος επαφής***➔ *ο χρόνος επαφής είναι μία σημαντική μεταβλητή: σύμφωνα με τον H.Chick (1900), για μία συγκεκριμένη συγκέντρωση απολυμαντικού, η δράση του μεγαλώνει όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής. Αυτό εκφράζεται με τις ακόλουθες μαθηματικές σχέσεις:*

$$\left(\frac{d\mathrm{N}_t}{dt}\right) = -kN_t$$

dN_t/dt ➔ ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των οργανισμών με τον χρόνο

k ➔ σταθερά ρυθμού απενεργοποίησης (T^{-1})

N_t ➔ο αριθμός των μικροοργανισμών σε χρόνο t

t ➔χρόνος

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

$$\frac{N_t}{N_o} = e^{-kt} \rightarrow \ln\frac{N_t}{N_o} = -kt$$

όπου η τιμή της σταθεράς k, λαμβάνεται από το διάγραμμα $-\ln(N_t/N_o)$ ως προς τον χρόνο t.

- ***<u>η συγκέντρωση του απολυμαντικού</u>*** ➔ *Σύμφωνα με τον Watson (1900), η σταθερά απενεργοποίησης σχετίζεται με την συγκέντρωση ως ακολούθως:*

$$k=k'\,C^n$$

όπου

k ➔ η σταθερά ρυθμού απενεργοποίησης,

k' ➔ σταθερά θανάτωσης,

C ➔ συγκέντρωση του απολυμαντικού,

n ➔συντελεστής διάλυσης, και συνδυάζοντας με την σχέση (1) καταλήγουμε στην ακόλουθη μαθηματική σχέση:

$$\frac{N_t}{N_o} = e^{-k'C^n t} \rightarrow \ln\frac{N_t}{N_o} = -k'C^n t \quad , \quad \ln C = -\frac{1}{n}\ln t + \frac{1}{n}\ln\left[\frac{1}{k'}\left(-\ln\frac{N_t}{N_o}\right)\right]$$

Από τον νόμο του Chick, υπάρχουν αποκλίσεις: (α)το φαινόμενο υστέρησης (ή ώμου) όπου τα συστατικά του υγρού αντιδρούν αρχικά με το απολυμαντικό, καθιστώντας το απολυμαντικό ανενεργό, (β) το φαινόμενο απόληξης όπου μεγάλα σωματίδια προστατεύουν τους οργανισμούς που πρόκειται να απολυμανθούν, (γ) ο συνδυασμός των φαινομένων υστέρησης και απόληξης.

- ***<u>η ένταση και η φύση του φυσικού αντιδραστηρίου ή των μέσων</u>*** ➔*η θερμότητα και το φως είναι φυσικά μέσααπολύμανσης, των οποίων η απόδοση εξαρτάται από την ισχύ τους. Αν για παράδειγμα η αποσύνθεση των οργανισμών περιγράφεται από από μία 1ης τάξεως αντίδρασης, τότε η επίδραση της ισχύος του φυσικού απολυμαντικού αντιπροσωπεύεται από την σταθερά k.*

- ***η θερμοκρασία*** ➔ *η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό θανάτωσης με χημικά απολυμαντικά μπορεί να γίνει κατανοητή από την παρακάτω εξίσωση, μία μορφή van't Hoff-Arrhenius:*

$$\ln (t_1/t_2)=[E(T_2-T_1)/RT_1T_2]$$

όπου

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

E ➔ *ενέργεια ενεργοποίησης, J/mole(cal/mole)*

R ➔ *σταθερά των αερίων, 8.3144 J/mole K (1.99cal/mole K)*

Η αύξηση της θερμοκρασίας, έχει ως αποτέλεσμα μία πιο γρήγορη θανάτωση.

- ***οι τύποι των οργανισμών*** ➔ *η απόδοση των διαφόρων απολυμαντικών επηρεάζεται από την φύση, τον τύπο και την κατάσταση στην οποία βρίσκονται οι μικροοργανισμοί και αποτελεί κριτήριο για την επιλογή του κατάλληλου απολυμαντικού, ανάλογα με την εκάστοτε περίπτωση.*

- ***η φύση του υγρού*** ➔ *ενώ στα πειράματα χρησιμοποιούνται δείγματα με αποσταγμένο νερό, στην πράξη θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν τα χαρακτηριστικά του υπό μελέτη νερού, η ύπαρξη των οποίων μπορεί να δράσει ανασταλτικά στην αποδοτικότητα του απολυμαντικού (π.χ. η παρουσία αιωρούμενης ύλης θα μπορούσε να μειώσει την αποδοτικότητα του απολυμαντικού, με την απορρόφηση του απολυμαντικού αλλά και με την προστασία των παγιδευμένων βακτηρίων.*

1.6 Βιολογικά Χαρακτηριστικά Νερού ή υγρού απόβλητου

1.6.1 Παθογόνοι Οργανισμοί

Οι παθογόνοι οργανισμοί που βρίσκονται στα απόβλητα μπορεί να προέρχονται από τις απεκκρίσεις ανθρώπων ή ζώων που έχουν προσβληθεί από κάποια ασθένεια ή είναι φορείς. Όπως αναφέραμε παραπάνω οι παθογόνοι μικροοργανισμοί κατατάσσονται σε τέσσερις κατηγορίες: βακτήρια, πρωτόζωα, ελμίνθες και ιοί. Οι οργανισμοί που συναντώνται σε λύματα καθώς και οι ασθένειες που μπορούν να προκαλέσουν στον άνθρωπο καταγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 1- 1 Παθογόνοι οργανισμοί που βρίσκονται στα ανεπεξέργαστα αστικά απόβλητα

Οργανισμός	Ασθένεια
Βακτήρια	

E.coli (εντέρου)	**Γαστρεντερίτιδα**
Leptospira (spp)	**Λεπτοσπίρωση**
Salmonella (2100 τύποι)	**Σαλμονέλωση**
Vibrio cholera	**Χολέρα**
Πρωτόζωα	
Balantidium parvum	**Βαλαντίαση**
Cyclospora cayetanensis	**Κυκλοσπόρωση**
Enatamoeba histilytica	**Αμοιβαδοειδής δυσεντερία**
Ελμίνθες	
Ascaris lumbricoides	
Enterobius vermicularis	
Taenia sagita	**Ταινίαση**
Ιοί	
Αδενοϊοί	**Ασθένειες της αναπνευστικής οδού**
Εντεροϊοί	**Γαστρεντερίτιδα,καρδιακές,ανωμαλίες,μηνιγγίτιδα**
Ηπατικοί ιοί	**Λοιμώδης ηπατίτιδα**
Ηπατικοί ιοί	**Γαστρεντερίτιδα**
Ιοί Norwalk	**Γαστρεντερίτιδα**
Παραβοϊοί	**Γαστρεντερίτιδα**
Ιοί Rota	**Γαστρεντερίτιδα**

Ποσοτικά στοιχεία για τον αριθμό των παθογόνων οργανισμών που βρίσκονται στα απόβλητα καθώς και η ελάχιστη ποσότητα στην οποία είναι δυνατή η πρόκληση μόλυνσης στον άνθρωπο καταγράφονται στον επόμενο πίνακα:

Πίνακας 1- 2 Συγκεντρώσεις παθογόνων μικροοργανισμών σε απόβλητα που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία καθώς και οι αριθμοί των μικροοργανισμών που μπορούν να προκαλέσουν μολύνσεις

Οργανισμοί	Συκέντρωση σε ανεπεξέργαστα απόβλητα (MPN/100 ml)	Αριθμός οργανισμών που μπορούν να προκαλέσουν επιμόλυνση
Βακτήρια		
Βακτηροειδή	**10^7-10^{10}**	
Ολικά κολοβακτηρίδια	**10^7-10^9**	
Κοπρανώδη κολοβακτηρίδια	**10^6-10^8**	**10^6-10^{10}**
Εντερόκοκκοι	**10^4-10^5**	
Κοπρανοειδείς στρεπτόκοκκοι	**10^4-10^7**	
Πρωτόζωα		
Ωοκύστεις Cryptosporidium parvum	**10^1-10^3**	**1-10**
Κύστεις Entamoeba histolytica	**10^{-1}-10^1**	**10-20**
Κύστεις Giardia lamblia	**10^3-10^4**	**<20**
Ελμίνθες		
Αυγά	**10^1-10^3**	
Ascaris lumbricoides	**10^{-2}-10^0**	**1-10**
Ιοί		

Εντεροϊοί	**10^3-10^4**	**1-10**
Κολιφάγοι	**10^3-10^4**	

1.6.2 Βιωσιμότητα των Παθογόνων οργανισμών

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 1.4, ένας σημαντικός παράγοντας επιλογής του σωστού απολυμαντικού είναι το είδος του παθογόνου μικροοργανισμού που περιέχεται στο υπό μελέτη νερό ή απόβλητο. Επομένως για την ορθή και αποτελεσματική αντιμετώπιση τους είναι απαραίτητη η γνώση της βιωσιμότητας τους.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται μερικά χαρακτηριστικά στοιχεία βιωσιμότητας ορισμένων παθογόνων οργανισμών:

Πίνακας 1- 3 Χρόνος βιωσιμότητας παθογόνων οργανισμών σε επιφανειακά νερά και υγρά απόβλητα (20^o - 30^o C)

Παθογόνοι οργανισμοί	Χρόνος ζωής,ημέρες (επιφανειακά νερά και υγρά απόβλητα)
Βακτήρια	
Κολοβακτηριδοειδή κοπρανώδη	**<60 αλλά συνήθως <30**
Salmonella spp	**<60 αλλά συνήθως <30**
Shigella	**<30 αλλά συνήθως <10**
Vibrio Cholerae	**<30 αλλά συνήθως <10**
Πρωτόζωα	
Κύστεις E.histolytica	**<30 αλλά συνήθως <15**
Έλμινθες	
Αυγά A.lubricoides	**Πολλοί μήνες**
Ιοί	
Εντεροϊοί	**<120 αλλά συνήθως <50**

1.6.3 Βιοδείκτες

Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί βρίσκονται στα απόβλητα σε μικρούς αριθμούς σε αντίθεση με τους μη-παθογόνους οι οποίοι βρίσκονται σε πληθώρα και επομένως είναι πιο εύκολη η χρησιμοποίηση τους σε πειραματικές δοκιμές στα εργαστήρια. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ως βιοδείκτες οργανισμοί για την τυχόν παρουσία παθογόνων στο υπό εξέταση δείγμα.

Τα χαρακτηριστικά ενός ιδανικού βιοδείκτη είναι τα ακόλουθα:

- *Ο βιοδείκτης πρέπει να εμπεριέχεται σε κοπρανώδη μόλυνση*
- *Ο αριθμός των βιοδεικτών πρέπει να είναι ίσος ή μεγαλύτερος από του παθογόνου οργανισμού*
- *Ομοιότητα στον χρόνο βιωσιμότητας του δείκτη με τον παθογόνο οργανισμό*

- *Ο βιοδείκτης δεν πρέπει να αναπαράγεται έξω από κύτταρο ξενιστή (έτσι ώστε να εξαλειφθεί η πιθανότητα να είναι επιβλαβής κατά την καλλιέργεια του σε εργαστήριο)*
- *Η διαδικασία της καλλιέργειας και της απομόνωσης του να είναι ευκολότερη και φθηνότερη από εκείνη που απαιτείται για έναν παθογόνο οργανισμό*
- *Ο βιοδείκτης πρέπει να είναι μέλος της φυσιολογικής μικροχλωρίδας του εντέρου των θερμόαιμων ζώων.*

*Ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζεται το υπό επεξεργασία νερό ή υγρό απόβλητο χρησιμοποιείται και ο κατάλληλος βιοδείκτης (**Πίνακας 1-4**).*

Πίνακας 1- 4 Βιοδείκτες που χρησιμοποιούνται ανάλογα με την χρήση του υπό εξέταση νερού

Χρήση Νερού	Βιοδείκτης
Πόσιμο νερό	**Ολικά κολοβακτηριδοειδή**
Δραστηριότητες αναψυχής (γλυκά νερά)	**Κοπρανώδη κολοβακτηριδοειδή E.coli Εντερόκοκκοι**
Δραστηριότητες αναψυχής (θαλασσινό νερό)	**Κοπρανώδη κολοβακτηριδοειδή Ολικά κολοβακτηριδοειδή Εντερόκοκκοι**
Καλλιέργειες οστρακοκαλλιεργειών	**Ολικά κολοβακτηριδοειδή Κοπρανώδη κολοβακτηριδοειδή**
Αγροτική άρδευση (ανακτημένα απόβλητα)	**Ολικά κολοβακτηριδοειδή**
Απολύμανση εκροών αποβλήτων	**Ολικά κολοβακτηριδοειδή Κοπρανώδη κολοβακτηριδοειδή Κολιφάγοι MS2**

1.6.3.1 Βακτηριακοί Δείκτες

Το έντερο του ανθρώπου περιέχει μεγάλο αριθμό ραβδοειδών βακτηρίων τα οποία στο σύνολο τους αναφέρονται ως κολοβακτηριδοειδή κοπρανώδη. Έτσι η παρουσία των κολοβακτηριδοειδών κοπρανώδων σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι ένας δείκτης για την παρουσία παθογόνων οργανισμών που βρίσκονται στα κόπρανα, ενώ η απουσία τους είναι ένδειξη ότι το νερό δεν έχει παθογενείς οργανισμούς.

Τα κολοβακτηριδοειδή κοπρανώδη αποτελούνται από διάφορα γένη και είδη βακτηρίων τα οποία έχουν κοινά βιοχημικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά. Συνήθως οι οργανισμοί αυτοί είναι Gram αρνητικοί (χρωστική τεχνική για ραβδοειδή βακτήρια που δεν σχηματίζουν σπόρια. Ο όρος Gram αρνητικοί αναφέρεται στην διαδικασία χρώσης για την διαφοροποίηση των ειδών των οργανισμών. Οι οργανισμοί Escherichia coli (E.coli), που βρίσκονται στα περιττώματα θερμόαιμων ζώων ήταν πάντα μέρος της διαδικασίας για τον έλεγχο κολοβακτηριδοειδών κοπρανωδών.

Η παρουσία κολοβακτηριδοειδών δεν είναι πάντα ενδεικτική για μόλυνση από ανθρώπινες εκκρίσεις. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι η παρουσία κολοβακτηριδίων είναι *επαρκής δείκτης για να αποδειχθεί η παρουσία παθογόνων βακτηριών και ιών αλλά ανεπαρκής για την απόδειξη της παρουσίας επιβλαβών πρωτοζώων.*

Η παρουσία των E.coli μπορεί να συσχετισθεί με την παρουσία κοπρανώδους μόλυνσης και συνεπώς με την παρουσία εντερικών παθογόνων.

1.6.3.2 Καταμέτρηση και αναγνώριση βακτηρίων

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την καταμέτρηση των βακτηρίων είναι οι ακόλουθες:

- *Απευθείας καταμέτρηση σε θάλαμο μικροσκοπίου*
- *Καταμέτρηση σε τριβλίο*
- *Σε φίλτρο μεμβράνης*
- *Καλλιέργεια σε πολλαπλούς σωλήνες*
- *Δοκιμή παρουσίας-απουσίας*
- *Καταμέτρηση ετερότροφων οργανισμών σε τριβλίο*

Άλλοι μέθοδοι καταμέτρησης αλλά όχι αναγνώρισης είναι η μέθοδος HPC (Heterotrophic Plate Counting) καταμέτρηση σε πλάκα με θρεπτικό μέσο. (Tchobanoglous, 2006)

1.7 Διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs)

Οι διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης, χρησιμοποιούνται για την οξείδωση πολύπλοκων οργανικών συστατικών που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα, τα οποία είναι δύσκολο να αποκοδομηθούν βιολογικά σε απλούστερα τελικά προϊόντα. Μάλιστα η μερική οξείδωση, είναι ικανή να καταστήσει ορισμένες ενώσεις πιο δεκτικές στην βιολογική επεξεργασία ή να μειώσει την τοξικότητα τους.

1.7.1 Θεωρία των AOPs

Οι διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης αφορούν το σχηματισμό και την χρήση της ελεύθερης ρίζας του υδροξυλίου ($HO^{\cdot}$) ως ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο για την καταστροφή ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να οξειδωθούν με την χρήση συμβατικών οξειδωτικών μέσων (π.χ οξυγόνο, όζον, χλώριο) όπως φαίνεται στον πίνακα. Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H^{-} και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες.

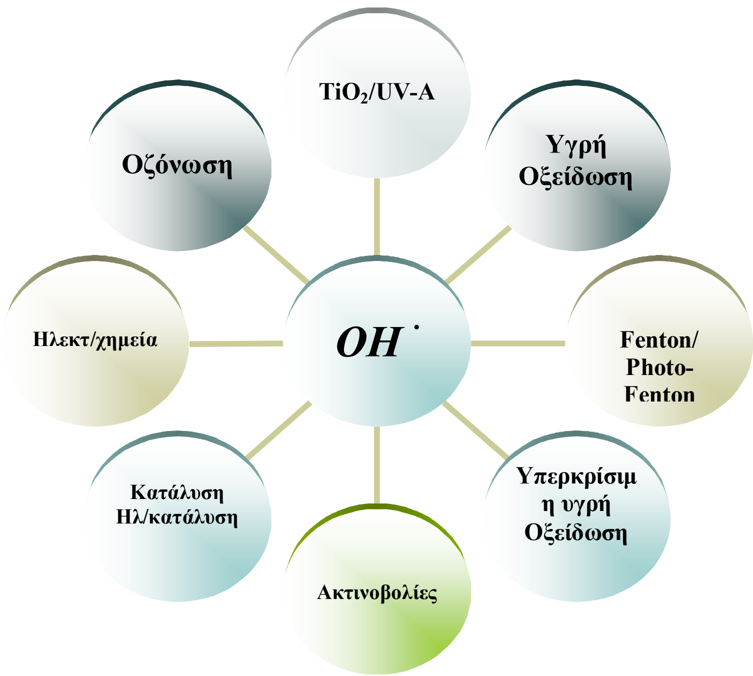
Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2, H_2O και ανόργανα άλατα. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και *είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανηγμένες ενώσεις χωρίς κάποιο περιορισμό στην κλάση ή την ομάδα των ενώσεων σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά.*

Στις AOPs οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποκοδομούνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε άλλη φάση. Δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικών.

Πίνακας 1- 5 Σύγκριση του οξειδωτικού δυναμικού διαφόρων οξειδωτικών μέσων

Οξειδωτικό Μέσο	Ηλεκτροχημικό δυναμικό οξείδωσης (EOP),V
Φθόριο	**3.06**
Ρίζα υδροξυλίου	**2.80**
Οξυγόνο (ατομικό)	**2.42**
Όζον	**2.08**
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	**1.78**
Υπό- χλωριώδες	**1.49**
Χλώριο	**1.36**
Διοξείδιο του χλωρίου	**1.27**
Οξυγόνο (μοριακό)	**1.23**

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου και έχουν εφαρμογή σε εμπορική κλίμακα είναι: ***(α) όζον/UV, (β) όζον/H_2O_2, (γ) όζον/UV/H_2O_2, (δ) H_2O_2/UV,*** *ενώ υπό δοκιμή είναι εφαρμογές που χρησιμοποιούν υπεροξείδιο του υδρογόνου σε συνδυασμό με απορρόφηση ακτινοβολίας από μεταλλικά οξείδια ημιαγωγών σε αιώρηση νερού (καταλύτης)*.



Εικόνα 1- 2 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης (Poulios, 1998)

1.7.2 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των AOPs

Τα πλεονεκτήματα των προχωρημένων μεθόδων οξείδωσης είναι τα ακόλουθα:

- *Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος.*
- *Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.*
- *Σημαντικό πλεονέκτημα των OH˙ είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.*
- *Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις AOPs διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιο-αποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.*
- *Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.*
- *Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.*
- *Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης. (Poulios, 1998)*
- *Δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας*

Τα μειονεκτήματα που θα μπορούσαμε να αναφέρουμε σχετικά με τις διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης είναι:

- *Σχετικά ακριβά αντιδραστήρια*
- *Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας.*

1.8 Απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία UV

Οι μικροβιοκτόνες ιδιότητες της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από υπεριώδεις (UV, Ultraviolet) πηγές φωτός, έχουν χρησιμοποιηθεί σε μία ποικιλία εφαρμογών από τις αρχές του 1900. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε στην τροφοδοσία νερού υψηλής ποιότητας, ενώ ως απολυμαντικό υγρών αποβλήτων κατά την διάρκεια του 1990. Το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος στο οποίο λαμβάνει χώρα η UV ακτινοβολία είναι μεταξύ 100 και 400nm. Το μικροβιοκτόνο μήκος κύματος της UV ακτινοβολίας είναι περίπου μεταξύ των 220 και 320 nm.

1.8.1 Μικροβιοκτόνος δράση της UV ακτινοβολίας

Η υπεριώδης ακτινοβολία διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών και απορροφάται από τα κυτταρικά συστατικά τους (DNA και RNA) εξοντώνοντας τους ή *καθιστώντας τους ανίκανους να πολλαπλασιαστούν. Η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί ζημιά στο μικροβιακό DNA ή RNA σε μήκος κύματος περίπου στα 260 nm (**Εικόνα 1-3**). Είναι η αιτία του διμερισμού της θυμίνης, η οποία μπλοκάρει την αντιγραφή των νουκλεϊνικών οξέων και έτσι αδρανοποιεί αποτελεσματικά τους μικροοργανισμούς.*

Εικόνα 1- 3 Μηχανισμός δράσης της UV ακτινοβολίας

Γενικά η αντίσταση των μικροοργανισμών στην UV ακτινοβολία, είναι η ίδια με αυτήν που παρουσιάζουν και στα χημικά απολυμαντικά., δηλαδή ιοί με δίκλωνο DNA > κολιφάγοι MS-2 > σπόρια βακτηρίων >εντερικοί ιοί με δίκλωνο RNA > εντερικοί ιοί με μονόκλωνο RNA> vegetative βακτήρια. (Maier, et al, 2000)

Η ακτινοβολία UV αποτελεί ένα φυσικό τρόπο απολύμανσης χωρίς να αναμένονται περιβαλλοντικές επιπτώσεις, εφόσον δεν υπάρχουν χημικές επιδράσεις. (Κούγκολος, 2005)

1.8.2 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της UV ακτινοβολίας

Πλεονεκτήματα:

- *Αποδοτικό απολυμαντικό*
- *Μη υπολειμματική τοξικότητα*
- *Περισσότερο αποδοτικό από το χλώριο στην απενεργοποίηση των περισσότερων ιών, σπόρων, κυστών*
- *Μη σχηματισμός DBP (υπο-προϊόντα απολύμανσης) στις δοσολογίες που χρησιμοποιούνται για την απολύμανση*
- *Δεν αυξάνει το επίπεδο των TDS (ολικά διαλυμένα στερεά) στην επεξεργασμένη εκροή*
- *Αποδοτικό στην καταστροφή των ανθεκτικών οργανικών συστατικών όπως η NDMA (N- νιτροσοδιμεθυλαμίνη)*
- *Βελτιωμένη ασφάλεια σε σχέση με την χρήση χημικών απολυμαντικών*
- *Απαιτεί μικρότερο χώρο από την απολύμανση με χλώριο*

- *Σε υψηλότερες δόσεις UV από αυτές που απαιτούνται, η ακτινοβολία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειώσει τη συγκέντρωση ιχνο-ποσοτήτων οργανικών συστατικών (π.χ. NDMA, νιτροσοδιμεθυλαμίνη)*

Μειονεκτήματα :

- *Μη άμεση μέτρηση για τον έλεγχο της επιτυχίας της απολύμανσης*
- *Δεν παρέχει υπολειμματική συγκέντρωση*
- *Λιγότερο αποδοτικό στην απενεργοποίηση κάποιων ιών, σπόρων και κυστών στις χαμηλές δοσολογίες που χρησιμοποιούνται για κολοβακτηρίδια*
- *Καταναλώνει ενέργεια*
- *Είναι κρίσιμος ο υδραυλικός σχεδιασμός του UV συστήματος*
- *Σχετικά ακριβό*
- *Απαιτείται μεγάλος αριθμός UV λυχνιών όταν χρησιμοποιούνται συστήματα χαμηλής – πίεσης χαμηλής- έντασης*
- *Οι λυχνίες χαμηλής-πίεσης χαμηλής-έντασης απαιτούν καθαρισμό με οξύ για να απομακρυνθούν οι επικαθίσεις αλάτων*
- *Διαθεσιμότητα του χημικού συστήματος για βοηθητικές χρήσεις, όπως ο έλεγχος οσμών. (Tchobanoglous, 2006).*

1.9 Απολύμανση με υπεροξικό οξύ

1.9.1 Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά

Το υπεροξικό οξύ (CH_3CO_3H, PAA) είναι το υπεροξείδιο του οξικού οξέος (AA). Το PAA είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και απολυμαντικό. Η δυνατότητα οξείδωσής του είναι μεγαλύτερη από αυτή του χλωρίου ή διοξειδίου του χλωρίου.

Το PAA είναι διαθέσιμο στο εμπόριο, γνωστό ως αιθανοϋπεροξείδιο (ethaneperoxide acid), υπεοξυοξικό οξύ (peroxyacetic acid) ή ακετυλουδροξείδιο (acetyl hydroxide), σε διάλυμα ισορροπίας τεσσάρων ενώσεων που περιλαμβάνουν οξικό οξύ (AA), υπεροξείδιο του υδρογόνου (HP), υπεροξικό οξύ (PAA), και νερό όπως παρουσιάζεται στην εξίσωση που ακολουθεί:

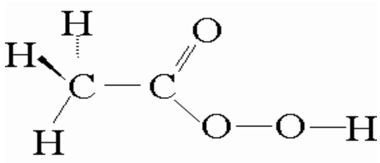
$$CH_3CO_3H + H_2O \rightarrow CH_3CO_2H + H_2O_2 \quad (1)$$

όπου

CH_3CO_2H = οξικό οξύ (AA)

CH_3CO_3H = υπεροξικό οξύ (PAA)

H_2O_2 = υπεροξείδιο υδρογόνου (HP)



Αν και το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι επίσης ένα απολυμαντικό που συμβάλλει στην απολυμαντική δύναμη του PAA μίγματος, το υπεροξικό οξύ (PAA) είναι μια πιο ισχυρή αντι-μικροβιακή ουσία από το υπεροξείδιο του υδρογόνου HP, που είναι γρήγορα ενεργό σε χαμηλές συγκεντρώσεις ενάντια σε ένα ευρύ φάσμα μικροοργανισμών.

Το PAA συνδυάζει τα χαρακτηριστικά του ενεργού οξυγόνου ενός υπεροξειδίου, στο εσωτερικό ενός μορίου οξικού οξέος και ανήκει στην κατηγορία των οργανικών υπεροξείδιων, τα οποία ανήκουν στις τεχνητές χημικές ουσίες .

Τα οργανικά υπεροξείδια μπορούν να περιέχουν ρίζες υπεροξειδίου που είναι μια πηγή οξυγόνου. Η ρίζα υπεροξειδίου επίσης προάγει την αστάθεια και την καύση. Τα υπεροξείδια, γενικά, είναι υψηλής-ενεργειακής κατάστασης ενώσεις και, υπό αυτήν τη μορφή, μπορεί να θεωρηθούν θερμοδυναμικώς ασταθή.

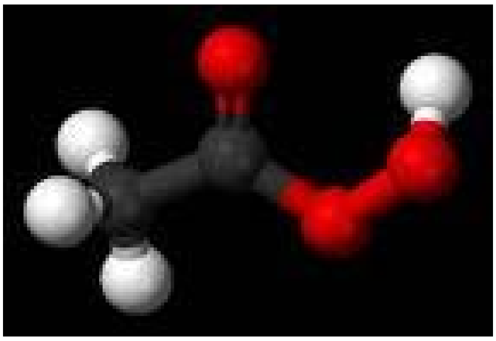
Το PAA είναι ένα διαυγές, άχρωμο υγρό και δεν είναι αφρώδες. Έχει μια ισχυρή μυρωδιά οξικού οξέος (το οξικό οξύ είναι το κύριο συστατικό του ξιδιού) και έχει όξινο pH (< 2). Για διάλυμα 5% PAA, 20% με 24% HP και 10% με 12% AA, το ειδικό βάρος είναι 1.10.

Το PAA είναι διαλυτό στο νερό σε όλες τις αναλογίες και στους πολικούς οργανικούς διαλύτες. Εντούτοις, είναι ελαφρώς διαλυτό στους αρωματικούς διαλύτες.

Το διάλυμα PAA παράγεται από την αντίδραση του οξικού οξέος ή οξικού ανυδρίτη με το υπεροξείδιο υδρογόνου παρουσία θειικού οξέος, το οποίο ενεργεί ως καταλύτης. Η αντίδραση επιτρέπεται να συνεχιστεί πάνω από 10 ημέρες προκειμένου να επιτευχθούν οι υψηλές αποδόσεις PAA ως προϊόν.

Το υπεροξικό οξύ είναι λιγότερο σταθερό από το υπεροξείδιο υδρογόνου (HP). Ένα διάλυμα 40% PAA, χάνει 1-2% των ενεργών συστατικών του το μήνα, ενώ το HP (για ένα διάλυμα 30-90%) χάνει λιγότερο από 1% το χρόνο. Τα αραιά διαλύματα PAA είναι πιο ασταθή: ένα διάλυμα 1% χάνει το μισό της δύναμη μέσω της υδρόλυσης σε 6 ημέρες.

Τα διαλύματα PAA που υπερβαίνουν 15% αρχίζουν να παρουσιάζουν κάποιο βαθμό εκρηκτικότητας, αστάθειας, και ικανότητας αμέσου αντιδράσεως. Επομένως, πολλές βιομηχανικές εφαρμογές χρησιμοποιούν διαλύματα PAA μεταξύ 10% και 15% (πρωτίστως 12%). Σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της συγκέντρωσης είναι η απουσία του εκρηκτικού χαρακτηριστικού και η απουσία σημείου ανάφλεξης.



Εικόνα 1- 4 3DΧημικός τύπος του υπεροξικού οξέος

1.9.2 Αντι-μικροβιακή Δραστηριότητα

Οι Hutchings και Xezones (1949) παρουσιάζουν το PAA να είναι το πιο ενεργό από τα 23 μικροβιοκτόνα που εξετάστηκαν σε σπόρια Bacillus thermoacidurans. Οι Greenspan και MacKellar (1951) βρήκαν να είναι βακτηριοκτόνο σε ποσοστό 0.001%, μυκητοκτόνο σε ποσοστό 0.003% και σποριοκτόνο σε ποσοστό 0.3%.

Ακόμη και σε αέρια μορφή, το PAA κατέδειξε το υψηλότερο ποσοστό θανάτωσης στη χαμηλότερη συγκέντρωση σε σύγκριση με μια ευρεία ποικιλία διαθέσιμων δοκιμασμένων απολυμαντικών.

Η αποδοτικότητα της απολύμανσης από το PAA προς τους μικροοργανισμούς μπορεί να ταξινομηθεί σε γενική βάση ως εξής: βακτήρια > ιοί > βακτηριακά σπόρια > κύστες πρωτόζωων.

1.9.3 Τρόπος Δράσης του Υπεροξικού Οξέος

Η απολυμαντική δραστηριότητά του βασίζεται στην απελευθέρωση του ενεργού οξυγόνου. Είναι πιθανό ότι ευαίσθητα σουλφυδρύλια και χημικοί δεσμοί θείου στις πρωτεΐνες, τα ένζυμα, και άλλα προϊόντα μεταβολισμού οξειδώνονται και οι διπλοί δεσμοί αντιδρούν. Υποδηλώνεται ότι το PAA διαρρηγνύει τη χημείο-οσμωτική λειτουργία της λιπο-πρωτεΐνης στην κυτταρική μεμβράνη και την μεταφορά στο εσωτερικό του κυτταρικού τοιχώματος.

Κατά συνέπεια, μπορεί να είναι εξίσου αποτελεσματικό ενάντια στην εξωτερική μεμβράνη των λιπο-πρωτεϊνών, διευκολύνοντας τη δράση του ενάντια στα Gram-negative (αρνητικά) κύτταρα. Η δράση του ως μέσο πρωτεϊνικής αλλοίωσης, μας επιτρέπει να επεξηγήσουμε τα χαρακτηριστικά του ως τοξικό παράγοντα για σπόρια.

Επιπλέον, ενδοκυτταρικά το PAA μπόρεσε να οξειδώσει θεμελιώδη ένζυμα κατά συνέπεια ζωτικής σημασίας βιοχημικά μονοπάτια, ενεργής μεταφοράς στις μεμβράνες, με αποτέλεσμα την μείωση των επιπέδων των ενδοκυτταρικών διαλυτών ουσιών .

Αποδεικνύεται λοιπόν ότι το PAA δρα στις βάσεις των μορίων DNA.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα του PAA είναι ότι μπορεί να αδρανοποιήσει την καταλάση, ένα ένζυμο που είναι γνωστό για την ικανότητα δέσμευσης των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου.

1.9.4 Υπό-προϊόντα

Τα προϊόντα αποσύνθεσης PAA είναι οξικό οξύ, υπεροξείδιο υδρογόνου, οξυγόνο και νερό. Υπάρχουν τρεις αντιδράσεις στις οποίες το PAA καταναλώνεται σε ένα υδατικό διάλυμα: αυτόματη αποσύνθεση, υδρόλυση, και καταλυτική αποσύνθεση .

Τιμή pH από 5.5 έως 8.2 θα οδηγούσε κυρίως σε αυτόματη αποσύνθεση σε οξικό οξύ και το οξυγόνο.

Έχει αποδειχθεί ότι το PAA δεν παράγει τοξικά ή μεταλλαξιογόνα υποπροϊόντα μετά από αντίδραση με οργανικό υλικό που υπήρχε σε επεξεργασμένα απόβλητα ή επιφανειακά νερά που χρησιμοποιούνται ως πόσιμο νερό. Επίσης παρατηρήθηκε ότι υποπροϊόντα που απομονώθηκαν από τα ύδατα ποταμών που στην επεξεργασία τους χρησιμοποιήθηκε υπεροξικό οξύ ήταν κυρίως καρβοξυλικά οξέα, τα οποία θεωρούνται μη μεταλλαξιογόνα.

Τα καρβοξυλικά οξέα σχηματίζονται από την οξείδωση της φυσικής οργανικής ύλης μέσα το νερό από το υπεροξικό οξύ.

Δεν παρατηρήθηκε η ύπαρξη αλογονομένων υποπροϊόντων κατά την απολύμανση με υπεροξικό οξύ (PAA). Αυτό είναι ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του υπεροξικού οξέος από τα άλλα χρησιμοποιημένα χημικά απολυμαντικά όπως το αεριώδες χλώριο, το υποχλωριώδες άλας νατρίου, το διοξείδιο χλωρίου ή το όζον.

Αν και μερικές μελέτες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι το υπεροξικό οξύ οδηγεί στο σχηματισμό μερικών αλογονομένων υπό-προϊόντων (DBPs) και σε μερική τοξικότητα, η ποσότητα και το φάσμα αυτών των υποπροϊόντων είναι πολύ λιγότερο από εκείνα που διαμορφώνονται από το χλώριο ή το όζον.

1.9.5 Παράγοντες που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της απολύμανσης με υπεροξικό οξύ (PAA)

Θερμοκρασία ➔ *το υπεροξικό οξύ μπορεί να ενεργήσει σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Εντούτοις, όπως οι άλλες χημικές απολυμαντικές ουσίες, ο ρυθμός μείωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του υπό επεξεργασία διαλύματος.*

pH ➔ *Το υπεροξικό οξύ επηρεάζεται από το pH, με μεγαλύτερη δραστικότητα σε χαμηλές τιμές pH. Στην περίπτωση των βακτηρίων, σε γενικές γραμμές, για τιμές pH από 5 μέχρι 8, οι μεταβολές στην απολυμαντική ικανότητα του υπεροξικού οξέος είναι μικρές. Αντιθέτως για pH > 9 παρουσιάζεται μείωση της αποδοτικότητας του.*

Ομοίως, η δραστικότητα του υπεροξικού οξέος εναντίον των περιττωματικών κολοβακτηρίων, ήταν μεγαλύτερη κάτω από ουδέτερες ή ελαφρώς όξινες συνθήκες.

TSS & BOD ➔ *Παρόλο που το υπεροξικό οξύ φαίνεται να είναι ένα αποτελεσματικό απολυμαντικό για τα απόβλητα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, σε γενικές γραμμές, διαπιστώθηκε ότι η αποδοτικότητα του ως απολυμαντικό αυξάνει με την μείωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS), (Gehr, 2002, Colgan, 2001, Sanchez-Ruiz, 1995) και του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), (Gehr, 2002, Colgan, 2001, Stampi, 2001, Meyer, 1976, Poffe, 1978) του απόβλητου ύδατος που απολυμαίνεται.*

Για συγκεντρώσεις ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) μεταξύ 10 και 40 mg/l, η επίδραση των TSS στην απολύμανση ήταν σταθερός (Stampi et al, 2001) ενώ ο Lefevre et al (1992) πραγματοποίησε ικανοποιητικά αποτελέσματα για απολύμανση δείγματος με επίπεδα TSS άνω των 100 mg/l.

Χρόνος Επαφής ➔ *Το μεγαλύτερο μέρος της μείωσης των μικροβιακών συγκεντρώσεων εμφανίζεται κατά τη διάρκεια των πρώτων 10 min (χρόνος επαφής), η αδρανοποίηση της καμπύλης παρουσιάζει συμπεριφορά, ως προς την κινητικής, αντίδρασης 1ης τάξης.*

1.9.6 Χρήσεις του υπεροξικού οξέος

Το υπεροξικό οξύ είναι ένα ισχυρό απολυμαντικό με ένα ευρύ φάσμα από αντιμικροβιακή δραστηριότητα.

Έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές βιομηχανίες συμπεριλαμβανομένης της επεξεργασίας τροφίμων, ποτών, ιατρικών, φαρμακευτικών ειδών, κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και χάρτου.

Λόγω της βακτηριοκτόνου, ιοκτόνου, μυκητοκτόνου, και σποριοκτόνου αποτελεσματικότητας του σε αυτές τις βιομηχανίες, η χρήση του PAA ως απολυμαντικό για τα απόβλητα αποχέτευσης απόβλητου ύδατος αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης.

Το υπεροξικό οξύ έχει εξεταστεί και έχει χρησιμοποιηθεί για την απολύμανση υγρών αποβλήτων στην Αγγλία, τη Φινλανδία, την Ιταλία, τη Βραζιλία και τον Καναδά. Οι επιθυμητές ιδιότητες PAA για την απολύμανση αποβλήτων, η ευκολία στην επεξεργασία (χωρίς μεγάλο κόστος), το ευρύ φάσμα δραστηριότητας ακόμη και με τη παρουσία ετερογενούς οργανικού υλικού, η απουσία επίμονων τοξικών ή μεταλλαξιογόνων υποπροϊόντων, η μη-απαίτηση απόσβεσης (δηλ., όχι από-χλωρίωση), η μικρή εξάρτηση από τις τιμές του pH, ο σύντομος χρόνος επαφών, και η αποτελεσματικότητα για εκροές αποβλήτων πρωτοβάθμιας και *δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή του υπεροξικού οξέος είναι μία ελκυστική ιδέα στα συστήματα απολύμανσης.*

Η απολύμανση με PAA μπορεί να είναι θετική και για εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων που διαθέτουν μακριές σωληνώσεις εκροής αποβλήτων (π.χ., θαλάσσιες εκβολές) επειδή ο χρόνος επαφής των εκβολών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απολύμανση, εξαλείφοντας την ανάγκη για δαπανηρές λεκάνες επαφή.

Το PAA έχει χρησιμοποιηθεί επίσης ή έχει μελετηθεί για διάφορες άλλες περιβαλλοντικές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένης της χρήσης ως απολυμαντικό για τους ιοντοεναλλάκτες, τους πύργους ψύξης. Το υπεροξικό οξύ αποδείχθηκε ότι είναι αποτελεσματικό για την παθογόνο μείωση στα βιοστερεά, μείωση των οσμών των στερεών, και την αποσυσσωμάτωση ιλύος .

Το PAA θα μπορούσε επίσης να είναι ευεργετικό δρώντας συνδυαστικά με άλλες εφαρμογές, όπως των υπεριωδών (UV) συστημάτων, για την απολύμανση στην υπερχείλιση των παντορροϊκών συστημάτων αποχέτευσης (CSO) απολύμανση, η οποία απαιτεί διαθεσιμότητα επεξεργασίας που δρα σύντομα και για μικρές χρονικές περιόδους.

Η EPA συμπεριλαμβάνει το PAA μεταξύ των πέντε απολυμαντικών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την απολύμανση των υπερχειλίσεων από τα παντορροϊκά συστήματα αποχέτευσης.

1.9.7 Ασφάλεια ως προς την χρήση του PAA

Εξαιτίας της χημικής τους φύσης, οι υπεροξικές ενώσεις είναι ισχυρά οξειδωτικά. Δεν παρουσιάζεται ο κίνδυνος τοξικότητας ή άλλοι κίνδυνοι όταν αραιώνεται στο νερό στην συγκέντρωση που είναι απαραίτητη, ως απολυμαντικά ή αποστειρωτικά διαλύματα. Εντούτοις, θα πρέπει να αντιμετωπίζεται με σύνεση όπως με κάθε ισχυρό οξειδωτικό. Διαρροές θα πρέπει να καλύπτονται με ασθενή (αραιά) αναγωγικά μέσα, όπως είναι το θειώδες άλας του νατρίου. Επίσης οργανικά υλικά και ιόντα βαρέων μετάλλων χαλκού, σιδήρου και μαγγανίου πρέπει να αποφεύγονται γιατί μπορεί να αποτελέσουν αιτία αποσύνθεσης, τόσο ταχείας ώστε να προκληθεί ανάφλεξη και δημιουργία φωτιάς.

1.9.8 Μειονεκτήματα

Μειονεκτήματα που παρουσιάζει η απολύμανση με χρήση PAA είναι η αύξηση του οργανικού φορτίου στα απόβλητα αποχέτευσης, η ενδεχόμενη μικροβιακή επανέκαμψη λόγω του απομείναντος οξικού οξέος (το AA είναι επίσης ένα προϊόν του αποσυντεθειμένου PAA), και η μειωμένη απολυμαντική ικανότητα ενάντια σε ορισμένους ιούς και *παράσιτα (π.χ., Giardia lamblia κύστες και Cryptosporidium parvum oocysts). Η αύξηση του οργανικού φορτίου στα υγρά απόβλητα οφείλεται στο οξικό οξύ, το οποίο είναι ήδη παρόν στο μίγμα PAA και σχηματισμένο μετά από την αποσύνθεση του PAA.*

Για παράδειγμα, για δόση 5 mg/L PAA θα παραχθούν 13 mg/L οξικού οξέος (υποθέτοντας την θεωρητική στοιχειομετρία της αποσύνθεσης PAA), έχοντας ως αποτέλεσμα το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) να είναι περίπου 14 mg/L.

Επειδή το οξικό οξύ είναι εύκολα βιο-διασπάσιμο, αυτή η πρόσθετη πηγή τροφής μπορεί να οδηγήσει σε μικροβιακή επανέκαμψη εάν δεν υπάρχει υπολειμματικό PAA στα απόβλητα αποχέτευσης.

O Lazarova et al. (1998) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το PAA μπορεί να μην είναι κατάλληλη τεχνολογία για την απολύμανση απόβλητου ύδατος εξαιτίας της ιδιαίτερης αύξησης του οργανικού φορτίου στα απόβλητα αποχέτευσης (Kitis, 2004).

1.10 Φωτοκατάλυση (UV-A/TiO_2)

Στην παρούσα εργασία θα μελετηθεί η δράση του υπεροξικού οξέος σε συνδυασμό με την απορρόφηση UV-A ακτινοβολίας από μεταλλικά οξείδια ημιαγωγού (T_iO_2) σε αιώρηση στο νερό, το οποίο δρα ως καταλύτης (φωτοκατάλυση παρουσία υπεροξικού οξέος ***(CH_3CO_2H/UV-A/TiO_2)****. Επίσης θα μελετηθεί η αποτελεσματικότητα των παραπάνω μεθόδων, μεμονωμένα, και στην συνέχεια θα γίνει σύγκριση της αποτελεσματικότητα τους όταν αυτές δρουν ταυτόχρονα αλλά και κατά πόσο και με ποιον τρόπο επιδρά η χρησιμοποίηση διαφορετικών συγκεντρώσεων της απολυμαντικής ουσίας.*

1.10.1 Τι είναι ετερογενής φωτοκατάλυση

Η διαδικασία της φωτοκαταλυτικής διάσπασης είναι μεγάλης σπουδαιότητας στον τομέα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ειδικότερα στα υγρά απόβλητα που περιέχουν μικρές ποσότητες από δυσκατέργαστα οργανικά συστατικά

Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη «φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη» (Mills and Hunte, 1997).

Τη φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως OH^-) 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 (Μανιός, 2003).

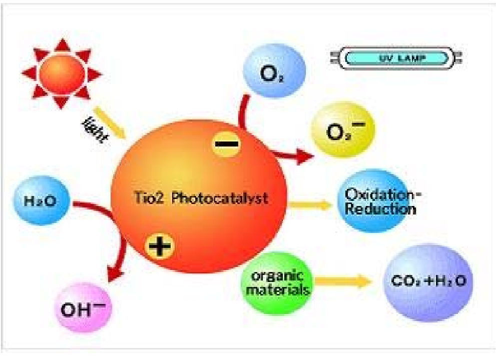
Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού. (Poulios, 1998)

1.10.2 Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης

Αρχικά, πριν την περιγραφή του μηχανισμού της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι απαραίτητη η αναφορά κάποιων σημαντικών ορισμών, που σχετίζονται με την ηλεκτρονιακή δομή των περισσότερων ημιαγώγιμων υλικών, και η οποίοι θα μας βοηθήσουν στην πληρέστερη κατανόηση της φωτοκατάλυσης: (Seprone and Emeline, 2002)

- ***Conduction band (CB) – διηγιρμένη στοιβάδα ή στοιβάδα 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).*
- ***Valence band (VB) – στοιβάδα σθένους:*** *Η μεγαλύτερη ενεργειακή συνέχεια σε ένα ημιαγωγό (ή μονωτή) που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 K.*
- ***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 ημιαγωγό.*

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



Εικόνα 1- 5 Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης με χρήση TiO_2

*Όπως φαίνεται στην **εικόνα 1-5**, η πρόπτωση πάνω σε ένα φωτοκαταλύτη που τις περισσότερες φορές είναι ένα ημιαγωγός (π.χ. 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, όπως αναφέρεται αναλυτικά και στην παράγραφο 1.10.5. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη στοιβάδα σθένους στην στοιβάδα αγωγιμότητας. Η μεταφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός θετικά φορτισμένου κενού (hole, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη, κοντά στην VB.

$$hv \rightarrow e^- + h^+$$

*Τα ζεύγη αυτά μπορούν είτε να επανασυνδεθούν απελευθερώνοντας ενέργεια (**$h^+ + e^- \rightarrow hv$ + θερμότητα, επανασύνδεση**), είτε να μεταφερθούν στην επιφάνεια του καταλύτη και να αντιδράσουν με τα μόρια που έχουν ροφηθεί στην επιφάνεια του.*

*Αυτά τα φωτο-ενεργοποιημένα κενά, σε υδατικά διαλύματα, αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και τα αποδομεί σε απλούστερα συστατικά (προς CO_2 ανόργανα άλατα). Εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών (**Πίνακας 1-5**, 2.8V), είναι εφικτή η προσβολή όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται σε υγρή και αέρια φάση (Poulios, 1998).*

Από την άλλη τα ηλεκτρόνια στη CB αντιδρούν με το οξυγόνο που περιέχεται στον αέρα (αναγωγή) με αποτέλεσμα την παραγωγή υπεροξειδικών ανιόντων (O_2^-), τα οποία στην συνέχεια σχηματίζουν H_2O_2 και στην συνέχεια H_2O. Σύμφωνα με τους Okamoto et al, υδροξυλικές ρίζες παράγονται όχι μόνο από τα κενά h^+ αλλά και από H_2O_2 από τις ρίζες O_2^-. Σύμφωνα δε με τους Tunesi and Anderson (1997) το H_2O_2 μπορεί και να φωτοδιασπαστεί, παράγοντας ρίζες υδροξυλίου που φυσικά έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος.

Η διαδικασία αυτή φαίνεται στις αντιδράσεις που ακολουθούν (με χρησιμοποίηση του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη) (Mills, 1997):

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+ \qquad E_{bg} = 3.1\ eV$$

$$h^+ + e^- \rightarrow hv + \text{θερμότητα} \qquad \text{(επανασύνδεση)}$$

Αντιδράσεις e_{cb}^- :

$O_2 + e_{cb}^- \rightarrow O_2^-$ *(αναγωγική δράση)*

$O_2 + 2e_{cb}^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$

$O_2^- + H_2O_2 \rightarrow OH\cdot + OH^- + O_2$

$H_2O_2 + e_{cb}^- \rightarrow OH\cdot + OH_{aq}^-$

$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH\cdot$ *(φωτοδιάσπαση H_2O_2)*

Αντιδράσεις h_{vb}^+ :

$Ti(IV)\text{-}H_2O + h_{vb}^+ \rightarrow Ti(IV)\text{-}OH\cdot + H_{aq}^+$ *(όξινο περιβάλλον)*

$Ti(IV)\text{-}OH^- + h_{vb}^+ \rightarrow Ti(IV)\text{-}OH\cdot$ *(βασικό περιβάλλον)*

$$R\text{-}H + \cdot OH \rightarrow R\cdot + H_2O$$

$$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot \rightarrow CO_2 + \text{ανόργανα ανιόντα}$$

Οι παράλληλες αυτές αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αναγέννηση του φωτοκαταλύτη, απαραίτητη προϋπόθεση για να χαρακτηριστεί το φαινόμενο ως καταλυτικό.

1.10.5 Φωτοκαταλύτες

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή. Αυτοί είναι συνήθως ημιαγωγοί.

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Ένα μειονέκτημα τους είναι ο επανασυνδυασμός των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, οπότε οδηγούμαστε στην παραγωγή φωτονίων ή θερμότητας (αντίδραση επανασύνδεσης) και όχι παραγωγή ριζών υδροξυλίου, μειώνοντας έτσι την φωτοκαταλυτική δραστικότητα των ημιαγωγών. Τρόποι αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι είτε η προσθήκη ενώσεων που προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (IEAs) είτε η προσθήκη οξειδωτικών, δημιουργώντας εναλλακτικές «πηγές» ριζών υδροξυλίου. Μία κοινή λύση είναι η παροχή O_2 στο διάλυμα για την δέσμευση των ηλεκτρονίων και την παράταση της ζωής των θετικών οπών ($e^-_{cb} + O_2 \rightarrow O_2^-$) (Τσίμας, 2007).

Ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να διαθέτει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- *Φωτοκαταλυτικά ενεργός*
- *Να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα*
- *Βιολογικά και χημικά αδρανής*

- *Φωτοσταθερός*
- *Χαμηλού κόστους*
- *Μη τοξικός*

Σε αναζήτηση ενός ημιαγωγού που να είναι φωτοχημικά ενεργός ως ενεργοποιητής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοπαραγόμενης στοιβάδας σθένους πρέπει να είναι αρκούντως θετικό στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου ·OH, οι οποίες μπορούν να μεταγενέστερα να οξειδώσουν τους οργανικούς ρυπαντές και το δυναμικό οξειδοαναγωγής από το φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο της διηγιρμένης στοιβάδας, πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό ώστε να είναι σε θέση να ελαττώσει το προσροφημένο O_2 σε υπεροξειδικά ανιόντα.

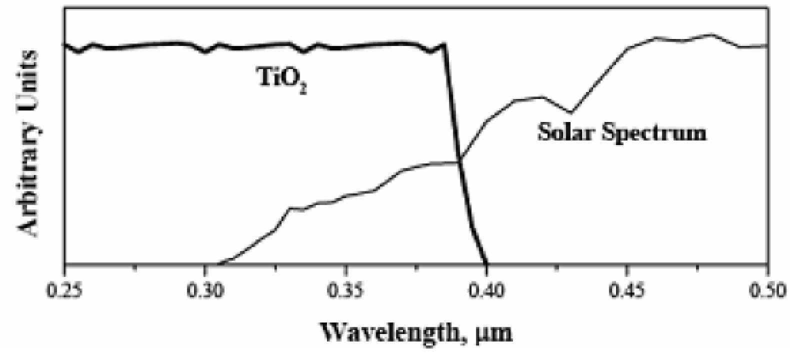
Οι Si, TiO_2, ZnO,WO_3, CdS, ZnS, $SrTiO_3$, SnO_2, WSe_2, Fe_2O_3, κλπ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοκαταλύτες.

Η οξείδωση πολλών ρυπαντών, και ειδικότερα τα οργανικά είδη, απαιτεί υψηλά δυναμικά με το αποτέλεσμα η περιοχή της στοιβάδας σθένους στην διεπιφάνεια του ημιαγωγού –ηλεκτρολύτη να πρέπει να είναι αρκετά θετική, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το TiO_2 και το CdS. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι φωτο-δημιουργημένες οπές θα έχουν ενέργεια για να οξειδώσουν τα οργανικά συστατικά μέσω της δημιουργίας ριζών υδροξυλίου. Το δυναμικό της οξειδοαναγωγής πρέπει να βρίσκεται στο εσωτερικό του ενεργειακού κενού του φωτοκαταλύτη. Αυτό συμβαίνει μόνο στην περίπτωση του TiO_2 και $SrTiO_3$.

Γενικά οι ρυπαντές είναι οργανικοί και ο ημιαγωγός που χρησιμοποιείται είναι το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2. Το σύνολο των οργανικών ρυπαντών που μπορούν να φωτο-ανοργανοποιηθούν εξολοκλήρου από οξυγόνο, χρησιμοποιώντας το TiO_2 ως ενεργοποιητή, είναι πολύ ευρύ και περιλαμβάνει πολλούς αλειφατικούς, αρωματικούς ρυπαντές, απορρυπαντικά, βαφές, παρασιτοκτόνα και φυτοφάρμακα.

Το TiO_2 παρουσιάζει συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστικότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του.

*Μόνο πρόβλημά του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος <388nm). Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας ,περίπου το 6% του ηλιακού φάσματος (**Εικόνα 1-6**). (Parsons et al, 2004)*



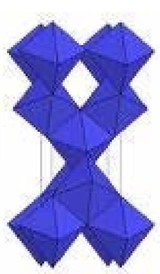
Εικόνα 1- 6 Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και φάσμα εκπομπής του ήλιου (Malato, 2004)

Παρόλα αυτά, τα πλεονεκτήματα του έχουν καταστίσει το TiO_2, ως το ημιαγώγιμο υλικό στο πεδίο των φωτοκαταλυτών στην εξυγίανση του νερού. Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO_2, και πιο συγκεκριμένα, οι τύποι ρουτίλιο, ανατάση και μπρουκίτης (rutile, anatase και brookite). Οι σημαντικότερες μορφές του TiO_2 είναι η ανατάση και το ρουτίλιο με E_{bg} 3.2 και 3.0 eV και γι΄αυτό απορροφούν στο υπεριώδες φάσμα. (Parsons, 2004)

Το TiO_2 σε μορφή ανατάσης παρουσιάζεται να είναι περισσότερο αποτελεσματικός ημιαγωγός για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Αυτό συμβαίνει λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των •OH και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h .

Στα μεταγενέστερα χρόνια, ο τύπος καταλύτη Degussa P-25 TiO_2, αποτέλεσε πρότυπο φωτοαντιδραστικότητας στις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Υπάρχει μία ευρεία ποικιλία φωτοαντιδραστικότητας προερχόμενη από δείγματα μιγμάτων που εμπεριέχουν μεταβλητή αναλογία ανατάσης και ρουτίλιου. (Amemiya, 2004)

Ο φωτοκαταλύτης Degussa P25 TiO_2 παράγεται από την υδρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία (άνω των 1200^o C) του $TiCI_4$, παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Το TiO_2 επεξεργάζεται επιπλέον με ατμό για την απομάκρυνση του HCl το οποίο παράγεται από την αντίδραση. Το προϊόν που προκύπτει είναι 99.5% καθαρό TiO_2 (με αναλογία ανατάση:ρουτίλιο, 70:30), χωρίς πόρους με ειδική επιφάνεια 50±15 m^2/g και μέση διάμετρο σωματιδίων της τάξης των 21nm. (Mills, 1997)



Εικόνα 1- 7 Δομή του TiO_2 /anatase

Ο φωτοκαταλύτης οφείλει την δράση του στο γεγονός ότι όταν φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος, προσπίπτουν πάνω στην επιφάνεια του, ηλεκτρόνια προωθούνται από την στοιβάδα σθένους στην στοιβάδα αγωγιμότητας. Αυτό δημιουργεί θετικά φορτισμένες οπές στην στοιβάδα σθένους. Στα υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα ΟΗ- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς ρίζες υδροξυλίου (ΟΗ·). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο.

Το ελάχιστο μήκος κύματος που απαιτείται για την προώθηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης (Band gap energy, E_{bg}) του φωτοκαταλύτη και δίνεται από τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο:

$$\boxed{E_{bg} = h * c/ \lambda_{min} \Rightarrow \lambda_{min} = 1240/ E_{bg}}$$

Όπου

E_{bg} ➔ *ενέργεια κενής ζώνης (Band gap Energy)*

λ_{min} ➔ *ελάχιστο μήκος κύματος*

h ➔ *η σταθερά του Planck ($6.6261*10^{-34}$ J*s)*

c ➔ *η ταχύτητα του φωτός ($2.99792*10^{8}$ m/s)*

Πίνακας 1- 6 Ενέργεια Κενής Ζώνης (E_{bg}) διαφόρων φωτοκαταλυτών

Φωτοκαταλύτης	Ενέργεια (eV)	Φωτοκαταλύτης	Ενέργεια (eV)
Si	**1.1**	ZnO	**3.2**
TiO_2 (rutile)	**3.0**	TiO_2 (anatase)	**3.2**
WO_3	**2.7**	CdS	**2.4**
ZnS	**3.7**	$SrTiO_3$	**3.4**
SnO_2	**3.5**	WSe_2	**1.2**
Fe_2O_3	**2.2**	a-Fe_2O_3	**3.1**

1.10.6 Αδρανοποίηση E.coli με φωτοκαταλυτική οξείδωση

Ο μηχανισμός του κυτταρικού θανάτου έχει αποτελέσει θέμα έρευνας τα τελευταία χρόνια. Ένα κοινό χαρακτηριστικό σε όλο τον μηχανισμό φαίνεται να είναι η αρχική φθορά της κυτταρικής μεμβράνης που ακολουθείται από την καταστροφή των ενδοκυτταρικών συστατικών.

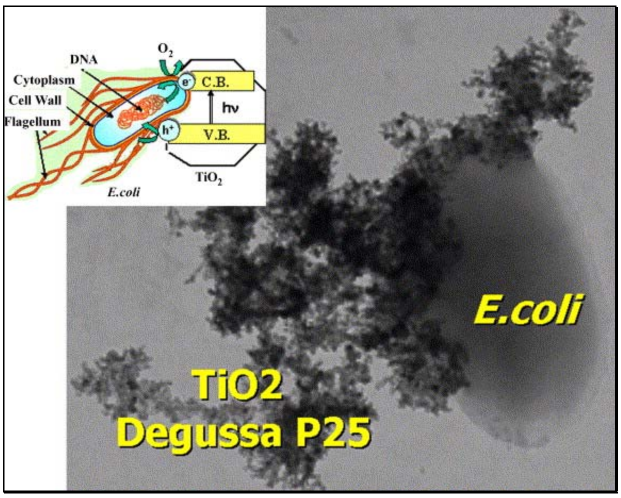
Παρουσία των κατάλληλων οξειδο-αναγωγικών ζευγών, αυτοί οι μεταφορείς ηλεκτρικών φορτίων είναι σε θέση να προκαλέσουν μειώσεις και οξειδώσεις. Οι ρίζες *υδροξυλίου είναι πλέον δεκτές ως αντιδρώντα στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση πολλών οργανικών ενώσεων.*

Οι Dorfman και Adams (1973) δήλωσαν ότι η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα περισσότερα βιολογικά μόρια στο ελεγχόμενο ρυθμό διάχυσης. Για το λόγο αυτό η αδρανοποίηση των E.coli από την ρίζα υδροξυλίου, η οποία παράγεται από τη φωτοκαταλυτική δράση, εξαρτάται και από τους περιορισμούς μαζικής μεταφοράς διαμέσου του κυτταρικού τοιχώματος ή της κυτταρικής μεμβράνης και από την σύντομη ημι-ζωή της ρίζας. (Bekbolet and Araz, 1996)

Η φωτοκαταλυτική καταστροφή της ενδοτοξίνης των E.coli η οποία είναι ένα ζωτικό συστατικό της κυτταρικής μεμβράνης, πάνω σε μία λεπτή ταινία TiO_2 μελετήθηκε από τον Sunada et al (2003). Η καταστροφή των κυττάρων E.coli βρέθηκε να συνοδεύεται από την μείωση της ενδοτοξίνης και αυτό υπονοεί ότι η φωτοκατάλυση με διοξείδιο του τιτανίου κατέστρεψε την εξωτερική μεμβράνη του βακτηριακού κυττάρου.

Οι συγγραφείς προτείνουν ότι η επιφάνεια επίδρασης του TiO_2 με τα E.coli διαδραματίζεται σε pH 6 και ευνοείται όσο τα E.coli είναι αρνητικά φορτισμένα με pH μεταξύ 3 και 9.

Ο Maness et al (1999) πρότεινε ότι οι ρίζες υδροξυλίου υπεροξείδιο ή υπεροξείδιο του υδρογόνου, δημιουργούνται στην επιφάνεια του TiO_2 και επιτίθενται στα πολυακόρεστα φωσφολιπίδια που υπάρχουν στην βακτηριακή κυτταρική μεμβράνη. Η αρχική αυτή επίθεση οδηγεί στην καταστροφή της κυτταρικής μεμβράνης και τα μόρια του φωτοκαταλύτη μπορούν να έχουν πρόσβαση στο κατεστραμμένο κύτταρο μέσω της φαγοκύττωσης προκαλώντας επιπλέον φωτοκαλυτική ζημιά στο εσωτερικό του κυττάρου. Αλλαγές στην συγκέντρωση των συστατικών της κυτταρικής μεμβράνης με τον επιπλέον φωτισμό, έδειξαν ότι η εξωτερική μεμβράνη λειτουργεί ως εμπόδιο , ενώ το στρώμα πεπτιδογλυκάνη δεν έχει περιοριστική λειτουργία.



Εικόνα 1- 8 TiO_2 Degussa P25 σε επαφή με E.coli K-12 cells (V.A Nadtochenko, 2005)

Συμπερασματικά, η φωτοκαταλυτική αντίδραση αρχίζει με μία μερική αποδόμηση της εξωτερικής μεμβράνης και ακολουθείται από την διατάραξη της κυτταροπλασματικής μεμβράνης κάτι που έχει ως αποτέλεσμα τον κυτταρικό θάνατο.

Μία κινητική ανάλυση απέδειξε ότι η φθορά του κυτταρικού τοιχώματος πραγματοποιείται σε λιγότερο από 20 min και ακολουθείται από βαθμιαία καταστροφή της κυτταροπλασματικής μεμβράνης και των ενδοκυτταρικών συστατικών. Ο Huang et al (2000) επίσης ανέφεραν ότι συνεχής βακτηριακή επίδραση σημειώνεται και μετά την λήξη της λειτουργίας της UV ακτινοβόλησης (McCullagh, 2006)

1.10.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης

- ***Η ποσότητα και το είδος του φωτοκαταλύτη*** ➔ *Η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μία βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων. Εάν η βέλτιστη αυτή τιμή ξεπεραστεί η παραπάνω ποσότητα καταλύτη μπορεί ακόμα και να μειώσει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που προκαλείται.(Τσίμας, 2007). Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από την συγκέντρωση του ρύπου, αλλά και από τον ρυθμό σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου. (Gogate et al, 2004)*

- ***Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα*** ➔*Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινόβοληση του καταλύτη ακόμα και αν η ένταση του φωτός είναι μικρή. Αυτό είναι και το κυριότερο πρόβημα στον σχεδιασμό μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρες (Mukherjee and Ray, 1999). Στις περιπτώσεις που ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην προσπίπτουσα ακτινοβολία.*

- ***Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας***➔*Το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης που αντιστοιχεί στον ημιαγωγό καταλύτη, π.χ για το TiO_2 καταλύτη που έχει ενέργεια κενής ζώνης 3.02 eV, το ιδανικό μήκος κύματος είναι στα 400 nm (Herrmann, 1999). Το ηλιακό φως μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διέγερση του καταλύτη σε ορισμένες περιπτώσεις (Bauer, 1994; Yawalkar et al., 2001). Στην περίπτωση του TiO_2, η χρήση του είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα του. (Gogate et al, 2004)*

- ***Η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος*** ➔ *Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού OH· στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των OH· με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέρα του σημείου αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών OH·. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες OH· παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου.*

Για υψηλής συγκέντρωσης εκροές, μπορεί να μην παρατηρηθεί απολύτως καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου και η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη. Ο Herrmann (1999) ανέφερε ότι δεν παρατηρήθηκε καμία μείωση για πραγματικές εκροές με COD 800 g/l και χρειάστηκε να αραιωθεί 1000 φορές, πριν παρατηρηθεί μείωση του COD.

- ***Οξυγόνο*** ➔ *Η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ βοηθάει και στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Στην περίπτωση που η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού του νερού, επειδή οι ρύποι είναι οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίηση τους. (Malato, 2004)*

- ***pH*** ➔ *Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης. Για κάποιους ρύπους, που είναι ελαφρώς όξινοι, ο ρυθμός της φωτοκατάλυσης αυξάνει σε χαμηλότερα pH λόγω της αύξησης στην έκταση της προσρόφησης σε όξινες συνθήκες. Κάποιοι ρύποι, που υδρολύονται ή αποσυντίθονται κάτω από αλκαλικές συνθήκες μπορεί να εμφανίσουν αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας της φωτοκατάλυσης αυξανόμενου του pH.*

- ***Θερμοκρασία*** ➔ *Συχνά τα φωτοκαταλυτικά συστήματα, χρησιμοποιούνται σε συνθήκες δωματίου, αλλά εξαιτίας της αντίδρασης επανασύνδεσης που αναφέραμε παραπάνω, εκλύεται ενέργεια , η οποία προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας.*

Εάν η θερμοκρασία αναμένεται να υπερβεί τους 80^o C, η ενδιάμεση ψύξη ενδείκνειται, αφού θα υπάρξει μία δραστική μείωση του ρυθμού της αντίδρασης πάνω από τους 80^oC. Σε θερμοκρασίες πάνω από 80^o C, η εξωθερμική προσρόφηση του ρυπαντή γίνεται δυσμενής, οδηγώντας σε μία ελαττούμενη δραστηριότητα και συνεπώς μείωση στον ρυθμό της αντίδρασης

(Herrmann, 1999). Σε θερμοκρασίες των 20–80^oC, συνήθως παρατηρείται ασθενής εξάρτηση της φωτοκατάλυσης από την θερμικρασία (Zeltner et al., 1993;Fox and Duley, 1993; Hofstadler et al., 1994;Andreozzi et al.2000).

- ***Επίδραση των ιόντων***➔*Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει την διαδικασία της αποδόμησης μέσω της προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολία. Είναι ένας σημαντικός παράγοντας, διότι στα πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα υπάρχουν άλατα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, άλατα τα οποία βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Έχουν γίνει πολλές αναφορές στην βιβλιογραφία (Abdullah et al., 1990; Wei et al., 1990;Kormann et al., 1991; Butler and Davies, 1993;Yawalkar et al., 2001) σχετικά με τις επιδράσεις διαφόρων ανιόντων και κατιόντων. Μπορούμε να ισχυριστούμε ότι τα ιόντα CO_3^-, HCO_3^- (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επηρεάζουν την διαδικασία της προσρόφησης) και Cl^- (το οποίο επηρέαζει την προσρόφηση και απορροφά το υπεριώδες φως), επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση. Αντιθέτως θειικά, φωσφορικά και νιτρικά ιόντα έχουν μικρότερη επίδραση. Μάλιστα ο Yawalkar et al. (2001) έχουν μελετήσει την επίδραση των CO_3^-, HCO_3^- ,Cl^- και SO_4^- ιόντων στην συνολική πτώση του ρυθμού και παρατήρησαν ότι οι επιβλαβείς επιδράσεις τους γίνεται με την ακόλουθη σειρά: $SO_4^- < CO_3^- < Cl^- < HCO_3^-$.*

1.10.7 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της απολύμανσης με φωτοκατάλυση συνοψίζονται παρακάτω:

- ***Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση:*** *Η δράση των υδροξυλίων, που κυρίως παράγονται από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση και συνεπώς καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού.*
- ***Η καταστροφή οργανικών μορίων:*** *Πολύ συχνά τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς περιέχουν και μια σειρά από οργανικά συνήθως μόρια τοξικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο όπως τα φυτοφάρμακα. Η χρήση της φωτοκατάλυσης κατά τη διάρκεια της απολύμανσης έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών των μορίων.*
- ***Χαμηλό κόστος:*** *Το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιείται ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας (Μανιός, 2003) καθώς και το χαμηλό κόστος του καταλύτη.*

Επίσης η δυνατότητα ανάκτησης του, που συνεπάγεται την επαναχρησιμοποίηση του, έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου αλλά και συγχρόνως και την διαφύλαξη του περιβάλλοντος από επιπλέον χημικούς ρύπους.

- *Το TiO_2 που χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης στην διαδικασία δεν είναι τοξικό.*
- *Το O_2 που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.*
- *Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) η παρουσία της οποίας είναι απαραίτητη για την ενεργοποίηση του καταλύτη, κάτι που είναι ιδιαιτέρως σημαντικό για περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.*
- *Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH ($0 \leq pH \leq 14$)*
- *Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.*
- *Η λειτουργία της φωτοκατάλυσης μπορεί να γίνει σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.*
- *Η φωτοκατάλυση είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου.*
- *Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής μικρές απαιτήσεις ελέγχου και κόστους. (Τσίμας, 2007)*

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

- *Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβόληση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός από το υγρό, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.*
- *Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.*
- *Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία . (Gogate,2004)*

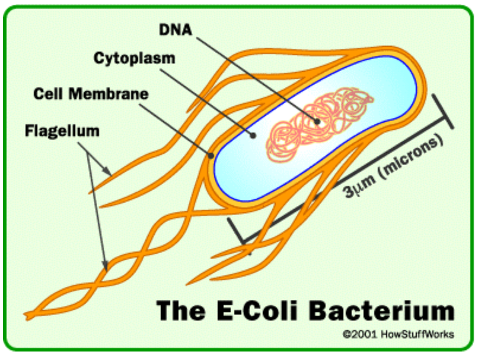
2. Πειραματική Διαδικασία

2.1 E.coli

Στην πραγματοποίηση των πειραμάτων που ακολουθούν χρησιμοποιείται ένας βακτηριακός δείκτης E.coli. Οι οργανισμοί Escherichia coli, βρίσκονται στα περιττώματα των θερμόαιμων ζώων και αποτελούν δείκτες ύπαρξης κοπρανώδους μόλυνσης.

Τα βακτήρια-δείκτες στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, καταμετρούνται με την μέθοδο της καταμέτρησης σε τριβλίο: από το διάλυμα που είναι μολυσμένο με βακτήρια, λαμβάνουμε μία ποσότητα πάνω σε θρεπτικό μέσο που υπάρχει στο τριβλίο, γίνεται επάλειψη του δείγματος σε όλη την επιφάνεια του τριβλίου και στην συνέχεια ακολουθεί η επώαση των E.coli σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας.

Οι αποικίες που δημιουργούνται, καταμετρώνται μετά από 24ωρη επώαση και εκφράζονται ως αποικίες που δημιουργήθηκαν (colony forming unots, cfu) ανά μονάδα όγκου διαλύματος (cfu/ml).



Εικόνα 2- 1 Κυτταρική δομή βακτηρίου E.coli

Το βακτηριακό στέλεχος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη ήταν E.coli K 12 (ATCC 23716, DSM 498) (DSMZ, γερμανική συλλογή Μικροοργανισμών και κυτταροκαλλιεργειών).

2.2. Χημικές Ενώσεις, Αντιδραστήρια

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες χημικές ενώσεις:

- ***Διάλυμα υπεροξικού οξέος (PAA)***➔*Το διάλυμα υπεροξικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν αρχικής συγκέντρωσης [CH_3CO_3H]=140 mg/L,* *OX-CTA, το οποίο υπόκειται σε αραιώσεις ανάλογα με την συγκέντρωση που χρησιμοποιείται στο εκάστοτε πείραμα.*

- ***Διάλυμα [$Na_2S_2O_3$]=160g/L*** ➔*Η χρήση του διαλύματος είναι αναγκαία για την απενεργοποίηση της δράσης του CH_3CO_3H, σε κάθε λήψη δείγματος. Πάντως μία υψηλή ποσότητα υπόλοιπου υπεροξικού οξέος παραμένει μετά την προσθήκη του $Na_2S_2O_3$.*
- ***Καταλάση (20mL/L)*** ➔ *Χρησιμοποιείται για την ολοκλήρωση της διάσπασης του υπολειπόμενου απολυμαντικού. Η προσθήκη της καταλάσης πριν το $Na_2S_2O_3$, δεν ήταν αποτελεσματική στην εξουδετέρωση του υπεροξικού οξέος, κάτι που αποδεικνύει ότι το ένζυμο αδρανοποιήθηκε ή αναστέλλεται η δράση του από το υπεροξικό οξύ. (Wagner,Brumelis,Gehr, 2002)*
- ***TiO_2*** ➔ *Είναι ο καταλύτης που χρησιμοποιούμε στα πειράματα της φωτοκατάλυσης σε συγκέντρωση 100 mg/L (Aeroxide P 25 (Degussa P 25)) που παρέχεται από Degussa AG (anatase: rutile 75:25, μέγεθος μορίων 21nm, 50 m^2/g BET area).*

Εικόνα 2- 2 TiO_2 powder

2.3. Πειραματικός Εξοπλισμός

*Η πειραματική διάταξη της φωτοκατάλυσης **(Εικόνα 2-4, Εικόνα 2-5)** που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας εργασίας είναι ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace glass. Αποτελείται από ένα εξωτερικό κυλινδρικό δοχείο και μια εσωτερική υποδοχή, ανθεκτική στη θερμοκρασία, με διπλά τοιχώματα, που συγκρατεί τη λάμπα. Μεταξύ των παραπάνω τοιχωμάτων κυκλοφορεί ρεύμα νερού προκειμένου να περιορίζεται η θερμότητα κατά τα λειτουργία της λάμπας. Η παραπάνω διάταξη ήταν ιδανική για την πλήρη εκμετάλλευση της UV-A ακτινοβολίας που εκπέμφθηκε από την πηγή φωτός.*

Ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 9W(Radium Ralutec 9W/78,350-400 nm)(Νούλη, 2006)

Η ζύγιση του καταλύτη πραγματοποιούνταν σε ζυγό SBC 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220 g και ελάχιστο 0,001 g.

Τα βακτηριακά κύτταρα συλλέχθησαν με την μέθοδο της φυγοκέντρισης, με την συσκευή Labofuge 400, Function Line της εταιρείας Heraeus, για 15 λεπτά και με ταχύτητα 3500 rpm.

Εικόνα 2- 3 Συσκευή φυγοκέντρισης

Ο καταλύτης και το διάλυμα αναδεύονταν μαγνητικά για 30 λεπτά, χωρίς ακτινοβόληση, στο σκοτάδι προκειμένου να εξασφαλιστεί η πλήρης ισορροπία προσρόφησης των οργανικών συστατικών στην επιφάνεια του καταλύτη.

Η εξωτερική πλευρά του κυλινδρικού δοχείου καλυπτόταν κάθε φορά με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε να ανακλάται η ακτινοβολία και να μη διαφεύγει στον εξωτερικό χώρο.

Σημειώνεται ότι η ανάδευση συνεχιζόταν μέχρι το τέλος του πειράματος.

Εικόνα 2- 4 Συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο (a) Υποδοχή λάμπας (UV-A) , (b) σωλήνας αερισμού, (c) υποδοχή λήψης δείγματος, (d) δοχείο που περιέχει το διάλυμα (e) μαγνήτης και συσκευή ανάδευσης

Εικόνα 2- 5 Συσκευή όπως χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια της φωτοκατάλυσης

Η ποσότητα του διαλύματος CH_3CO_3H που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα, αφού αραιώθηκε, προστέθηκε σταδιακά σε συγκεντρώσεις των 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 και 4.0 mg/L, *χρησιμοποιώντας μια αντλία Watson Marlon 2058 με παροχή 0.83 ml/min (που αντιστοιχεί σε ταχύτητα 30rpm) για ποσότητες οξέος από 0,5-2mg/L και παροχή 6.67ml/min (που αντιστοιχεί σε ταχύτητα των 60rpm) για ποσότητα οξέος 4mg/L (~1.5min σε διάρκεια). Η επιλογή της παροχής έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε να έχει ολοκληρωθεί η προσθήκη του οξέος, πριν γίνει η πρώτη λήψη δείγματος (δηλαδή σε χρόνο μικρότερο των 5 λεπτών).*

Εικόνα 2- 6 Αντλία Watson Marlon 2058

2.4. Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας:

2.4.1. Διαδικασία Προετοιμασίας:

2.4.1.1 Άγαρ

Το άγαρ που χρησιμοποιήθηκε για την πλήρωση των τριβλίων παρασκευάσθηκε με τον ακόλουθο τρόπο σύμφωνα με την εταιρία των βακτηρίων E.coli (DSMZ) :
Για άγαρ όγκου 800ml χρησιμοποιήθηκαν:
- ***Απιονισμένο νερό*** *➔800ml*
-***Πεπτόνη*** *➔ 4gr*
-***Εκχύλισμα από κρέας*** *➔ 2.4gr*
-***Άγαρ*** *➔ 12gr*

Καθώς και την ακόλουθη ποσότητα αλάτων:
-K_2HPO_4 *➔3.2gr*
-KH_2PO_4 *➔1.2gr*
-***NaCl*** *➔4 gr*

Τα ανόργανα άλατα που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη, δηλαδή NaCl, KCl, Na_2HPO_4, K_2HPO_4, KH_2PO_4, *καθώς επίσης και άγαρ και διάλυμα καταλάσης (273.780 units/mL) αγοράστηκαν από την εταιρεία Fluka. Η πεπτόνη και το εκχύλισμα κρέατος προέρχονται από την εταιρεία Merck.*
Το άγαρ στην συνέχεια αποστειρώνεται σε κλίβανο, σε θερμοκρασία 120 ^oC, για 30min, έτσι ώστε να αποφευχθεί κάθε κίνδυνος επιμόλυνσης από μικροοργανισμούς. Το άγαρ στην συνέχεια τοποθετείται σε τριβλία , σε ποσότητα 10-20ml /τριβλίο και στερεοποιείται.

Ο πάγκος εργασίας στον οποίο πραγματοποιείται η όλη διαδικασία προετοιμάσιας του πειράματος θα πρέπει να έχει απολυμανθεί με αλκοόλη έτσι ώστε να αποφευχθεί κάθε ενδεχόμενο μόλυνσης, κάτι που θα μας οδηγούσε σε λανθασμένες μετρήσεις.

Στην συνέχεια όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται, καθαρίζονται προσεκτικά και ξεπλένονται πάντοτε με απιονισμένο νερό.

2.4.1.2 Παρασκευή θρεπτικού υλικού:

Η παρασκευή του θρεπτικού υλικού γίνεται για την διατήρηση (και ενεργοποίηση) των βακτηρίων E.coli μέσα σε ψυγείο, έτσι ώστε να είναι εφικτή η χρησιμοποίηση τους κατά την εκτέλεση του πειράματος.

Ο όγκος θρεπτικού που χρησιμοποιείται είναι 500ml και έχει την ακόλουθη σύσταση:
-***Απιονισμένο νερό*** *➔500ml*

-Πεπτόνη *➔2.5gr*

-Εκχύλισμα από κρέας *➔1.5gr*

Καθώς και την ακόλουθη ποσότητα αλάτων:

-K_2HPO_4 *➔ 2gr*

-KH_2PO_4 *➔0.75gr*

-NaCl *➔2.5gr*

Στην συνέχεια το θρεπτικό υλικό μοιράζεται σε 10 κωνικά φιαλίδια όγκου 50ml, τα οποία στην συνέχεια αποστειρώνονται κατά τον ίδιο τρόπο με το άγαρ και διατηρούνται στο ψυγείο.

2.4.1.3 Προετοιμασία πειράματος:

Για να αρχίσει η διαδικασία του πειράματος θα πρέπει να έχουν «ενεργοποιηθεί» τα χρησιμοποιούμενα βακτήρια E.coli. Αυτό επιτυγχάνεται με τον ακόλουθο τρόπο:
Τοποθετούμε 2ml βακτηρίων σε ένα από τα κωνικά φιαλίδια με το θρεπτικό υλικό και «καλλιεργούνται» σε φούρνο στους 37^o C για 24 ώρες με ανάδευση.

Απαραίτητη για την εκτέλεση του πειράματος είναι η ύπαρξη ικανής ποσότητας αποστειρωμένου, απιονισμένου νερού το οποίο χρησιμοποιείται τόσο για να παρασκευάσουμε το υπό μελέτη διάλυμα των 350ml, όσο και για τις αραιώσεις που θα ακολουθήσουν. Η αποστείρωση του νερού πραγματοποιείται σε κλίβανο στους 120^o C, για 30 λεπτά.

2.4.1.4 Διεξαγωγή Πειράματος:

Η προεργασία που γίνεται σε όλα τα πειράματα είναι η ακόλουθη:

Αρχικά χρησιμοποιούμε 10 ml από το κωνικό φιαλίδιο που περιέχει τα ενεργοποιημένα E.coli με το θρεπτικό υλικό. Η συλλογή των E.coli γίνεται με την μέθοδο της φυγοκέντρισης, η οποία πραγματοποιείται σε δύο στάδια:

- *$1^η$ φυγοκέντριση του δείγματος (3.500rpm) για 15min. Απομακρύνεται το θρεπτικό υλικό με προσοχή, και προστίθονται 10ml αποστειρωμένου νερού. Ακολουθεί ανάδευση του νέου διαλύματος βακτηρίων E.coli .*
- *$2^η$ φυγοκέντριση του παραπάνω διαλύματος δείγματος (3500rpm) για 15min και απομάκρυνση του αποστειρωμένου νερού.*

Στην συνέχεια ακολουθεί αραίωση του αιωρήματος των E.coli σε 80ml αποστειρωμένου νερού και ανάδευση του (Διάλυμα Α).

Το Διάλυμα Α, αραιώνεται και πάλι με αναλογία 1:10, (δηλ. προσθήκη 1ml από το Διάλυμα Α, σε 9 ml αποστειρωμένου νερού και ανάδευση με το VOTEX (1.500-200rpm) μέχρι να ομοιογενοποιηθεί το νεό διάλυμα (Διάλυμα Β).

Το Διάλυμα Β που προήλθε από την προηγούμενη διάλυση είναι αυτό με το οποίο θα επιμολυνθεί το απιονισμένο νερό έτσι ώστε να παρασκευασθεί το δείγμα που θα χρησιμοποιηθεί για την εκτέλεση του πειράματος. Στην φάση αυτή η ποσότητα των E.coli στο δείγμα αυτό είναι της τάξης των 10^8-10^7 cfu/mL.

Από το Διάλυμα Β ποσότητα 3.5ml προστίθεται κάθε φορά σε τόση ποσότητα αποστειρωμένου νερού, τέτοια ώστε ο τελικός όγκος του τελικού διαλύματος να είναι σταθερός (δηλ. 350ml).

Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται πριν από κάθε πείραμα, ανεξάρτητα από την μέθοδο απολύμανσης που θα χρησιμοποιήσουμε στο εκάστοτε πείραμα.

2.5 Καλλιέργεια και καταμέτρηση των E.coli:

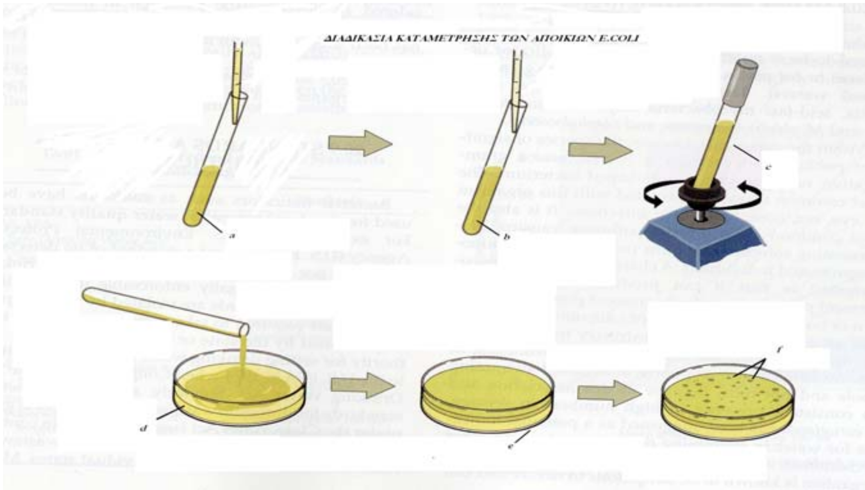
Από το διάλυμα που παρασκευάσθηκε με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω, λαμβάνεται ποσότητα περίπου των 2 ml (έτσι ώστε να έχουμε στην διάθεση μας τον αρχικό πληθυσμό των E.coli) και στην συνέχεια λαμβάνονται δείγματα ίδιου όγκου μετά την εφαρμογή της εκάστοτε μεθόδου απολύμανσης σε χρονικά διαστήματα των 5, 10 και 15 λεπτών.

Τα δείγματα αυτά υπόκεινται σε διαδοχικές αραιώσεις (με αποστειρωμένο νερό) ανάλογα με την μέθοδο απολύμανσης που χρησιμοποιείται κάθε φορά και τα αποτελέσματα που αναμένονται. Μετά από την αραίωση όλα τα δείγματα ανακινούνται για να ομοιογενοποιηθούν με την συσκευή VOTEX.

Στην συνέχεια από τα αραιωμένα διαλύματα λαμβάνεται μικρή ποσότητα των 0.1ml που τοποθετείται πάνω στο θρεπτικό στερεοποιημένο υλικό (άγαρ) που περιέχουν τα τριβλία.

Κατόπιν γίνεται επάλειψη του δείγματος στην επιφάνεια του τριβλίου (αποστειρωμένες συνθήκες, φλόγα), σφραγίζονται και τέλος φυλάσσονται σε φούρνο, για να επωαστούν τα E.coli κατά την διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία 37^o C.
Μετά από την 24ωρη επώαση γίνεται η καταμέτρηση τους σε cfu/ml.

Η όλη διαδικασία απεικονίζεται στην εικόνα που ακολουθεί:



Εικόνα 2- 7: Διαδικασία καταμέτρησης των E.coli :

Εικόνα 2- 8 Καλλιέργεια E.coli σε τριβλίο με άγαρ μετά από επώαση

2.6 Παρατηρήσεις κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας:

1) *Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι τα πειράματα της φωτοκατάλυσης παρουσία ή απουσία CH_3CO_3H πραγματοποιήθηκαν δύο φορές έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η επαναληψιμότητα τους και η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια των μετρήσεων. Στις συγκεκριμένες περιπτώσεις οι τιμές που χρησιμοποιούνται στα διαγράμματα είναι ο μέσος όρος των πειραματικών μετρήσεων από τα δύο πειράματα.*

2) *Επίσης στα πειράματα όπου γίνεται χρήση του υπεροξικού οξέος, γνωρίζοντας την δραστικότητα του και θέλοντας να αποφύγουμε την ακαριαία θανάτωση των E.coli, η προσθήκη του γίνεται σταδιακά με την χρήση αντλίας με ταχύτητα 30rpm για ποσότητες οξέος από 0,5-2mg/L και 60rpm για ποσότητα οξέος 4mg/L (~2min σε διάρκεια).*

3) *Στα πειράματα της φωτοκατάλυσης και της ακτινοβόλησης με χρήση υπεροξικού οξέος, η ακτινοβόληση αρχίζει την ίδια ακριβώς στιγμή που αρχίζει και η παροχή του οξέος. Αυτό γίνεται έτσι ώστε να εξασφαλίσουμε ότι οι μετρήσεις μας προήλθαν από τον συνδυασμό των μεθόδων απολύμανσης και όχι την ξεχωριστή δράση τους.*

4) *Ο καταλύτης απαιτεί ελάχιστο χρόνο «ενεργοποίησης» του περί τα 15 λεπτά. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ο χρόνος ενεργοποίησης του καταλύτη είναι 30min* *έτσι ώστε να αποφύγουμε κάθε περίπτωση σφάλματος ή μη «ισοκατανομής» του στο δείγμα. Η ισορροπία μεταξύ της προσρόφησης/ εκρόφησης επιτεύχθηκε μέσα σε 30 λεπτά. Ο καταλύτης αναδεύεται στο αιώρημα των E.coli επί 30min στο σκοτάδι.*

5) *Σε κάθε πείραμα έχουμε ανάδευση του δείγματος με «μαγνήτη» και ταχύτητα ~3000rpm. Ο λόγος της συνεχούς ανάδευσης είναι ώστε να επιτύχουμε την ομοιογενοποίηση του διαλύματος και το δείγμα που λαμβάνουμε κάθε φορά να είναι αντιπροσωπευτικό.*

6) *Τα δείγματα (όγκου ~2ml) λαμβάνονται κάθε πέντε λεπτά (0, 5,10 και 15min) σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έτσι ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση των μεθόδων απολύμανσης και για να μελετήσουμε πώς επιδρά σε κάθε μέθοδο ο χρόνος επαφής στην αποτελεσματικότητά της.*

7) *Η θερμοκρασία στην οποία γίνονται τα πειράματα είναι σταθερή και είναι στους 25^o C, δηλαδή σε συνθήκες περιβάλλοντος, με μικρή απόκλιση $\pm 1^o$ C. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή χρησιμοποιώντας ψυκτική συσκευή που είναι συνδεδεμένη με την διάταξη.*

8) *Τα αρχικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν με απιονισμένο αποστειρωμένο νερό, με ελεγχόμενη μόλυνση, έτσι ώστε να μελετήσουμε τις μεθόδους απολύμανσης μεμονωμένα, δηλ. χωρίς την επίδραση άλλων παραγόντων ή χαρακτηριστικών που μπορεί να έχει ένα οποιοδήποτε άλλο είδος νερού, όπως η σκληρότητα, το pH κ.λ.π*

9) *Η συγκέντρωση του TiO_2 που χρησιμοποιούμε στην φωτοκατάλυση είναι σταθερή για όλα τα πειράματα. Σκοπός μας είναι να μελετήσουμε μόνο την επίδραση του υπεροξικού οξέος διατηρώντας σταθερή την ποσότητα του καταλύτη.*

10) *Στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν μεγάλες ποσότητες υπεροξικού οξέος (4mg/L), αυξήσαμε το σημείο ανίχνευσης. Αυτό πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας ισοκατανεμημένα 1ml δείγματος (σε χρόνο 15min) σε τρία τριβλία (~0,33ml) και στην συνέχεια στην διαδικασία της καταμέτρησης αθροίσαμε τους επιζώντες οργανισμούς.*

3. Αποτελέσματα και Διαγράμματα Πειραμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε με τα αποτελέσματα, όπως αυτά προέκυψαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων.
Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είναι τα ακόλουθα:

1. ***Φωτοκαταλυτική απολύμανση αιωρήματος E.coli (100mg/L TiO_2)***

2. ***Ανάδευση αιωρήματος E.coli παρουσία CH_3CO_3H σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (4,2, 1.5, 1 και 0.5mg/L).***

3. ***Ακτινοβόληση αιωρήματος E.coli παρουσία CH_3CO_3H σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (4,2, 1.5, 1 και 0.5mg/L) απουσία TiO_2***

4. ***Φωτοκαταλυτική απολύμανση E.coli (100mg/L TiO_2) παρουσία CH_3CO_3H, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (4, 2, 1.5 , 1 και 0.5mg/L)***

5. ***Ανάδευση αιωρήματος E.coli απουσία απολυμαντικού μέσου (Τυφλό πείραμα)***

6. ***Ανάδευση αιωρήματος E.coli χωρίς την ακτινοβόληση, παρουσία TiO_2 (προσρόφηση)***

και πραγματοποιήθηκαν σε ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και ίδια συγκέντρωση καταλύτη (100mg/L TiO_2).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων θα εκφραστούν σε ποσοστά επιζώντων μικροοργανισμών. Το ποσοστό των επιζώντων μικροοργανισμών προκύπτει από τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο:

$$\%\ \text{επιζώντων μικρ/σμών} = \frac{N_t}{N_o} * 100$$

όπου

N_t =CFUs/mL σε χρόνο t

N_o =CFUs/mL για t=0

Η μετατροπή αυτή γίνεται διότι ο αρχικός πληθυσμός των E.coli, για χρόνο t=0 από δείγμα σε δείγμα ,δεν είναι σταθερός και κυμαίνεται σε τάξεις μεγέθους από 10^4 με 10^5.

Για να μπορέσουμε λοιπόν να κάνουμε τις παρατηρήσεις και η σύγκριση των διαφορετικών μεθόδων απολύμανσης να είναι αποτελεσματική, θα πρέπει όλες οι καμπύλες να ξεκινάνε από το ίδιο σημείο του άξονα.

Επίσης ο άξονας των y (δηλ. το ποσοστό των επιζώντων μικροοργανισμών) είναι σε κλίμακα λογαριθμική, έτσι ώστε να επιτύχουμε την όσο το δυνατόν ακριβέστερη απεικόνιση των αποτελεσμάτων ακόμα και σε μικρές μεταβολές του πληθυσμού των E.coli.

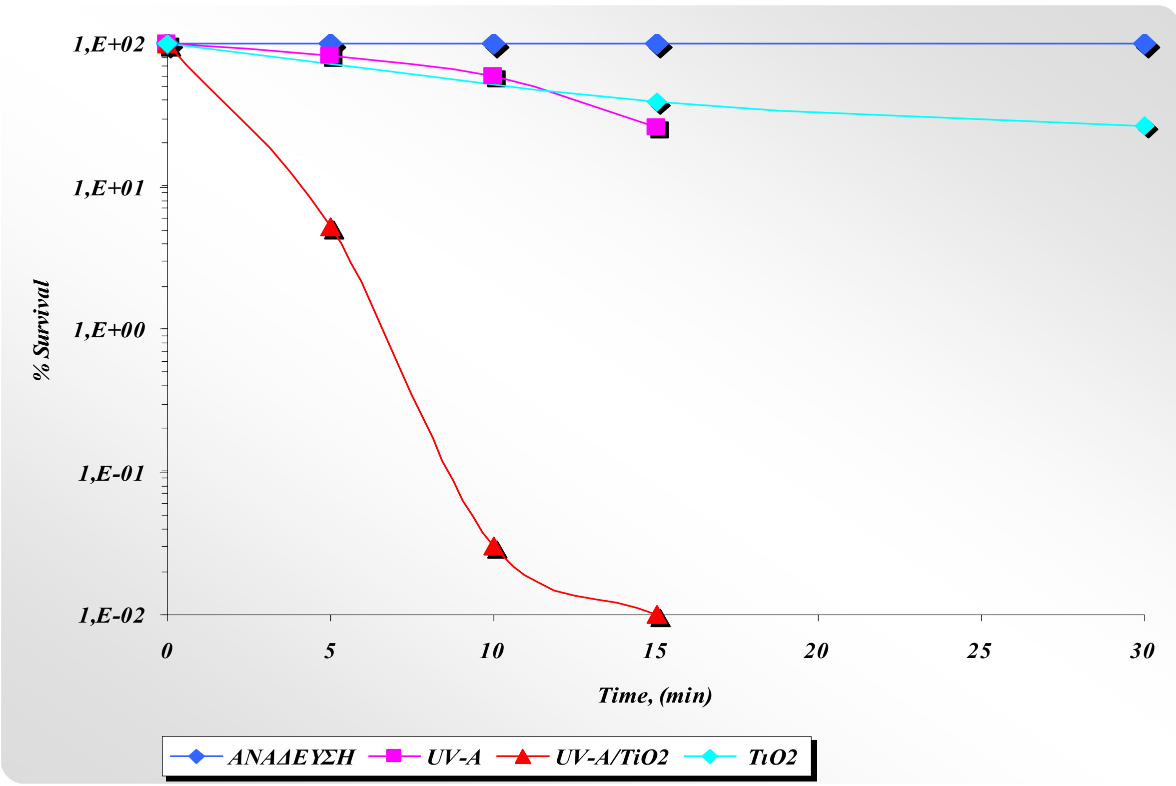
Στην συνέχεια ακολουθούν όλες οι πειραματικές τιμές καθώς και η απεικόνιση τους σε διαγράμματα καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την μελέτη τους.

3.1 Απολύμανση αιωρήματος E.coli με ανάδευση, UV-A ακτινοβολία, TiO_2 και φωτοκατάλυση (UV-A/TiO_2) χωρίς την παρουσία CH_3CO_3H, πείραμα προσρόφησης με TiO_2

Σκοπός μας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των E.coli, στην ανάδευση (δηλαδή πως αντιδρά ο πληθυσμός τους χωρίς την επίδραση κάποιας απολυμαντικής μεθόδου), την αποτελεσματικότητα της UV-A ακτινοβολίας ως μέσα απολύμανσης καθώς και την αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης (UV-A/TiO_2). Επίσης πραγματοποιήθηκε πείραμα προσρόφησης με TiO_2. Σε όλα τα παρακάτω πειράματα δεν χρησιμοποιείται υπεροξικό οξύ (CH_3CO_3H). Στην συνέχεια ακολουθεί ο πίνακας των αποτελεσμάτων (πληθυσμός CFUs/ml, ποσοστά θανάτωσης) καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα απεικόνισης τους:

Πίνακας 3- 1

Χρόνος (min)	CFUs / mL				% Survival			
	Ανάδευση	TiO_2	UV-A	UV-A/TiO_2	Ανάδευση	TiO_2	UV-A	UV-A/TiO_2
0	$2,1*10^4$	$8,75*10^4$	$7,1*10^4$	$7,65*10^4$	100	100	100	100
5	$2,1*10^4$	-	$5,85*10^4$	$4,025*10^3$	100	-	82.39	5.26
10	$2,1*10^4$	-	$4,15*10^4$	$2,1*10^1$	100	-	58.45	0.03
15	$2,1*10^4$	$3,45*10^4$	$1,86*10^4$	$4,5*10^0$	100	39.428	26.20	0.006
30	$2,1*10^4$	$2,3*10^4$	-	-	100	26.285	-	-



Διάγραμμα 3- 1 Απολύμανση E.coli με (i) ανάδευση, (ii) UV-A, (iii) TiO_2 (0,1g/l), (iv) UV-A/TiO_2 (0,1 g/l)

Περιγραφή και Σχολιασμός των αποτελεσμάτων:

1. *Κατά την διάρκεια της ανάδευσης ο συνολικός πληθυσμός των E.coli παραμένει σταθερός κατά την διάρκεια του χρονικού διαστήματος των 15min (όλα τα πειράματα έχουν μέγιστο χρόνο μελέτης τα 15 min). Πέραν των 15 λεπτών μία ελάχιστη μείωση της τάξης του 4.5% παρουσιάζεται μετά από 120min . Αυτό σημαίνει ότι ο πληθυσμός των βακτηρίων δεν επηρεάζεται από τις οσμωτικές επιδράσεις, παραμένοντας το ποσοστό βιωσιμότητας 95.2381% ($2*10^4$ CFUs/mL).*
2. *Η χρήση της ακτινοβολίας UV-A, χωρίς την παρουσία κάποιας άλλης απολυμαντικής ουσίας, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του πληθυσμού των E.coli σχεδόν κατά 50% σε χρόνο 10 λεπτών, και με τελικό ποσοστό θανάτωσης περίπου το 73.8 % του αρχικού πληθυσμού. Αυτό σημαίνει ότι η χρήση της ακτινοβολίας ως μοναδικό μέσον απολύμανσης δεν είναι επαρκής.*
3. *Στο πείραμα με την χρήση μόνο του διοξειδίου του τιτανίου παρατηρούμε ότι ο καλλιεργήσιμος πληθυσμός E.coli μειώνεται κατά 61% κατά τη διάρκεια των πρώτων 15 min, και μετά από 30min, παρουσιάζεται τελικά μειωμένος κατά 75% .Μετά τα 30 λεπτά η συγκέντρωση του βακτηριδιακού πληθυσμού παρέμεινε σταθερή. Το παραπάνω αποτέλεσμα υπονοεί ότι τα βακτήρια αλληλεπίδρασαν με την επιφάνεια του καταλύτη και αυτή η αλληλεπίδραση είχε ως αποτέλεσμα να χάσουν την δυνατότητα ανάπτυξης τους. Υπονοεί επίσης ότι η ισορροπία μεταξύ της προσρόφησης/ εκρόφησης επιτεύχθηκε μέσα σε 30 λεπτά.*
4. *Τέλος η φωτοκαταλυτική απολύμανση αποδεικνύεται να είναι συγκριτικά με τις προηγούμενες μεθόδους η πλέον αποτελεσματική, αφού επιτυγχάνει ταχύτερα (και με μεγαλύτερη επιτυχία) να φθάσει ποσοστό θανάτωσης της τάξης του 95% στα πρώτα 5 λεπτά εφαρμογής της και σε 15min να κατορθώνει να φθάσει το ποσοστό θανάτωσης στο 99.994%.*

.

3.2 Απολύμανση Αιωρήματος E.coli παρουσία του οξειδωτικού CH_3CO_3H σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.5 , 1, 1.5 ,2, και 4 mg/L)

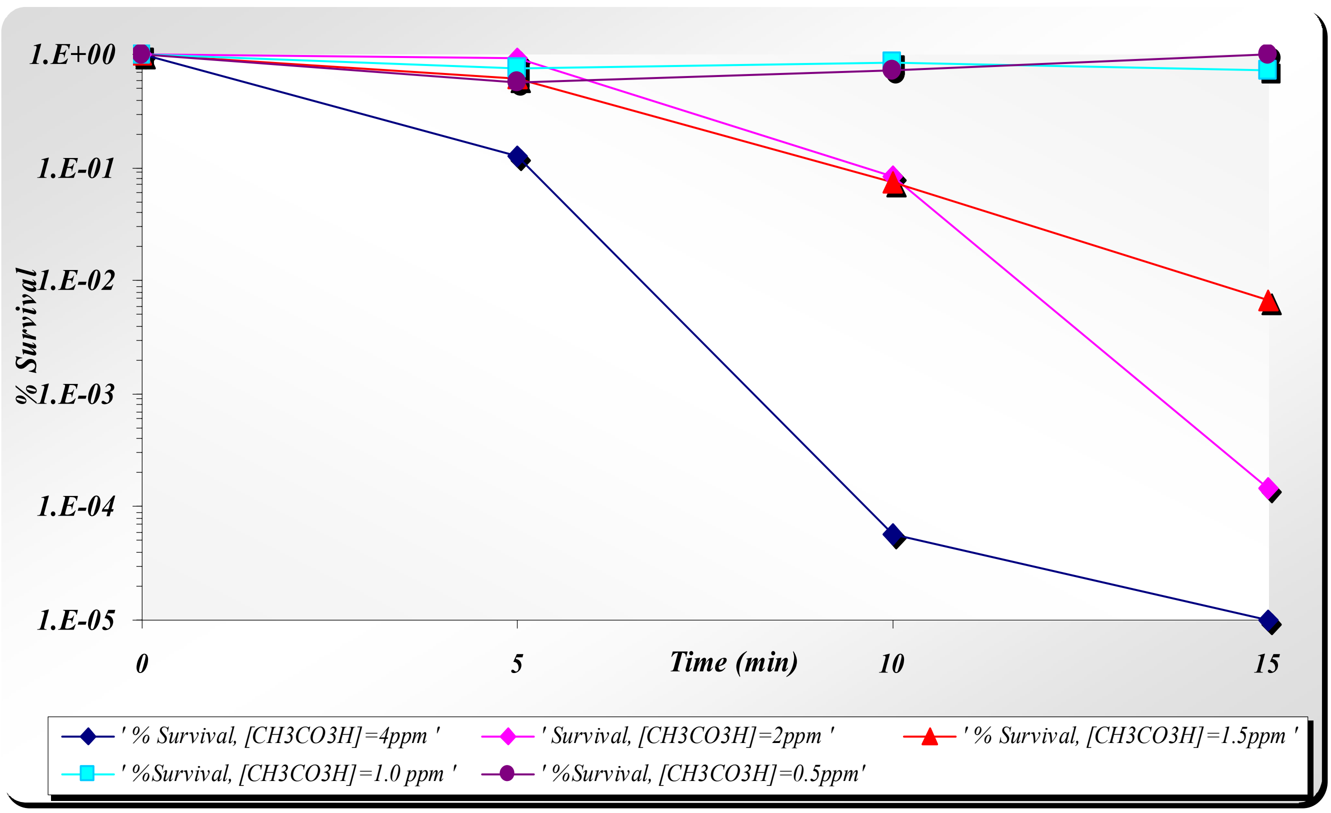
Στην απολύμανση με CH_3CO_3H, το οξειδωτικό χρησιμοποιείται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και χωρίς την χρήση άλλων απολυμαντικών μεθόδων (ακτινοβολία ή φωτοκατάλυση) έτσι ώστε να μελετήσουμε την αποτελεσματικότητα του ως απολυμαντικό παράγοντα, αλλά και για να διαπιστώσουμε κατά πόσο και με ποιον τρόπο επηρεάζεται ο πληθυσμός των E.coli από την διαφορετική συγκέντρωση του CH_3CO_3H που χρησιμοποιείται σε κάθε πείραμα.

Οι συγκεντρώσεις οξειδωτικού που χρησιμοποιούμε είναι 0.5, 1, 1.5, 2, και 4 mg/L.

Ακολουθεί πίνακας αποτελεσμάτων καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα απεικόνισης τους:

Πίνακας 3- 2

Χρόνος (min)	Ανάδευση παρουσία CH_3CO_3H % Survival				
	0,5 mg/L	1 mg/L	1,5 mg/L	2 mg/L	4 mg/L
0	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**
5	**56.190**	**75.439**	**62.34**	**93.836**	**12.632**
10	**70.952**	**8.579**	**7.40**	**8.356**	**0.006**
15	**100**	**7.263**	**0.68**	**0.014**	**0.000**



Διάγραμμα 3- 2 Απολύμανση αιωρήματος E.coli παρουσία CH_3CO_3H

-Περιγραφή και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων:

Για 0.5 mg/L υπεροξικού οξέος, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει καμία αξιόλογη μείωση του πληθυσμού των μικροοργανισμών. Μάλιστα θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι υπάρχει και κάποιο σφάλμα πειραματικό, το οποίο μπορεί να οφείλεται στην όχι επαρκή διασπορα του οξειδωτικού σε όλο τον όγκο του δείγματος ή στην λήψη μη αντιπροσωπευτικού δείγματος.

Αυξάνοντας την συγκέντρωση του υπεροξικού οξέος, παρατηρώντας τις καμπύλες απεικόνισης των αποτελεσμάτων, διαπιστώνεται μία φάση υστέρησης στα πρώτα πέντε λεπτά στον ρυθμό θανάτωσης των E.coli: έτσι για χρόνο επαφής 5 λεπτά διαπιστώνουμε ότι για 1, 1.5, 2 και 4mg/L έχουμε ποσοστά θανάτωσης 25, 38, 6.16 και 88% αντίστοιχα.

Όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής με το απολυμαντικό μειώνεται ο ρυθμός θανάτωσης των E.coli για $[CH_3CO_3H]=1mg/L$ *και καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σε μικρές συγκεντρώσεις η απολυμαντική ικανότητα του οξειδωτικού είναι περιορισμένη ανεξάρτητα από τον χρόνο επαφής του με το δείγμα.*

Αντιθέτως σε συγκεντρώσεις 1.5 και 2 mg/L παρατηρούμε μία συνεχή αύξηση της αποτελεσματικότητας του οξειδωτικού όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής με τελικά ποσοστά θανάτωσης να κυμαίνονται στο 99.9%.

Για συγκέντρωση 4 mg/L η δράση του απολυμαντικού είναι σχεδόν ακαριαία, αφού στα πρώτα 5 λεπτά έχουν θανατωθεί τα ¾ του μικροβιακού πληθυσμού, και σε χρόνο 10λεπτών έχει επιτευχθεί σχεδόν η 100% θανάτωση του.

Έτσι καταλήγουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. *Η χρήση μικρών συγκεντρώσεων οξειδωτικού (0.5 και 1 mg/L) δεν έχει αξιόλογα αποτελέσματα. Στην περίπτωση μάλιστα των 0.5mg/L μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η απολυμαντική δράση του οξέος είναι περιορισμένη. Για συγκέντρωση 1mg/L, υπάρχει κάποια μείωση του πληθυσμού των E.coli, που φθάνει περίπου το 92%, η οποία θεωρείται μη ικανοποιητική σε σχέση με τις άλλες συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν, (δηλ. έχουμε μικρότερα ποσοστά θανάτωσης επομένως, δεν επιτυγχάνουμε την 100% ανάκτηση του νερού).*
2. *Για συγκεντρώσεις οξειδωτικού των 1.5 και 2 mg/L η απολύμανση πραγματοποιείται σταδιακά, και έχει τα επιθυμητά αποτελέσματα (αγγίζει το 99.32% και 99.986% θανάτωσης των E.coli αντιστοίχως, δηλαδή σχεδόν την πλήρη απολύμανση του δείγματος.*
3. *Για συγκέντρωση 4 mg/L, αυτό που επηρεάζεται είναι ο χρόνος ολοκλήρωσης της απολύμανσης. Η απολύμανση ολοκληρώνεται πλήρως στα πρώτα 10 λεπτά και φθάνει το 100% ποσοστό θανάτωσης.*

4. *Επαληθεύεται ότι ο χρόνος επαφής του απολυμαντικού μέσου με το αιώρημα E.coli είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την επιτυχία της απολυμαντικής διαδικασίας (αύξηση του χρόνου επαφής οδηγεί σε αύξηση απολυμαντικής ικανότητας). Όπως παρατηρείται και στις τέσσερεις περιπτώσεις η απολυμαντική ικανότητα του υπεροξικού οξέος τα πρώτα πέντε λεπτά είναι περιορισμένη, ενώ παρουσιάζεται σαφώς βελτιωμένη όσο αυξάνεται ο χρόνος δράσης του απολυμαντικού. (Θα μπορούσαμε εδώ να ισχυριστούμε παρατηρώντας την μορφή της καμπύλης ότι μπορεί να υπάρχει φαινόμενο υστέρησης (lag) ή «ώμου» που έχει να κάνει με την ποσότητα του υπεροξικού οξέος και που πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι ο συνολικός πληθυσμός των E.coli δεν ήρθε σε άμεση επαφή με όλη την ποσότητα του οξειδωτικού, παρά σταδιακά (το υπεροξικό οξύ, όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 2 , εισάγεται στο διάλυμα με σταθερό ρυθμό με την βοήθεια αντλίας).*

3.3 Απολύμανση αιωρήματος E.coli με χρήση:

(α) υπεροξικού οξέος και UV-A ακτινοβολίας

(β) υπεροξικού οξέος και φωτοκατάλυσης (UV-A/TiO$_2$)

Στην συνέχεια εξετάζεται η επίδραση της παρουσίας (και απουσίας) του οξειδωτικού σε κάθε μία μέθοδο απολύμανσης (φωτοκατάλυση, ακτινοβόληση) και κυρίως πως επιδρά η διαφορετική ποσότητα οξειδωτικού που χρησιμοποιούμε σε κάθε περίπτωση.

3.3.1 Φωτοκατάλυση (UV-A/ TiO$_2$) παρουσία υπεροξικού οξέος

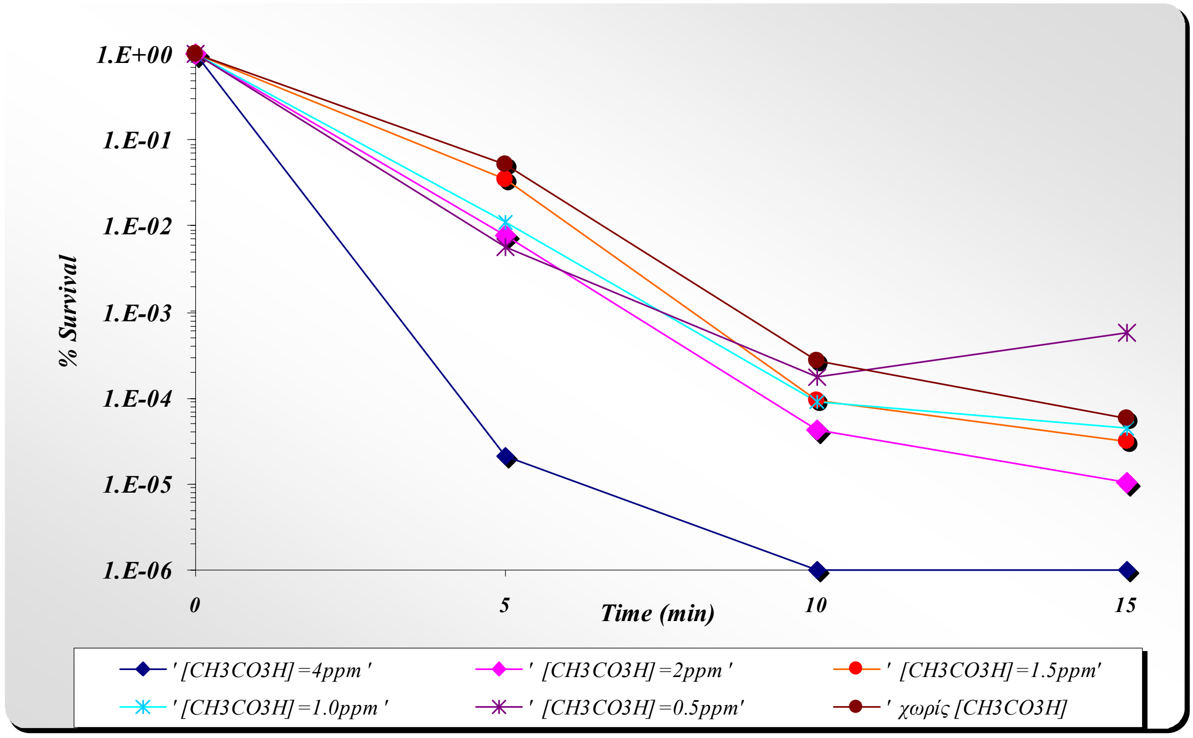
Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο συνδυασμός της δράσης του υπεροξικού οξέος (σε συγκεντρώσεις 0.5 , 1, 1.5, 2 και 4 mg/L) και της φωτοκατάλυσης.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφέρουμε ότι στα πειράματα της φωτοκατάλυσης, η μοναδική παράμετρος που μεταβάλλεται είναι η συγκέντρωση του απολυμαντικού παράγοντα. Ο καταλύτης που χρησιμοποιούμε είναι σε σταθερή συγκέντρωση (100 mg/L).

Ακολουθεί ο παρακάτω συγκεντρωτικός πίνακας και το διάγραμμα απεικόνισής τους:

Πίνακας 3- 3

Χρόνος (min)	CH_3CO_3H + UV-A/TiO_2					
	% Survival					
	0 mg/L	0,5 mg/L	1 mg/L	1,5 mg/L	2 mg/L	4 mg/L
0	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**
5	**5.26**	**0.559**	**1.118**	**3.51**	**0.784**	**0.004**
10	**0.03**	**0.018**	**0.009**	**0.01**	**0.004**	**0.000**
15	**0.006**	**0.057**	**0.004**	**0.003**	**0.001**	**0.000**



Διάγραμμα 3- 3 Απολύμανση αιωρήματος E.coli (UV-A/TiO_2, 0,1g/l) + [CH_3CO_3H]

Περιγραφή και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων:

Όπως διαπιστώθηκε και στην ενότητα 3.1 η φωτοκατάλυση είναι από μόνη της μία αποτελεσματική μέθοδος απολύμανσης αφού προκαλεί θανάτωση βακτηρίων σε ποσοστό 99.994%.

Αυτό που παρατηρείται στα παραπάνω πειράματα είναι ότι η παρουσία του υπεροξικού οξέος βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου (αφού σε όλες τις περιπτώσεις όπως φαίνεται από τους πίνακες και το διάγραμμα το ποσοστό θανάτωσης είναι >99.9%).

Στην πραγματικότητα αυτό που μεταβάλλεται είναι ο χρόνος ολοκλήρωσης της απολύμανσης: παρατηρούμε ότι αυξάνοντας την ποσότητα του οξειδωτικού μειώνεται ο χρόνος για την ολοκλήρωση της μεθόδου. Μάλιστα σε μεγάλες ποσότητες οξειδωτικού (4mg/L) η απολύμανση έχει ολοκληρωθεί στα πρώτα 5 λεπτά επαφής του οξειδωτικού με το μολυσμένο διάλυμα.

Εν κατακλείδι αυτό που επιτυγχάνεται με την ταυτόχρονη εφαρμογή των δύο μεθόδων, είναι να αποδείξουμε ότι σε συγκεντρώσεις της τάξης των 1.5 και 2 mg/L, επιτύγχαμε απολύμανση του διαλύματος (με ποσοστό θανάτωσης 99.997 και 99,999% αντιστοίχως), αποφεύγοντας τις μεγάλες ποσότητες οξειδωτικού, οι οποίες έχουν το μειονέκτημα της αύξησης του οργανικού φορτίου.

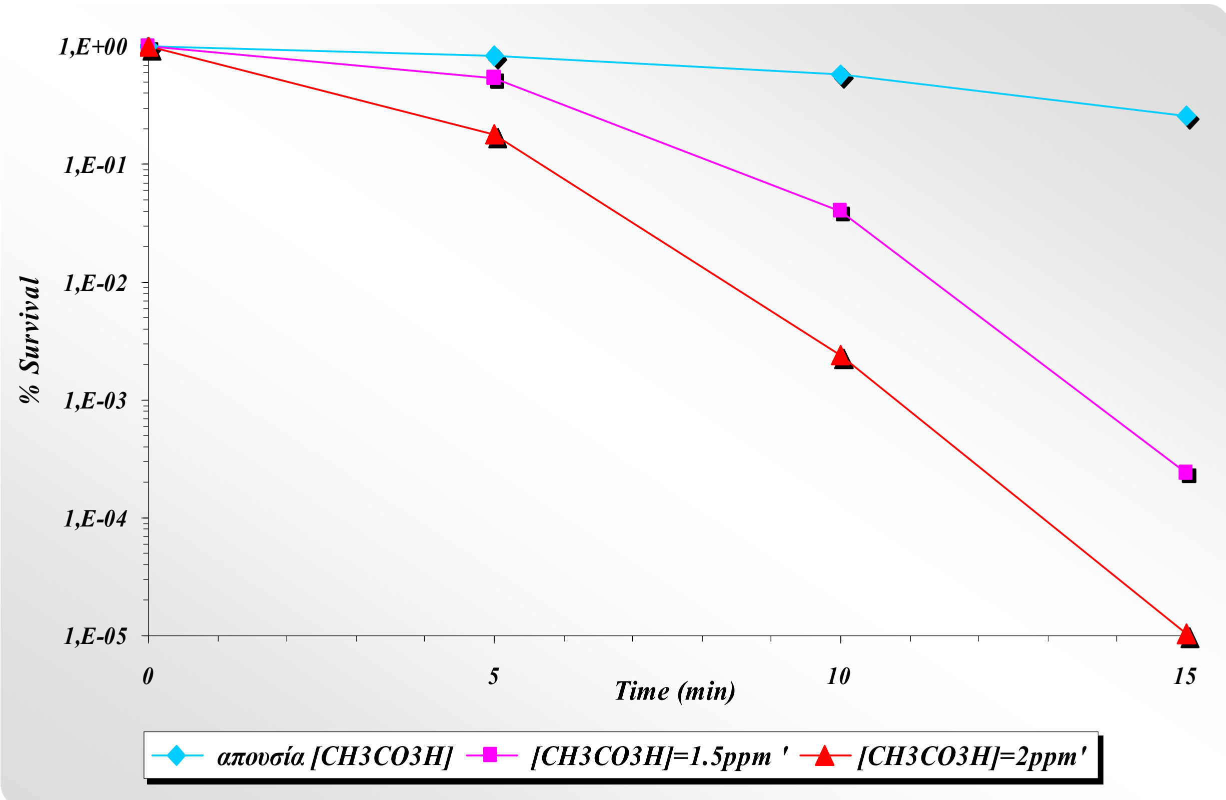
3.3.2 Ακτινοβόληση (UV-A) παρουσία υπεροξικού οξέος

Οι συγκεντρώσεις οξειδωτικού που χρησιμοποιήσαμε στα συγκεκριμένα πειράματα ήταν 1.5 και 2 mg/L.

Ακολουθεί ο παρακάτω συγκεντρωτικός πίνακας και το διάγραμμα απεικόνισής τους

Πίνακας 3- 4

Χρόνος (min)	UV-A + CH_3CO_3H		
	% Survival		
	0 mg/L	1.5 mg/L	2 mg/L
0	**100**	**100**	**100**
5	**82.39**	**52.98**	**17.684**
10	**58.45**	**4.04**	**0.237**
15	**26.20**	**0.02**	**0.001**



Διάγραμμα 3- 4 Απολύμανση E.coli UV-A + [CH_3CO_3H]

Περιγραφή και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων :

Είναι ευδιάκριτο από το παραπάνω διάγραμμα ότι σαφώς και η παρουσία του οξειδωτικού βοηθάει στην βελτίωση της απολύμανσης.

Πιο συγκεκριμένα παρατηρούμε τα ακόλουθα:

1. *Η χρήση μόνο της UV-A ακτινοβολίας έχει ως τελικό ποσοστό θανάτωσης 73.8%.*
2. *Κατά την χρησιμοποίηση 1.5mg/L υπεροξικού οξέος το ποσοστό θανάτωσης είναι 99.98% μετά από 15 min.*

3. *Αυξάνοντας την ποσότητα του οξειδωτικού παρατηρούμε ότι η θανάτωση των μικροοργανισμών επιταχύνεται αφού στα πρώτα 10min το ποσοστό θανάτωσης έχει φθάσει στο 99.763% και τελικό ποσοστό θανάτωσης το 99.999%.*

Αυτό που παρατηρούμε στα πειράματα που έχουμε παρουσία PAA είναι ότι στα πρώτα 5min της απολύμανσης, έχουμε μία συνεχή αύξηση του ρυθμού θανάτωσης των E.coli και καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η δράση του υπεροξικού οξέος βελτιώνεται (αυξάνεται σημαντικά) όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής του με το δείγμα.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι πρώτον το υπεροξικό οξύ βελτιώνει τα ποσοστά της ακτινοβόλησης, και τέλος η συγκέντρωση του παίζει σημαντικό ρόλο για την επίτευξη της βελτίωσης αυτής (αυξάνοντας το υπεροξικό οξύ μειώνονται τα ποσοστά των επιζώντων E.coli).

3.4 Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του υπεροξικού οξέος σε όλες τις μεθόδους απολύμανσης

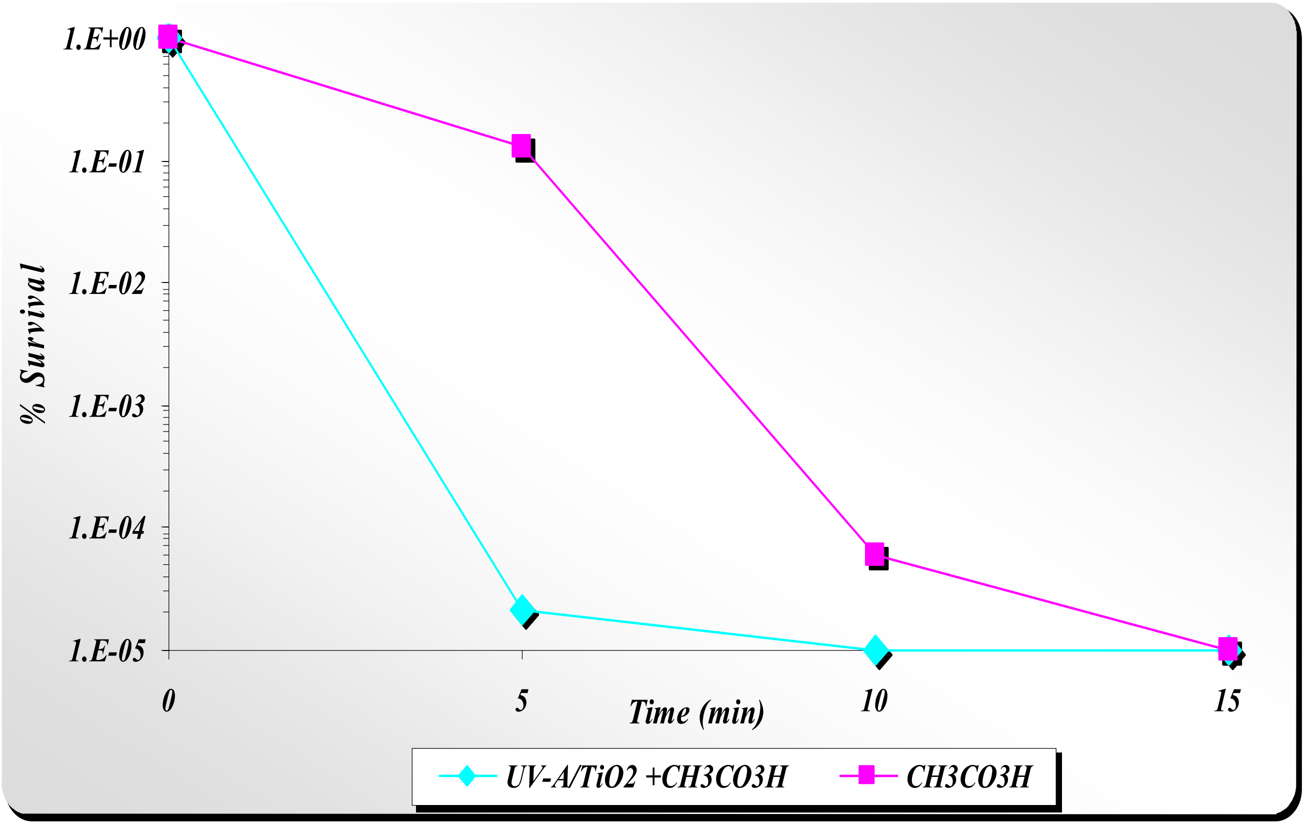
Στα συνέχεια θα προσπαθήσουμε να ομαδοποιήσουμε τα αποτελέσματα που προέκυψαν στα πειράματα με βάση την συγκέντρωση του υπεροξικού οξέος έτσι ώστε να μελετήσουμε τον τρόπο με τον οποίο επίδρά η ίδια συγκέντρωση υπεροξικού οξέος στις τρεις μεθόδους απολύμανσης που χρησιμοποιούμε (ανάδευση με PAA, ακτινοβόληση με PAA, φωτοκατάλυση παρουσία PAA).

-[CH_3CO_3H]=4 mg/L

Πίνακας 3- 5

Χρόνος (min)	CFUs / ml E.coli		% Survival [CH_3CO_3H] = 4.0 mg/L	
	Ανάδευση	Φωτοκατάλυση	Ανάδευση	Φωτοκατάλυση
0	$8.55*10^4$	$7.075*10^4$	100.000	100.000
5	$1.08*10^4$	$3*10^0$	12.632	0.004
10	$5*10^0$	0	0.006	0.000
15	0	0	0.000	0.000

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε το ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 3- 5 Απολύμανση αιωρήματος E.coli με [CH_3CO_3H]=4 mg/L ,(i)Μόνο παρουσία CH_3CO_3H (ii) CH_3CO_3H + UV-A/TiO_2 (0,1g/l)

Περιγραφή και Σχολιασμός των Αποτελεσμάτων:

Αυτό που είναι ευδιάκριτο είναι ότι η παρουσία του υπεροξικού οξέος στην συγκέντρωση των 4mg/L είναι καθοριστική. Παρατηρούμε ότι αν και μικρός ο χρόνος επαφής του απολυμαντή με το δείγμα. τα αποτελέσματα είναι ιδιαιτέρως εντυπωσιακά. Ακόμα και στην ανάδευση μόνο με CH_3CO_3H, η δράση του είναι μεγάλη αφού στο 1ο πεντάλεπτο της διαδικασίας έχει θανατωθεί το 87.37% ενώ σε 10min έχει αγγίξει το ποσοστό 100%.

Η δε συνδυαστική δράση των δύο μεθόδων απολύμανσης επιτυγχάνει την ολική θανάτωση στα πρώτα πέντε λεπτά.

Συμπερασματικά καταλήγουμε ότι το υπεροξικό οξύ σε αυτήν την συγκέντρωση αποτελεί από μόνο του μία δραστική λύση στον τομέα της απολύμανσης.

Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι στην φωτοκαταλυτική απολύμανση με υπεροξικό οξύ στα 10 και 15min το ποσοστό των επιζώντων μικρ/σμών φτάνει το 0% που όμως δεν μπορεί να απεικονισθεί στην λογαριθμική κλίμακα.

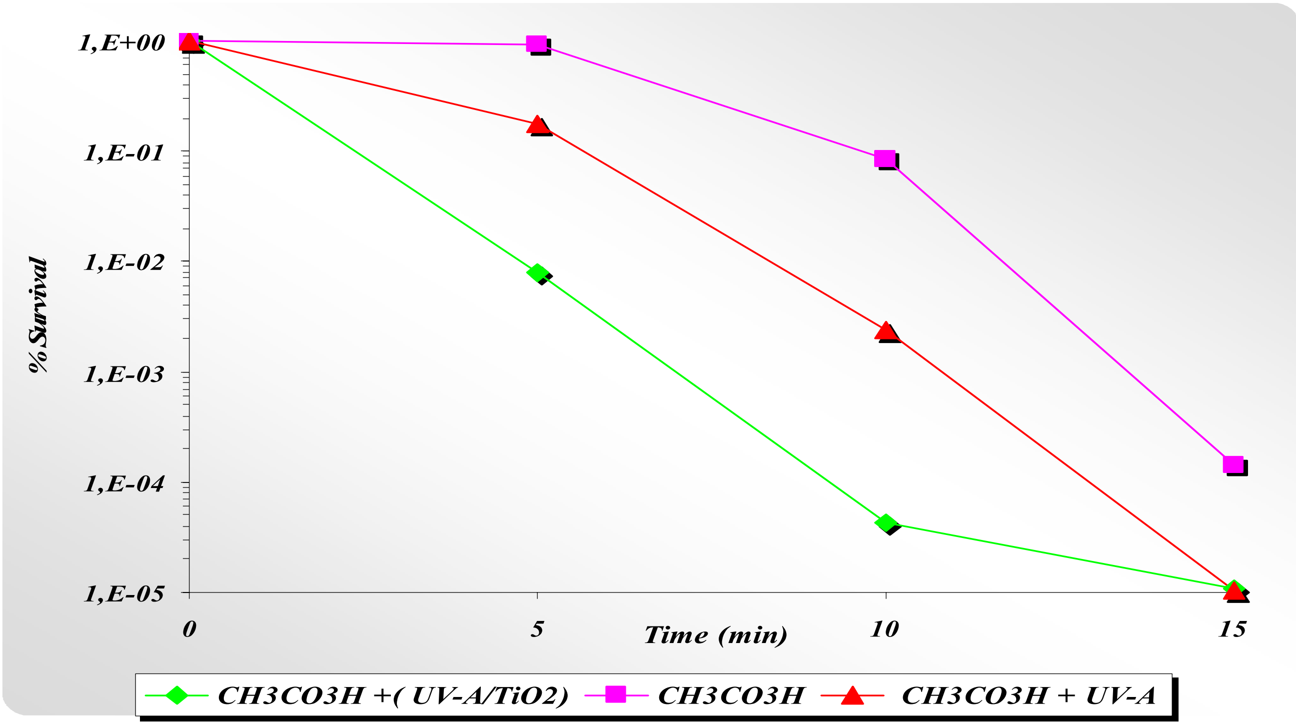
Τέλος θα πρέπει να αναφέρουμε ότι στην καμπύλη της φωτοκατάλυσης παρατηρείται φαινόμενο απόληξης.

-[CH_3CO_3H]=2 mg/L

Πίνακας 3- 6

Χρόνος (min)	CFUs/ml			% Survival [CH_3CO_3H] =2.0 mg/L		
	Ακτινοβόληση	Ανάδευση	Φωτοκατάλυση	Ακτινοβόληση	Ανάδευση	Φωτοκατάλυση
0	**$9.5*10^5$**	**$7.3*10^4$**	**$1.4225*10^5$**	**100.000**	**100.000**	**100.000**
5	**$1.68*10^4$**	**$6.85*10^4$**	**$1.115*10^3$**	**17.684**	**93.836**	**0.784**
10	**$2.25*10^2$**	**$6.1*10^3$**	**$6*10^0$**	**0.237**	**8.356**	**0.004**
15	**$1*10^0$**	**$1.05*10^1$**	**$1.5*10^0$**	**0.001**	**0.014**	**0.00105**

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε το ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 3- 6 Απολύμανση αιωρήματος E.coli με [CH_3CO_3H]=2 mg/L (i)Μόνο παρουσία CH_3CO_3H , (ii) CH_3CO_3H + UV-A/TiO_2 , (iii) CH_3CO_3H + UV-A

Περιγραφή και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων :

1. *Παρατηρούμε ότι το υπεροξικό οξύ ως μοναδικό απολυμαντικό μέσο, τα πέντε πρώτα λεπτά παρουσιάζει μειωμένη απολυμαντική ικανότητα με ποσοστό θανάτωσης E.coli μόλις 6.16% ενώ όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής του με το δείγμα τόσο αυξάνεται και η απολυμαντική του ικανότητα (από 6.16% αυξάνεται στο 91.64% για να καταλήξει στο 99.986%).*
2. *Στην φωτόλυση σε συνδυασμό με την δράση του οξέος παρατηρούμε ότι η μέθοδος αυτή δρα συντομότερα από την προηγούμενη περίπτωση (στα πρώτα πέντε λεπτά το ποσοστό θανάτωσης είναι 82.32%) και φτάνει 99.763% και 99.99%*
3. *Η δράση του καταλύτη με ακτινοβολία και την ποσότητα του υπεροξικού οξέος έχει ως αποτέλεσμα την ραγδαία μείωση του πληθυσμού παρόλο που έχουμε μικρό χρόνο επαφής, της τάξης του 99.216% και καταλήγει στο 99.99%.*

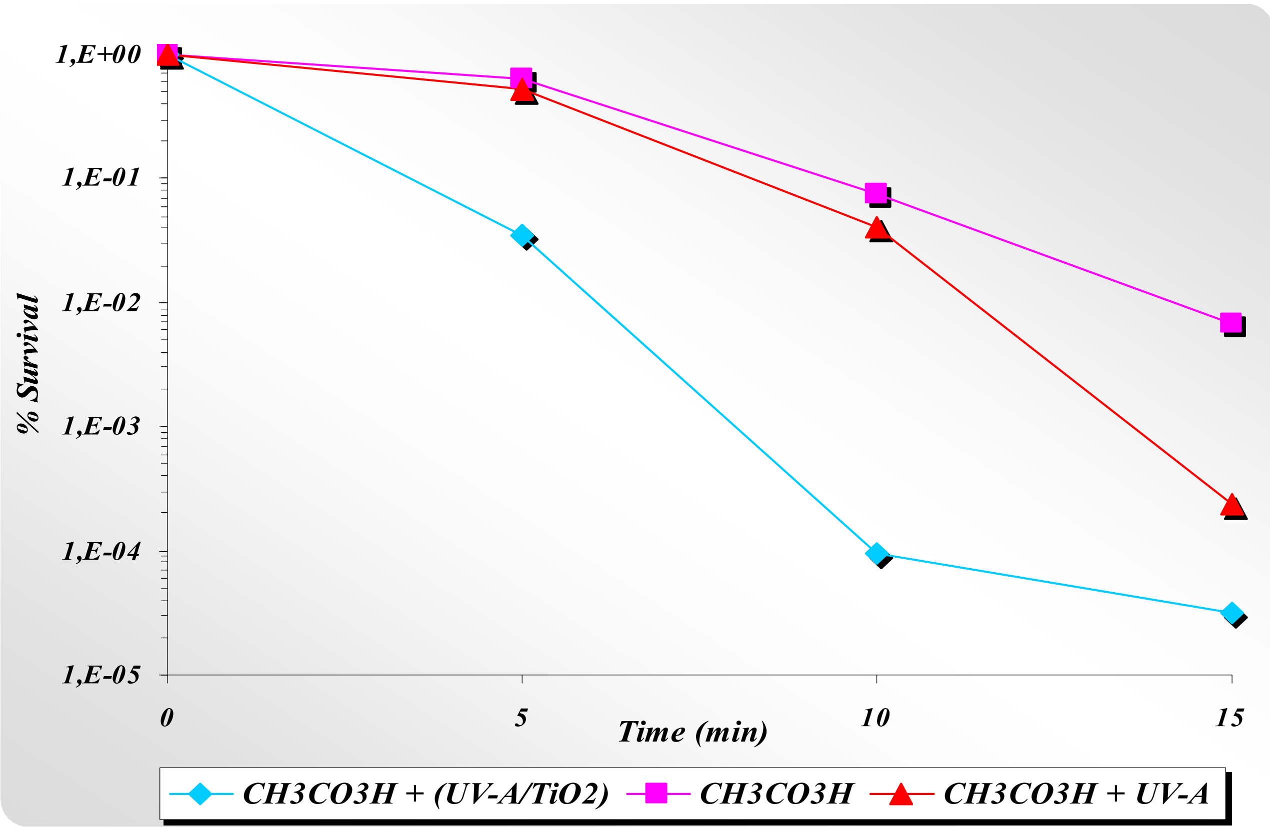
Συμπερασματικά καταλήγουμε στο γεγονός ότι η συγκέντρωση των 2mg/L υπεροξικού οξέος είναι και πάλι επαρκής ώστε να έχουμε ικανοποιητικά ποσοστά θανάτωσης ακόμα και όταν είναι το μόνο απολυμαντικό μέσο. Αυτό σημαίνει ότι το υπεροξικό οξύ από μόνο του παρουσιάζει απολυμαντική δράση αλλά απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος επαφής με το δείγμα.

- [CH_3CO_3H]=1.5mg/L

Πίνακας 3- 7

Χρόνος (min)	Survival CFUs/ml . E.coli			% Survival E.coli . [CH_3CO_3H] = 1.5 mg/L		
	Φωτόλυση	Ανάδευση	Φωτοκατάλυση	Φωτόλυση	Ανάδευση	Φωτοκατάλυση
0	$1.5*10^5$	$7.7*10^4$	$1.1*10^5$	100.00	100.00	100.00
5	$8*10^4$	$4.8*10^4$	$3.8925*10^3$	52.98	62.34	3.51
10	$6.1*10^3$	$5.7*10^3$	$1.05*10^1$	4.04	7.40	0.01
15	$3.6*10^1$	$5.21*10^2$	$3.5*10^0$	0.02	0.68	0.003

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε το ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 3- 7 Απολύμανση αιωρήματος E.coli με [CH_3CO_3H]=1.5 mg/L: (i) Μόνο παρουσία CH_3CO_3H, (ii)CH_3CO_3H + UV-A/TiO_2 (0.1g/l) , (iii) CH_3CO_3H + UV-A

Περιγραφή και Σχολιασμός των Αποτελεσμάτων :

1. *Τόσο στην ανάδευση όσο και στην ακτινοβόληση με συγκέντρωση υπεροξικού οξέος στα 1.5mg/L, τα πρώτα πέντε λεπτά παρουσιάζουν την ίδια –σχετικά περιορισμένη σε σύγκριση με τις προηγούμενες συγκεντρώσεις και στους αντίστοιχους χρόνους- απολυμαντική δράση, με ποσοστά θανάτωσης 37.66% και 47.02% αντιστοίχως, ενώ τελικά τα ποσοστά τους διαφοροποιούνται στα δεκαπέντε λεπτά σε επίπεδα των 99.32 και 99.98% αντίστοιχα.*
2. *Η δράση της φωτοκατάλυσης παρόλο που έχει μειωθεί η συγκέντρωση του οξέος είναι μεγάλη αφού και πάλι παρουσιάζεται ραγδαία μείωση των E.coli (96.49%) στα πρώτα πέντε λεπτά. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι αυτό που μεταβάλλεται δεν είναι η απολυμαντική ικανότητα των τριών μεθόδων αλλά ο χρόνος δράσης τους αφού οι δύο πρώτες διαδικασίες απαιτούν τον διπλάσιο χρόνο για να φτάσουν τα επίπεδα θανάτωσης της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης με [CH_3CO_3H] =1.5mg/L*

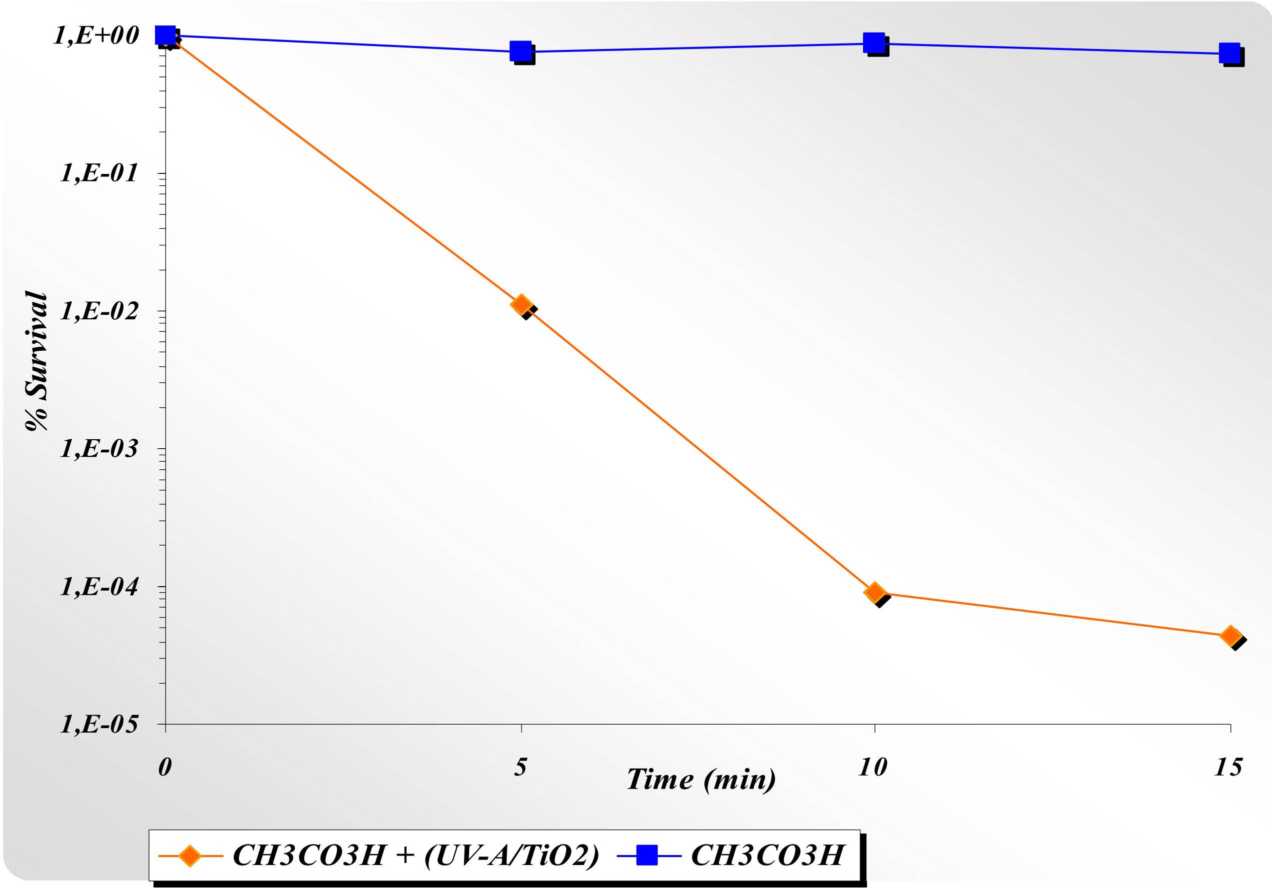
Παρατηρούμε ότι ενώ στην φωτοκαταλυτική απολύμανση σε συνδυασμό με 1.5mg/L υπεροξικού οξέος η απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου δεν επηρεάζεται από την μείωση του οξέος στις άλλες δύο μεθόδους παρατηρούμε ότι απαιτείται περισσότερος χρόνος για να έχουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Παρόλα αυτά και πάλι διαπιστώνουμε ότι μόνο του το υπεροξικό οξύ αποτελεί μία άριστη απολυμαντική ουσία.

- [CH_3CO_3H]=1mg/L

Πίνακας 3- 8

Χρόνος (min)	Survival CFUs/ml . E.coli		% Survival E.coli . [CH_3CO_3H] = 1.0 mg/L	
	Ανάδευση	Φωτοκατάλυση	Ανάδευση	Φωτοκατάλυση
0	**$2.85*10^5$**	**$1.925*10^5$**	**100.000**	**100.000**
5	**$2.15*10^5$**	**$2.1525*10^3$**	**75.439**	**1.118**
10	**$2.445*10^4$**	**$1.75*10^1$**	**8.579**	**0.009**
15	**$2.07*10^4$**	**$8.5*10^0$**	**7.263**	**0.004**

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε το ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 3- 8 Απολύμανση αιωρήματος E.coli με $[CH_3CO_3H]$=1.0 mg/L : (i)Μόνο παρουσία CH_3CO_3H, (ii)CH_3CO_3H + UV-A/TiO_2

Περιγραφή και Σχολιασμός των Αποτελεσμάτων:

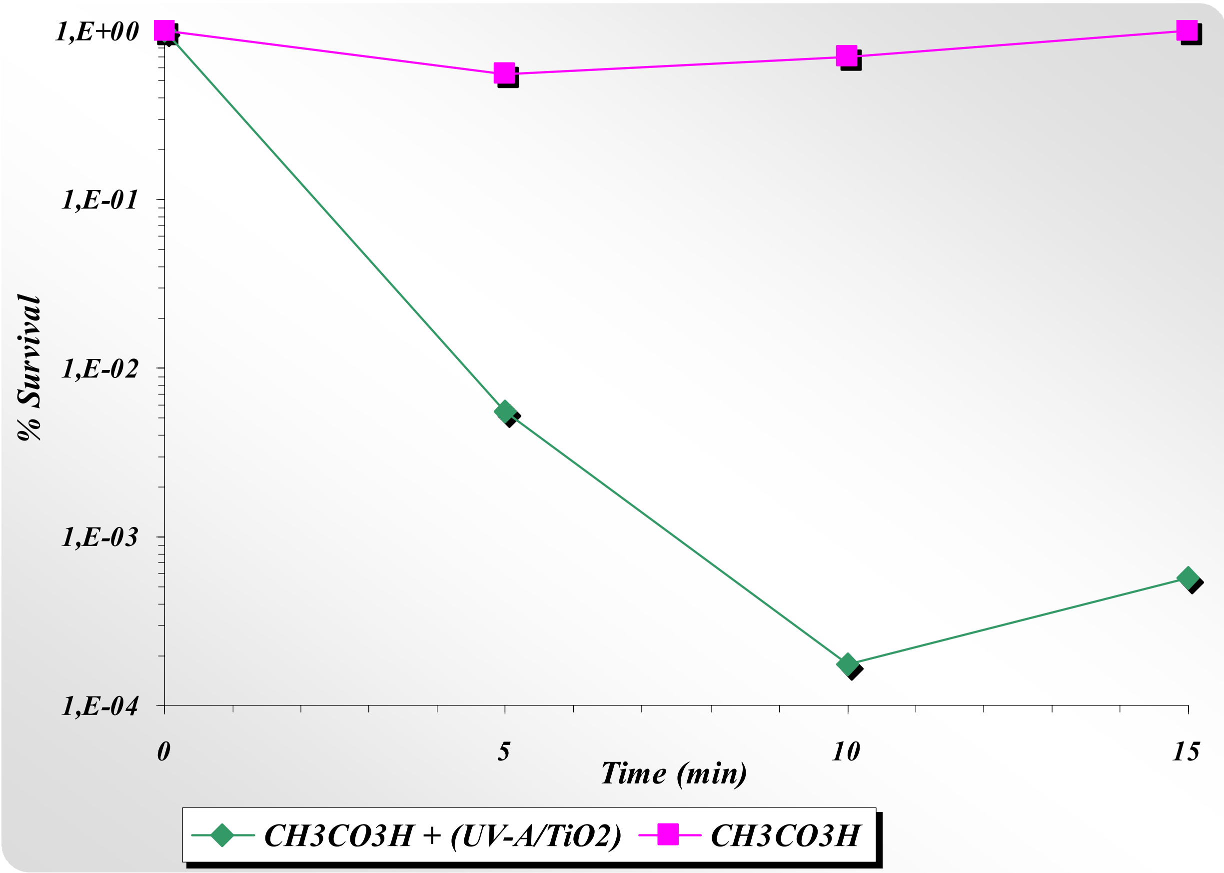
1. *Στην περίπτωση της ανάδευσης με το υπεροξικό οξύ παρατηρούμε ότι η απολυμαντική του ικανότητα είναι περιορισμένη αποδεικνύοντας μας ότι το απολυμαντικό μας δεν είναι αποτελεσματικό όταν χρησιμοποιείται σε μικρές συγκεντρώσεις. Το τελικό ποσοστό θανάτωσης είναι 92.737%.*
2. *Στην συνδυασμένη χρήση των μεθόδων (φωτοκατάλυση και υπεροξικό οξύ) παρατηρούμε ότι η αποτελεσματικότητα της μεθόδου έχει βεβαίως επηρεαστεί από την μείωση του οξέος αλλά σε πολύ μικρό βαθμό (δηλαδή από το 100% που ήταν στα 1.5mg/L το ποσοστό θανάτωσης έπεσε στο 99.996%).*

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι το PAA, δρώντας σε συνδυασμό με την φωτοκατάλυση, βελτιώνει την διαδικασία της απολύμανσης στους ενδιάμεσους χρόνους, χωρίς όμως να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το τελικό αποτέλεσμα.

- [CH_3CO_3H]=0.5mg/L

Πίνακας 3- 9

Χρόνος (min)	CFUs/ml		% Survival E.coli . [CH_3CO_3H] = 0.5 mg/L	
	Ανάδευση	Φωκατάλυση	Ανάδευση	Φωτοκατάλυση
0	$3.15*10^5$	$1.935*10^5$	100.000	100.000
5	$1.77*10^5$	$1.0825*10^3$	56.190	0.559
10	$2.235*10^5$	$3.4*10^1$	70.952	0.018
15	$3.16*10^5$	$11.05*10^1$	100.000	0.057



Διάγραμμα 3- 9 Απολύμανση αιωρήματος E.coli με [CH_3CO_3H]=0.5 mg/L :
(i) Μόνο παρουσία CH_3CO_3H, (ii) CH_3CO_3H + UV-A/TiO_2, (iii) CH_3CO_3H + UV-A

Περιγραφή και Σχολιασμός των Αποτελεσμάτων:

1. *Παρατηρώντας τις τιμές που προκύπτουν και σε σύγκριση με άλλα πειραματικά αποτελέσματα (A.Paleologou), που προέκυψαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες, αντιλαμβανόμαστε ότι στην πραγματικότητα ο πληθυσμός των E.coli, δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από την παρουσία του οξέος σε τόσο μικρή συγκέντρωση, με μία μικρή απόκλιση που μπορεί να μη την λάβουμε υπόψιν αφού βρίσκεται στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος (στο διάγραμμα 3-9, φαίνεται στα 10 λεπτά αυξομείωση*

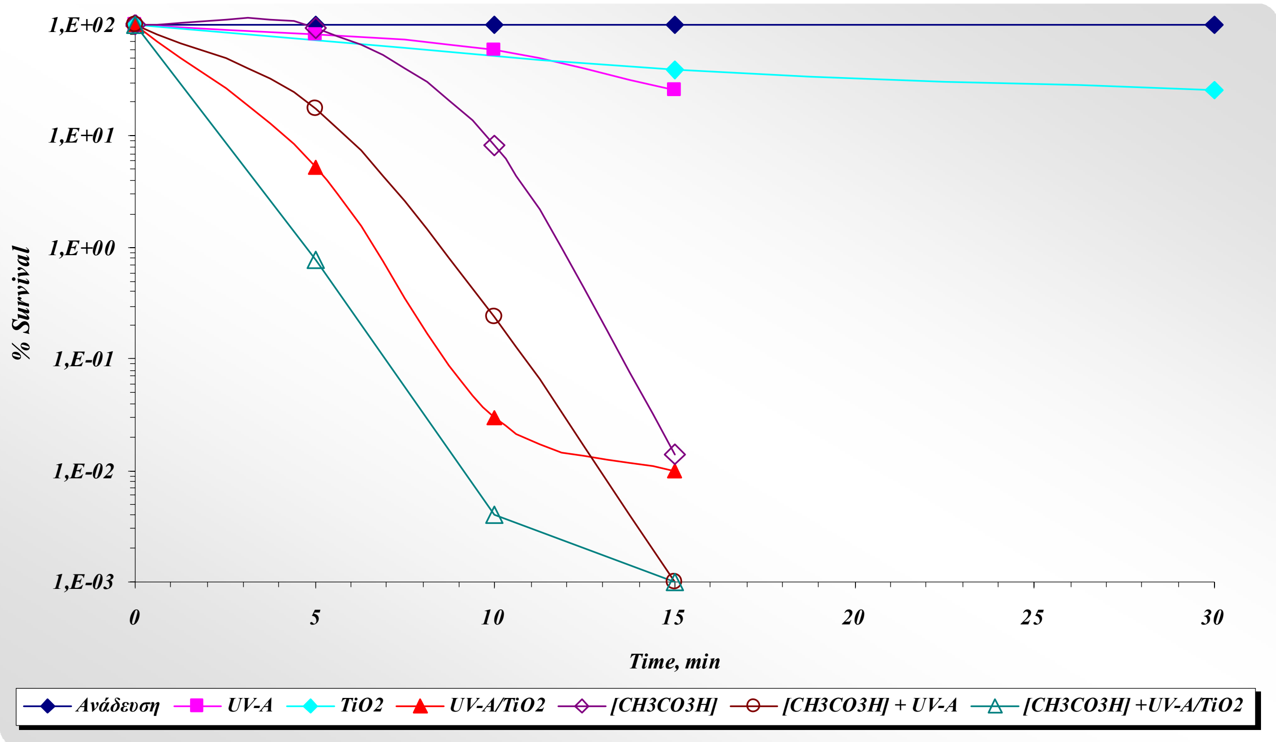
η οποία πιθανόν να οφείλεται σε λήψη μη αντιπροσωπευτικού δείγματος, ή κακή ανάδευση του οξέος στο συνολικό όγκο του διαλύματος.)

2. *Στην περίπτωση της χρησιμοποίησης της φωτοκατάλυσης στα δέκα λεπτά της διαδικασίας παρατηρούμε μία απότομη αυξομείωση του πληθυσμού των E.coli. Θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι ωφείλεται σε πειραματικό σφάλμα αλλά παρατηρώντας τα πειραματικά αποτελέσματα (Παράρτημα Πινάκων), διαπιστώνουμε ότι και στα δύο πειράματα παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά ως προς την δράση του οξέος.*

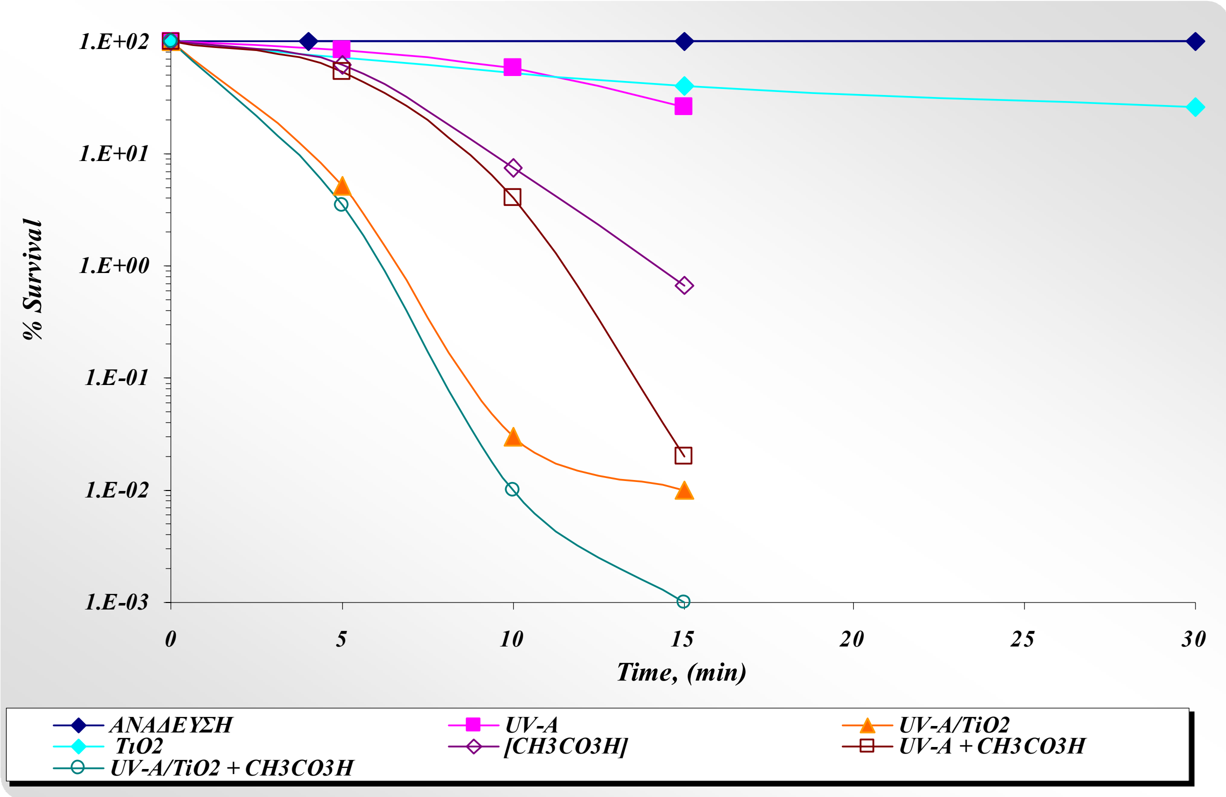
Θα μπορούσαμε λοιπόν να ισχυριστούμε ότι η δράση του υπεροξικού οξέος σε τόσο μικρές συγκεντρώσεις χαρακτηρίζεται προβληματική και αναποτελεσματική (είναι ενδεικτικό ότι η φωτοκατάλυση χωρίς την παρουσία υπεροξικού οξέος είναι αποτελεσματικότερη με ποσοστό θανάτωσης 99.994% .

3.5 Σύγκριση όλων των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν :

Στην ενότητα αυτή θα προσπαθήσουμε να συγκρίνουμε όλες τις μεθόδους απολύμανσης δηλ. (i) ανάδευση, (ii) UV-A , (iii) προσρόφηση TiO_2 , (iv) UV-A /TiO_2, (v) CH_3CO_3H ,(vi) CH_3CO_2H + UV-A , (vii) CH_3CO_3H + UV-A/TiO_2 (με συγκεντρώσεις υπεροξικού οξέος 1.5 και 2.0 mg/L):



Διάγραμμα 3- 10 Απολύμανση αιωρήματος E.coli με: (i)ανάδευση, (ii) UV-A, (iii) UV-A/TiO_2 (iv) [CH_3CO_3H], (v) [CH_3CO_3H]+UV-A , (vi) [CH_3CO_3H]+UV-A/TiO_2 (παρουσία 2mg/L CH_3CO_3H)



Διάγραμμα 3- 11 Απολύμανση αιωρήματος E.coli με: (i)ανάδευση , (ii) UV-A, (iii) UV-A/TiO_2 (iv) [CH_3CO_3H], (v) [CH_3CO_3H]+UV-A , (vi) [CH_3CO_3H]+UV-A/TiO_2 (παρουσία CH_3CO_3H =1,5mg/L)

Παρατηρώντας και τα δύο διαγράμματα που ακολουθούν καταλήγουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. *Η φωτοκαταλυτική απολύμανση είναι μία αποτελεσματική μέθοδος η οποία επιτυγχάνει το 99.99% θανάτωσης των E.coli χωρίς την παρέμβαση κανενός άλλου απολυμαντικού μέσου.*
2. *Η φωτόλυση φαίνεται να μην είναι αποτελεσματική από μόνη της στην θανάτωση των E.coli. Το ποσοστό θανάτωσης που επιτυγχάνει φθάνει μόνο το 73.8%, χαμηλό ποσοστό συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους που μελετήσαμε.*
3. *Εξετάζοντας τα αποτελέσματα από τα πειράματα της φωτοκατάλυσης παρουσία υπεροξικού οξέος, παρατηρείται ότι η μέθοδος επηρεάζεται ελάχιστα από την μεταβολή της συγκέντρωσης του οξέος (για 1.5mg/L έχουμε ποσοστό θανάτωσης 100% ενώ για 2mg/L το ποσοστό είναι 99.999%). Αυτό που αλλάζει είναι τα ποσοστά θανάτωσης στους ενδιάμεσους χρόνους δειγματοληψίας.*
4. *Η παρουσία του οξέος στην διαδικασία της φωτόλυσης φαίνεται να λειτουργεί θετικά στην θανάτωση των E.coli και μάλιστα η συγκέντρωση του οξέος παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου όσο και στον χρόνο για την ολοκλήρωση της διαδικασίας (για 1.5mg/L το ποσοστό θανάτωσης είναι 99.997*

ενώ για 2mg/L φθάνει το 99.999% ενώ είναι εμφανές ότι στους ενδιάμεσους χρόνους των 5 και 10min τα ποσοστά θανάτωσης είναι μεγαλύτερα για την συγκέντρωση των 2mg/L.)

3.5 Μελέτη του τρόπου επίδρασης των μεθόδων απολύμανσης

Στην ενότητα αυτή θα εξεταστεί ο τρόπος με τον οποίο δρουν η φωτοκατάλυση με το υπεροξικό οξύ, όταν αυτά συνδυαστούν για την απολύμανση του αιωρήματος E.coli, δηλαδή θα εξεταστεί εάν η δράση τους είναι αθροιστική ή συνεργιστική.

Στην πρώτη περίπτωση θα πρέπει το άθροισμα των αποτελεσμάτων της φωτοκατάλυσης και της απολύμανσης με PAA θα πρέπει να συμπίπτουν με εκείνα που προέκυψαν κατά την διάρκεια της απολύμανσης όπου είχαμε ταυτόχρονη χρήση των δύο μεθόδων. Αντιθέτως, σε περίπτωση των δύο μεθόδων, το «άθροισμα» των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων θα είναι μικρότερο.

Ακολουθούν πίνακες αποτελεσμάτων

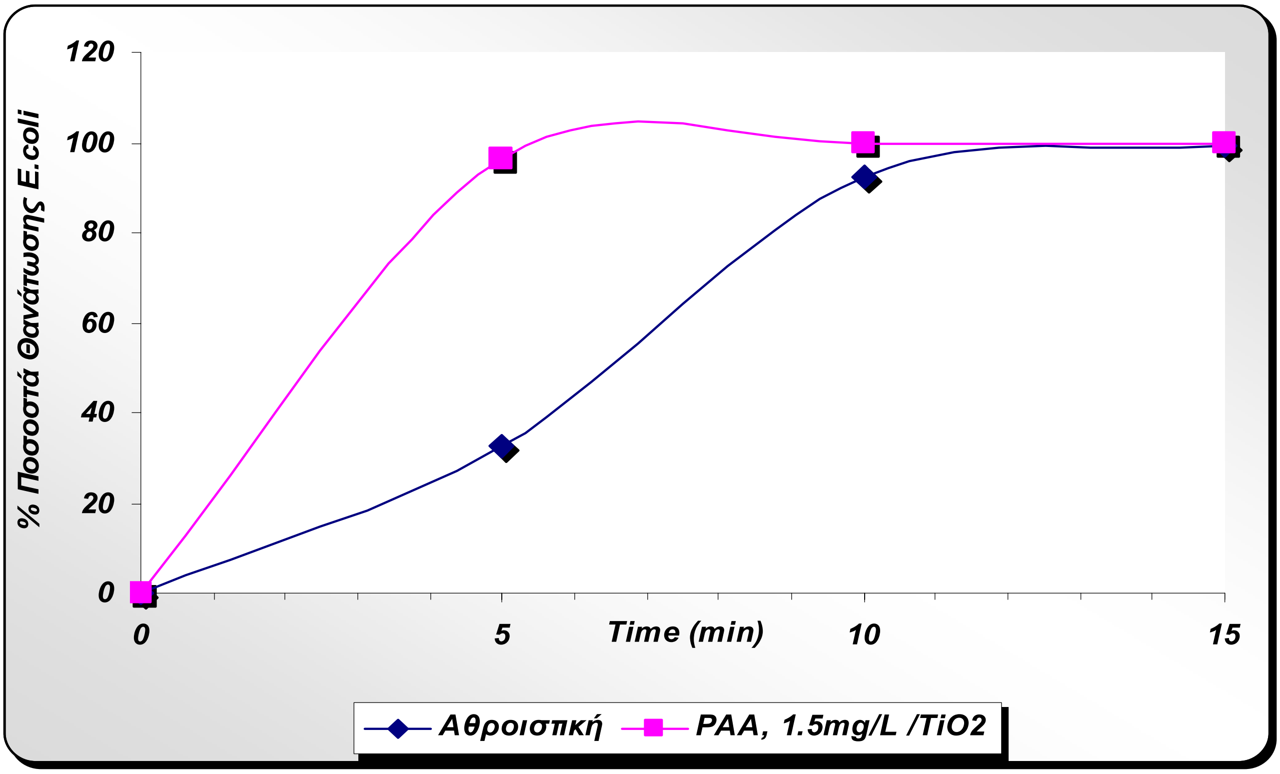
Πίνακας 3- 10

Ποσοστά Θανάτωσης Αθροιστικά				
mg/L	0	5	10	15
4	0	82.108	99.966	99.994
2	0	0.904	91.616	99.98
1.5	0	32.4	92.572	99.314
1	0	19.301	91.393	92.731
0.5	0	38.55	29.02	0

Πίνακας 3- 11

Ποσοστά Θανάτωσης PAA/TiO_2				
mg/L	0	5	10	15
4	0	99.996	100	100
2	0	99.216	99.996	99.999
1.5	0	96.49	99.99	99.997
1	0	98.882	99.991	99.996
0.5	0	99.441	99.982	99.943

Στην συνέχεια παρατίθεται ένα διάγραμμα απεικόνισης τους για PAA 1.5mg/L



Διάγραμμα 3- 12 Διάγραμμα απεικόνισης των ποσοστών της αθροιστικής θανάτωσης και τα ποσοστά θανάτωσης με χρήση PAA/UV/TiO_2

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι η δράση των δύο μεθόδων απολύμανσης, είναι συνδυαστική. Αυτό σημαίνει ότι κατά την διάρκεια της απολύμανσης η συνδυαστική δράση των δύο μεθόδων δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα.

4. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είναι τα ακόλουθα

1. *Η φωτοκατάλυση, ως απολυμαντική διαδικασία αποτελεί μία επιτυχημένη μέθοδο εξυγίανσης του νερού με ποσοστό θανάτωσης E.coli 99.99%.*

2. *Η απολύμανση με UV-A ακτινοβολία καθίσταται ανεπαρκής με ποσοστό θανάτωσης 73.8%.*

3. *Η χρήση του υπεροξικού οξέος παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά:*
   - *η διαδικασία επηρεάζεται από την συγκέντρωση του PAA (δηλ. όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του, τόσο αυξάνονται και τα ποσοστά θανάτωσης). Συγκεκριμένα για μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των 0.5-1.0 mg/L έχουμε ποσοστά θανάτωσης σχεδόν 0% και 92,737% αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις της τάξης των 1.5 -2.0mg/L επιτυγχάνουμε θανάτωση 99.32% και 99.986% αντιστοίχως, που θεωρούνται ικανοποιητικά αποτελέσματα ενώ με χρήση 4mg/L PAA επιτυγχάνεται η 100% απολύμανση του νερού.*
   - *ο χρόνος επαφής του PAA με το αιώρημα E.coli αποτελεί σημαντικό παράγοντα βελτίωσης της απολυμαντικής διαδικασίας: συγκεκριμένα για συγκεντρώσεις από 1.5 – 4 mg/L όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής του PAA τόσο βελτιώνεται και η απόδοση του.*

   Επομένως η απολύμανση με υπεροξικό οξύ καθίσταται ανεπαρκής μόνο για μικρές συγκεντρώσεις οξέος.

4. *Η ταυτόχρονη χρησιμοποίηση των δύο μεθόδων έχει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα. Συγκρίνοντας τα ποσοστά θανάτωσης κάθε μεθόδου στις ίδιες συγκεντρώσεις PAA και για ίδιους χρόνους επαφής (UV→ 73.8 % και PAA→ 99.32% και 99.986% για 1.5 και 2mg/L αντίστοιχα) διαπιστώνουμε ότι ο*

συνδυασμός των δύο μεθόδων δρα βελτιωτικά στην όλη διαδικασία (UV-A/CH_3CO_3H → 99.98% και 99.999% για 1.5 και 2 mg/L αντίστοιχα).

5. *Όπως προαναφέρθηκε η φωτοκαταλυτική απολύμανση είναι από μόνη της αξιόπιστη. Δρώντας συνδυαστικά με υπεροξικό οξύ (κυρίως για τις συγκεντρώσεις των 1.5 και 2.0mg/L) αυτό που επιτυγχάνουμε περισσότερο είναι να επιταχύνουμε την διαδικασία της απολύμανσης και όχι τόσο να βελτιώσουμε τα ποσοστά θανάτωσης. Στα συγκεκριμένα πειράματα διαπιστώθηκε ότι τα αποτελέσματα της απολύμανσης ήταν ορατά από τα πρώτα πέντε λεπτά της διαδικασίας ακόμα και σε εκείνα όπου είχαμε χαμηλές συγκεντρώσεις PAA (δηλ. 99.943% και 99.996% για 0.5 και 1.0 mg/L). Ενδεικτικό της ταχύτατης συνδυαστικής δράσης των δύο μεθόδων είναι ότι για 4 mg/L PAA η διαδικασία της απολύμανσης είχε ολοκληρωθεί μέσα σε δέκα λεπτά.*

Με τα αποτελέσματα που προέκυψαν, και σε συνδυασμό με την ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία (Kitis, Stampi), θα μπορούσαμε να προτείνουμε την χρήση του υπεροξικού οξέος, στην απολύμανση του νερού που προέρχεται από δευτεροβάθμια επεξεργασία καθαρισμού (στάδιο απομάκρυνσης του μεγαλύτερου μέρους του οργανικού υλικού) έτσι ώστε με τις χαμηλές συγκεντρώσεις PAA, που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα, να περιορίσουμε τον κίνδυνο αύξησης του οργανικού φορτίου κατά την διάρκεια της απολύμανσης.

Συμπερασματικά, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι σε εργαστηριακή κλίμακα το υπεροξικό οξύ μας έδωσε αξιόλογα αποτελέσματα, για μελλοντική χρήση του στον τομέα της απολύμανσης τόσο δρώντας μεμονωμένα σε συγκεντρώσεις της τάξης των 4mg/L όσο και ως παράγοντας βελτίωσης άλλων μεθόδων απολύμανσης (ακτινοβόληση, φωτοκατάλυση) σε μικρότερες συγκεντρώσεις και για τον λόγο αυτό χρειάζεται μεγαλύτερη διερεύνηση ως προς τον τρόπο δράσης του, σε ποκίλες συνθήκες απολύμανσης, δηλαδή χρήση απόβλητου ύδατος, μελέτη του σε άλλες συνθήκες pH, θερμοκρασίας, διαφορετικές συγκεντρώσεις και τύπο καταλύτη, επίδραση του σε άλλους παθογόνους μικροοργανισμούς.

Βιβλιογραφία

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

(2) Δρ. Μανασσής Μήτρακας, Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού, Τζιόλας, Θεσσαλονίκη

(3) Δρ.Μανιός Θ., Φωτοκαταλυτική Απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων, Ηράκλειο, Μάιος, 2003

(4) A.Paleologou et al., Disinfection of water and wastewater by TiO_2 photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation, Catal. Today (2007), doi: 10.1016/j .cattod.2007.06.059

(5) Mehmet Kitis, Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review, Environment International 30 (2004) 47-55

(6) Αντωνιάδης Α. , Εφαρμογή φωτοκαταλυτικών Μεθόδων και Τεχνητών Υγροτόπων στην Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση Αστικών Λυμάτων

(7) Νούλη Αικατερίνη , Διπλωματική Εργασία , Επεξεργασία πολυφαινολικών ενώσεων με ομογενή και ετερογενή φωτοκατάλυση, Χανιά, (2006)

(8) Πεκάκης Παντελής, Διπλωματική Εργασία, Επεξεργασία Αποβλήτων Νηματοβαφείου με φωτοκατάλυση TiO_2, Χανιά (2005)

(9) Mills A. Stephen Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 1-35

(10) Parsons S. (editor), Mills A. and Lee S. (writers), Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, 2004

(11) Πούλιος Ι, Έρευνα, Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, http:/web.auth.gr/aop/research.html.

(12) Κούγκολος. Γ. Αθανάσιος, Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Μηχανική, Τζιόλας, 2005

(13) Maier, Pepper, Gerba, Environmental Microbiology , 2000

(14) Μπιζάνη Ερασμία, Φωτοκαταλυτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης Υδάτων και Υδατικών Αποβλήτων, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας

(15) Wagner, Brumelis, Gehr, Disinfection of Wastewater by Hydrogen Peroxide or Peracetic Acid: Development of Procedures for Measurement of Residual Disinfectant and Application to a Physicochemically Treated Municipal Effluent, (January/February, 2002)

(16) Bhatkhande, Pangarkar, Beenackers. Photocatalytic degradation for applicatios- a review, Chem Technol Biotechnol 77: 102-116 (2001)

(17) Bekbolet, Araz, Inactivation of Escherichia coli by photocatalytic oxidation, Chemosphere, Vol. 32 , No. 5, pp 959-965, 1996

(18) McCullagh, Robertson, Bahneman, The applications of TiO_2 *photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review, Res. Chem. Intermed.,Vol. 33, No. 3-5 pp. 359-375 (2007)*

(19) V.A. Nadtochenko, A.-G. Rinkon, S.E. Stanca and J.Kiwi, J. Photochem.Photobiol.A: Chem. 169, 131 (2005)

(20) Seprone N. and Emeline A.V. (2002). Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. International Journal of Photoenergy, 4, 91-131.

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

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

(23) S.Stampi, G.De Luca and F.Zanetti, Evaluation of the efficiency of peracetic acid in the disinfection of sewage effluents, journal of Applied Microbiology 2001, 91, 833-838

www.oemcollect.com/uv2.jpg

Παράρτημα

Α. Πίνακες Πειραματικών Μετρήσεων Φωτόλυσης

UV-A+ CH_3CO_3H				
Ακτινοβόληση αιωρήματος E.coli Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+346,5ml απιον.νερού),O_2➔ συνθετικός αέρας θ➔25^o C				
Δείγμα Χρόνος(min)	#1	#2		CFUs/ml
0	$72*10^3$	$7*10^4$		$7,1*10^4$
5	$47*10^3$	$7*10^4$		$5,85*10^4$
10	$43*10^3$	$4*10^4$		$4,15*10^4$
15	$152*10^3$	$22*10^4$		$1,86*10^4$
Ακτινοβόληση αιωρήματος E.coli παρουσία [CH_3CO_3H]=1,5mg/L Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+342,75ml απιον.νερού+3,75ml[CH_3CO_3H]=140mg/L) Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=30rpm , O_2➔ συνθετικός αέρας , θ➔25^o C				
Δείγμα Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml
0	$172*10^3$	$13*10^4$		$1,51*10^5$
5	$687*10^2$	$80*10^3$	$5*10^3$	$8*10^4$
10	$(>300)*10^1$	$72*10^2$		$6,1*10^3$
15	$1*10^0$	-	-	$3,6*10^1$
Ακτινοβόληση αιωρήματος E.coli παρουσία [CH_3CO_3H]=2mg/L Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+341,5ml απιον.νερού+5ml[CH_3CO_3H]=140mg/L) Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=30rpm O_2➔ συνθετικός αέρας θ➔25^o C				
Δείγμα Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml
0	$80*10^3$	$11*10^4$		$9,5*10^4$
5	$105*10^2$	$20*10^3$	$2*10^4$	$1,68*10^4$
10	$35*10^1$	$1*10^2$		$2,25*10^2$
15	$1*10^0$	-	-	$1*10^0$

Β. Πίνακες Πειραματικών Μετρήσεων Απολύμανσης Παρουσία Υπεροξικού Οξέος

CH_3CO_3H

Ανάδευσηση αιωρήματος E.coli παρουσία $[CH_3CO_3H]$=4mg/L
Όγκος Δείγματος:350ml (2,5ml αιωρήματος+337,5ml απιον.νερού+10ml$[CH_3CO_3H]$=140mg/L)
Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=60rpm O_2➔ συνθετικός αέρας θ➔25^o C

Δείγμα / Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml
0	$71*10^{3}$	$10*10^{4}$		$8{,}55*10^{4}$
5	$350*10^{1}$	$108*10^{2}$	-	$1{,}08*10^{4}$
10	$5*10^{0}$	-	-	$5*10^{0}$
15	$0*10^{0}$	-	-	0

Ανάδευση αιωρήματος E.coli παρουσία $[CH_3CO_3H]$=2mg/L
Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+341,5ml απιον.νερού+5ml$[CH_3CO_3H]$=140mg/L)
Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=30rpm O_2➔ συνθετικός αέρας θ➔25^o C

Δείγμα / Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml
0	$76*10^{3}$	$7*10^{4}$	-	$7{,}3*10^{4}$
5	$47*10^{3}$	$9*10^{4}$	-	$6{,}85*10^{4}$
10	$61*10^{2}$	-	-	$6{,}1*10^{3}$
15	$11*10^{0}$	$1*10^{1}$	-	$1{,}05*10^{1}$

Ανάδευση αιωρήματος E.coli παρουσία $[CH_3CO_3H]$=1,5mg/L
Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+342,75ml απιον.νερού+3,75ml$[CH_3CO_3H]$=140mg/L)
Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=30rpm O_2➔ συνθετικός αέρας θ➔25^o C

Δείγμα / Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml
0	$84*10^{3}$	$7*10^{4}$		$7{,}7*10^{4}$
5	$46*10^{3}$	$5*10^{3}$		$4{,}8*10^{4}$
10	$74*10^{2}$	$4*10^{3}$		$5{,}7*10^{3}$
15	$464*10^{0}$	$40*10^{1}$	$7*10^{2}$	$5{,}21*10^{2}$

Ανάδευση αιωρήματος E.coli παρουσία $[CH_3CO_3H]$=1mg/L
Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+344ml απιον.νερού+2,5ml$[CH_3CO_3H]$=140mg/L)
Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=30rpm O_2➔ συνθετικός αέρας θ➔25^o C

Δείγμα / Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml
0	$200*10^{3}$	$37*10^{4}$		$2{,}85*10^{5}$
5	$180*10^{3}$	$25*10^{4}$		$2{,}15*10^{5}$
10	$259*10^{2}$	$23*10^{3}$		$2{,}445*10^{4}$
15	$184*10^{2}$	$23*10^{3}$		$2{,}07*10^{4}$

Ανάδευση αιωρήματος E.coli παρουσία $[CH_3CO_3H]$=0,5mg/L
Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+345,25ml απιον.νερού+1,25ml$[CH_3CO_3H]$=140mg/L)
Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=30rpm O_2➔ συνθετικός αέρας θ➔25^o C

Δείγμα / Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml
0	$290*10^{3}$	$34*10^{4}$	-	$3{,}15*10^{5}$
5	$104*10^{3}$	$25*10^{4}$	-	$1{,}77*10^{5}$
10	$157*10^{3}$	$29*10^{4}$	-	$2{,}235*10^{5}$
15	$(>300)*10^{2}$	$316*10^{3}$	-	$3{,}16*10^{5}$

Γ. Πίνακες Πειραματικών Μετρήσεων Φωτοκατάλυσης

UV-A/TiO_2 + CH_3CO_3H
Φωτοκαταλυτική απολύμανση αιωρήματος E.coli

Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+346,5ml απιον.νερού
Καταλύτης➔35mg TiO_2 (0,1g/L) O_2➔ συνθετικός αέρας Θ➔25° C

	1ο Πείραμα				2° Πείραμα				
Δείγμα Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml	#1	#2	#3	CFUs/ml	M.O
0	$21*10^{3}$	$16*10^{4}$	-	$9,05*10^{4}$	$65*10^{3}$	$6*10^{4}$		$6,25*10^{4}$	$7,65*10^{4}$
5	$25*10^{2}$	$2*10^{3}$	-	$2,25*10^{3}$	$76*10^{2}$	$4*10^{3}$	-	$5,8*10^{3}$	$4,025*10^{3}$
10	$2*10^{0}$	-	-	$2*10^{0}$	$4*10^{1}$	-	-	$4*10^{1}$	$2,1*10^{1}$
15	$3*10^{0}$	-	-	$3*10^{0}$	$6*10^{0}$	-	-	$6*10^{0}$	$4,5*10^{0}$

Φωτοκαταλυτική απολύμανση αιωρήματος E.coli παρουσία [CH_3CO_3H]=0,5mg/L
Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+345,25ml απιον.νερού+1,25ml[CH_3CO_3H]=140mg/L)
Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=30rpm Καταλύτης➔35mg TiO_2 (0,1g/L)
O_2➔ συνθετικός αέρας Θ➔25° C

	1ο Πείραμα				2° Πείραμα				
Δείγμα Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml	#1	#2	#3	CFUs/ml	M.O
0	$194*10^{3}$	$27*10^{4}$	-	$2,32*10^{5}$	$160*10^{3}$	$15*10^{4}$		$1,55*10^{5}$	$1,935*10^{5}$
5	$53*10^{1}$	$5*10^{2}$	-	$5,15*10^{2}$	$140*10^{1}$	$19*10^{2}$	-	$1,65*10^{3}$	$1,0825*10^{3}$
10	$34*10^{0}$	-	-	$3,4*10^{1}$	$34*10^{0}$	-	-	$3,4*10^{1}$	$3,4*10^{1}$
15	$77*10^{0}$	-	-	$7,7*10^{1}$	$144*10^{0}$	-	-	$14,4*10^{1}$	$11,05*10^{1}$

Φωτοκαταλυτική απολύμανση αιωρήματος E.coli παρουσία [CH_3CO_3H]=1mg/L
Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+344ml απιον.νερού+2,5ml[CH_3CO_3H]=140mg/L)
Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=30rpm Καταλύτης➔ 35mg TiO_2 (0,1g/L)
O_2➔ συνθετικός αέρας Θ➔25° C

	1ο Πείραμα				2° Πείραμα				
Δείγμα Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml	#1	#2	#3	CFUs/ml	M.O
0	$194*10^{3}$	$20*10^{4}$	-	$1,97*10^{5}$	$176*10^{3}$	$20*10^{4}$		$1,88*10^{5}$	$1,925*10^{5}$
5	$234*10^{1}$	$20*10^{2}$	-	$2,177*10^{3}$	$167*10^{1}$	$26*10^{2}$	-	$2,135*10^{3}$	$2,156*10^{3}$
10	$27*10^{0}$	-	-	$2,7*10^{1}$	$8*10^{0}$	-	-	$8*10^{0}$	$1,75*10^{1}$
15	$14*10^{0}$	-	-	$1,4*10^{1}$	$3*10^{0}$	-	-	$3*10^{0}$	$8,5*10^{0}$

Φωτοκαταλυτική απολύμανση αιωρήματος E.coli παρουσία [CH_3CO_3H]=1,5mg/L
Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+342,75ml απιον.νερού+3,75ml[CH_3CO_3H]=140mg/L)
Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=30rpm Καταλύτης➔35mg TiO_2 (0,1g/L)
O_2➔ συνθετικός αέρας Θ➔25° C

	1ο Πείραμα				2° Πείραμα				
Δείγμα Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml	#1	#2	#3	CFUs/ml	M.O
0	$54*10^{3}$	$7*10^{4}$	-	$6,2*10^{4}$	$160*10^{3}$	$16*10^{4}$		$1,6*10^{5}$	$1,11*10^{5}$
5	(>300) $550*10^{1}$	$74*10^{2}$	-	$7,4*10^{3}$	$47*10^{1}$	$3*10^{2}$	-	$3,85*10^{2}$	$3,89*10^{3}$
10	$17*10^{0}$	-	-	$1,7*10^{1}$	$4*10^{0}$	-	-	$4*10^{0}$	$1,05*10^{1}$
15	$3*10^{0}$	-	-	$3*10^{0}$	$4*10^{0}$	-	-	$4*10^{0}$	$3,5*10^{0}$

Φωτοκαταλυτική απολύμανση αιωρήματος E.coli παρουσία [CH_3CO_3H]=2mg/L
Όγκος Δείγματος:350ml (3,5ml αιωρήματος+341,5ml απιον.νερού+5ml[CH_3CO_3H]=140mg/L)
Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=30rpm Καταλύτης➔35mg TiO_2 (0,1g/L)
O_2➔ συνθετικός αέρας θ➔25° C

	1ο Πείραμα				2° Πείραμα				
Δείγμα Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml	#1	#2	#3	CFUs/ml	M.O
0	$67*10^{3}$	$5*10^{4}$	-	$5,85*10^{4}$	$212*10^{3}$	$24*10^{4}$	-	$2,26*10^{5}$	$1,4225*10^{5}$
5	$21*10^{1}$	$1*10^{2}$	-	$1,55*10^{2}$	$95*10^{1}$	$32*10^{2}$	-	$2,075*10^{3}$	$1,3125*10^{3}$
10	$8*10^{0}$	-	-	$8*10^{0}$	$4*10^{0}$	-	-	$4*10^{0}$	$6*10^{0}$

15	$1*10^0$	-	-	$1*10^0$	$2*10^0$	-	-	$2*10^0$	$1,5*10^0$
Φωτοκαταλυτική απολύμανση αιωρήματος E.coli παρουσία [CH_3CO_3H]=4mg/L Όγκος Δείγματος:350ml (2,5ml αιωρήματος+337,5ml απιον.νερού+10ml[CH_3CO_3H]=140mg/L) Ταχύτητα παροχής CH_3CO_3H=60rpm Καταλύτης➔35mg TiO_2 (0,1g/L) O_2➔ συνθετικός αέρας θ➔25^o C									
	1ο Πείραμα				2^o Πείραμα				
Δείγμα Χρόνος(min)	#1	#2	#3	CFUs/ml	#1	#2	#3	CFUs/ml	M.O
0	$88*10^3$	$6*10^4$		$7,4*10^4$	$75*10^3$	$6*10^4$		$6,75*10^4$	$7,075*10^4$
5	$3*10^0$	$0*10^1$	-	$3*10^0$	$0*10^1$	$0*10^2$	-	<10	$3*10^0$
10	-	-	-	-	-	-	-		-
15	-	-	-	-	-	-	-		-