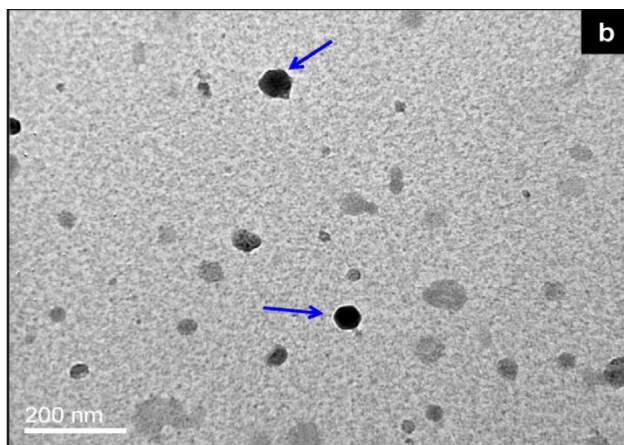




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική εργασία

**«Αδρανοποίηση του βακτηριοφάγου MS2 στα
απόβλητα με διάφορες τεχνικές απολύμανσης»**



Λυρώνη Μαρία – Αικατερίνη

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Δανάη Βενιέρη

Χανιά, Οκτώβριος 2016

Στην οικογένειά μου

Μετά το πέρας της παρούσας διπλωματικής διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά:

- Την καθηγήτρια του Πολυτεχνείου Κρήτης, κα Δανάη Βενιέρη για την επίβλεψη, τη διαρκή υποστήριξη, τις γόνιμες παρατηρήσεις και την πολύτιμη καθοδήγησή της.
- Την κα Ιωσηφίνα Γουνάκη (Ε.Τ.Ε.Π.) για τις οξυδερκείς συμβουλές, τη συνεχή στήριξη και την πολύπλευρη βοήθειά της.
- Τους καθηγητές του Πολυτεχνείου Κρήτης, κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και κ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για τη συνεισφορά τους, ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής, στην αξιολόγηση της εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.1 Απολύμανση.....	10
1.2 Μέσα και μέθοδοι απολύμανσης.....	11
1.3 Χαρακτηριστικά του ιδανικού απολυμαντικού	11
1.4 Μηχανισμοί απολύμανσης	12
1.5 Διαχείριση των παθογόνων μικροοργανισμών στα απόβλητα	12
1.5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης.....	13
1.5.2 Κινητικές της απολύμανσης	16
1.6 Συμβατικές μέθοδοι απολύμανσης.....	16
1.6.1 Χλωρίωση.....	16
1.6.1.1 Αντιδράσεις του χλωρίου στο νερό	17
1.6.1.2 Παραπροϊόντα χλωρίωσης.....	17
1.6.1.3 Πλεονεκτήματα της χλωρίωσης	18
1.6.1.4 Μειονεκτήματα της χλωρίωσης.....	18
1.6.2 Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία UV.....	18
1.6.2.1 Πλεονεκτήματα ακτινοβολίας UV	21
1.6.2.2 Μειονεκτήματα ακτινοβολίας UV.....	21
1.6.3 Οζόνωση.....	22
1.6.3.1 Παραπροϊόντα οζόνωσης.....	23
1.6.3.2 Πλεονεκτήματα όζοντος.....	23
1.6.3.3 Μειονεκτήματα όζοντος.....	23
1.7 Προηγμένες τεχνικές οξείδωσης	23
1.7.1 Πλεονεκτήματα προηγμένων οξειδωτικών μεθόδων απολύμανσης.....	24
1.7.2 Μειονεκτήματα χρήσης POMA.....	24
2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	25
2.1 Ετερογενής φωτοκατάλυση.....	25
2.1.1 Μηχανισμός λειτουργίας της ετερογενούς κατάλυσης.....	26
2.1.2 Φωτοκαταλύτες	28
2.1.3 Φωτοκαταλύτης TiO ₂	28
2.1.4 Παράγοντες που επιδρούν στην ετερογενή φωτοκατάλυση.....	29

3. IOI	33
3.1 Βακτηριοφάγοι (bacteriophages).....	33
3.2 MS2	33
4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	35
5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	36
5.1 Υλικά και συσκευές.....	36
5.1.1 Θρεπτικά υλικά.....	36
5.1.2 Χημικά και Βιοχημικά Υλικά.....	36
5.1.3 Διαλύματα	37
5.1.4 Κολιφάγος MS2 και <i>E. coli</i>	37
5.1.5 Φασματοφωτόμετρο	37
5.1.6 Καταλύτες.....	37
5.1.7 Λάμπα ακτινοβολίας UVC	38
5.1.8 Λάμπα ηλιακής φωτοκατάλυσης.....	38
5.2 Πειραματική διαδικασία.....	38
5.2.1 Παρασκευή θρεπτικών υλικών	39
5.2.2 Πρότυπη καμπύλη ξενιστή - <i>E.coli</i> ATCC 15597.....	39
5.2.3 Προετοιμασία της καλλιέργειας του ξενιστή για την καταμέτρηση βακτηριοφάγων στα δείγματα.....	39
5.3 Μεθοδολογίες απολύμανσης	40
5.3.1 Χλωρίωση.....	40
5.3.2 Πειραματική διάταξη της UVC ακτινοβολίας.....	41
5.3.3 Φωτοκατάλυση.....	42
5.3.4 Πειραματική διαδικασία Οζόνωσης.....	42
5.4 Μέθοδος διαδοχικών αραιώσεων και καλλιεργητική διαδικασία	43
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	44
6.1 Έλεγχος ξενιστή	44
6.2 Απολύμανση με τη μέθοδο της χλωρίωσης.....	45
6.2.1 Επίδραση της συγκέντρωσης χλωρίου στην απολύμανση	45
6.3 Πειράματα απολύμανσης με ακτινοβολία UVC.....	47
6.4 Πειράματα απολύμανσης με όζον	47
6.4.1 Μέγεθος C*t	51
6.5 Πειράματα απολύμανσης με φωτοκατάλυση	52
6.5.1 Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την απολύμανση με φωτοκατάλυση.....	52

6.5.2 Έλεγχος τοξικότητας των καταλυτών	56
6.5.3 Αδρανοποίηση του βακτηριοφάγου MS2 μέσω φωτοκατάλυσης	57
6.5.4 Μέγεθος I^*t	69
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	71
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	73

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία είχε ως σκοπό τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων μεθόδων απολύμανσης, όπως τη χρήση χλωρίου, ακτινοβολίας UV-C, φωτοκαταλυτική επεξεργασία υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία και όζοντος, στην αδρανοποίηση του βακτηριοφάγου MS2. Ο βακτηριοφάγος συλλέχθηκε από λύμα εισόδου από τον Βιολογικό Καθαρισμό Χανίων. Έγιναν περίπου 20 δειγματοληψίες σε διάρκεια πέντε μηνών (Φεβρουάριος έως Ιούνιος, 2016). Ο ρυθμός απολύμανσης μετρήθηκε σε δείγματα λύματος υπό την επίδραση ποικίλων παραμέτρων, όπως είναι η δόση χλωρίου, η αρχική συγκέντρωση καταλύτη και η περιεκτικότητα του καταλύτη σε μέταλλο, κατά τη φωτοκατάλυση, η δόση όζοντος που εφαρμόστηκε, καθώς και η χρονική διάρκεια της απολύμανσης.

Προκειμένου να ελεγχθεί ο βαθμός απολύμανσης έγινε αναπαραγωγή και ποσοτικοποίηση του βακτηριοφάγου με τη μέθοδο ανιχνεύσεως πλακών (μέθοδος διπλής επικάλυψης με άγαρ) και με τη μέθοδο των διαδοχικών αραιώσεων. Η πρώτη μέθοδος περιλαμβάνει τις διαδικασίες για την παραγωγή και τον ποιοτικό έλεγχο του κυττάρου - ξενιστή και τον θετικό έλεγχο υλικού του βακτηριοφάγου MS2.

Αρχικά εφαρμόστηκε απολύμανση με NaOCl με συγκέντρωση εύρους 0.3 έως 50 mg/L ως προς χλώριο συνολικής διάρκειας που κυμαίνονταν από 45 μέχρι 120 min. Όπως ήταν αναμενόμενο η χλωρίωση δεν κατάφερε να αδρανοποιήσει τον φάγο σε ικανοποιητικό βαθμό, καθώς οι ιοί είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί στο χλώριο.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα απολύμανσης με τη χρήση ακτινοβολίας UV-C, όπως και πειράματα φωτοκατάλυσης με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία. Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας batch, ο οποίος μονώθηκε για να επιτευχθεί περιορισμός της δράσης του εξωτερικού φωτός σε συνδυασμό με τις ακτινοβολίες. Η διάρκεια των πειραμάτων και οι λαμπτήρες ισχύος ήταν 45 min και 2 h και 11 Watt και 150 Watt αντίστοιχα.

Αναφορικά με την αποτελεσματικότητα της απολυμαντικής δράσης των δύο σειρών πειραμάτων, προέκυψε ότι η δράση της ακτινοβολίας UV-C είναι πιο άμεση σε σχέση με την προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, επιφέροντας ολοκληρωτική εξαφάνιση του μικροβιακού φορτίου σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Στη φωτοκατάλυση χρησιμοποιήθηκε ο καθαρός καταλύτης TiO_2 και ο καταλύτης TiO_2 ενισχυμένος με Fe, Cr, Al, Ag_3PO_4 . Το ντοπάρισμα με μέταλλα οδήγησε στη μείωση του ενεργειακού χάσματος και στην επέκταση της φασματικής απόκρισης των καταλυτών στην ορατή περιοχή. Ο εξεταζόμενος μικροοργανισμός φάνηκε ότι χρειάστηκε μεγαλύτερη διάρκεια επεξεργασίας για να αδρανοποιηθεί. Αποδείχθηκε ότι αυξανόμενη της συγκέντρωσης η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα των καταλυτών Fe/ TiO_2 , Cr/ TiO_2 , Al/ TiO_2 μειώνεται, ενώ για τον καταλύτη $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ αυτή αυξάνεται. Τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα επέδειξε ο καταλύτης $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$. Στο πλαίσιο αυτής της σειράς πειραμάτων ελέγχθηκε η τοξικότητα του φωσφορικού

άργυρου και των εμπεριεχόμενων στον καταλύτη μετάλλων. Η αδρανοποίηση του ιού δεν προήλθε από ενδεχόμενη τοξική επίδραση του Ag_3PO_4 ή των μετάλλων που είχε εμπλουτιστεί ο καταλύτης. Τέλος, ακολούθησε η απολύμανση με χρήση όζοντος, όπου η χαμηλότερη δόση όζοντος που εφαρμόστηκε έδωσε καλύτερα αποτελέσματα. Η οζόνωση επέφερε ικανοποιητική απολύμανση σε μικρό χρονικό διάστημα. Συγκριτικά με τις τέσσερις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία προκύπτει ότι η χρήση της ακτινοβολίας UV-C είναι αποτελεσματικότερη και γρηγορότερη όλων.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα πιο βασικά προβλήματα που επηρεάζουν τους ανθρώπους σε όλο τον κόσμο είναι η ανεπαρκής πρόσβαση σε καθαρό νερό και η υγιεινή. Τα προβλήματα με το νερό αναμένεται να γίνουν χειρότερα τις επόμενες δεκαετίες, έρχοντας αντιμέτωπες με τη λειψυδρία, σε παγκόσμιο επίπεδο, ακόμη και περιοχές που σήμερα θεωρούνται πλούσιες σε νερό. Η αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων καλεί για ένα τεράστιο ποσό έρευνας που πρόκειται να διεξαχθεί, για να προσδιοριστούν νέες ισχυρές μέθοδοι καθαρισμού του νερού με χαμηλότερο κόστος και με λιγότερη ενέργεια, ενώ συγχρόνως να ελαχιστοποιηθεί η χρήση χημικών ουσιών και οι επιπτώσεις στο περιβάλλον. Τα πολλά προβλήματα παγκοσμίως που σχετίζονται με την έλλειψη καθαρού, πόσιμου νερού είναι καλά γνωστά: 1,2 δισεκατομμύρια άνθρωποι δεν έχουν πρόσβαση σε ασφαλές πόσιμο νερό, 2,6 δισεκατομμύρια έχουν λίγες ή και καθόλου εγκαταστάσεις υγιεινής, εκατομμύρια άνθρωποι πεθαίνουν κάθε χρόνο - 3900 παιδιά πεθαίνουν την ημέρα από ασθένειες που μεταδίδονται, είτε μέσω μη ασφαλών υδάτων, είτε από τα ανθρώπινα περιττώματα. Τόσο στα αναπτυσσόμενα όσο και στα βιομηχανικά κράτη, ένας αυξανόμενος αριθμός των ρύπων που εισέρχονται στο νερό προέρχεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα: από συνήθεις ενώσεις, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, από τα οποία προκύπτουν μικρορυπαντές, όπως οι ενδοκρίνες και οι νιτροσαμίνες. Οι ανησυχίες για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον, οδηγούν όλο και περισσότερο, σε προσπάθειες για την απολύμανση των υδάτων που προηγουμένως θεωρούνταν καθαρά. Χρειάζονται πιο αποτελεσματικές, με χαμηλό κόστος και πιο ανθεκτικές μέθοδοι για την απολύμανση των υδάτων, χωρίς να στρεσάρουν περαιτέρω το περιβάλλον ή να θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία. Οι συμβατικές μέθοδοι απολύμανσης του νερού μπορούν να αντιμετωπίσουν πολλά από αυτά τα προβλήματα. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι επεξεργασίας είναι συχνά χημικά, ενεργειακά και λειτουργικά εντατικές, επικεντρώνοντας σε μεγάλα συστήματα, και ως εκ τούτου απαιτούν ένα μείγμα κεφαλαίου, μηχανικής τεχνογνωσίας και υποδομής, των οποίων η χρήση αποκλείεται σε μεγάλο μέρος του κόσμου. Επιπλέον, εντατικές χημικές επεξεργασίες (όπως εκείνες που περιλαμβάνουν αμμωνία, ενώσεις χλωρίου, υδροχλωρικό οξύ, υδροξείδιο του νατρίου, όζον, υπερμαγγανικό, στυπτηρία και άλατα σιδήρου, πήξη και διήθηση του AIDS, έλεγχο της διάβρωσης χημικά, και ρητίνες ανταλλαγής ιόντων και αναγέννησης) και υπολείμματα που προκύπτουν από την επεξεργασία (λάσπη, από τον πυθμένα, τοξικά απόβλητα) μπορεί να προστεθούν στα προβλήματα της μόλυνσης και στο να κάνουν τα γλυκά νερά των πηγών αλμυρά (Malato et al., 2009).

Οι ιοί που μεταδίδονται μέσω του νερού και οι τροφιμογενείς ιοί, αποτελούν παγκοσμίως μια σημαντική πηγή γαστρεντερίτιδας, και έτσι η ανίχνευση και η αδρανοποίηση των μολυσματικών ιών αποτελούν σημαντικές προτεραιότητες για τη δημόσια υγεία. Η καλλιέργεια κυττάρων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση της μολυσματικότητας ορισμένων ιών. Ωστόσο, η καλλιέργεια μπορεί να χρειαστεί μέρες ή και βδομάδες να αποδώσει αποτελέσματα, και πολλοί ιοί που είναι σημαντικοί για την ανθρώπινη υγεία, είτε είναι δύσκολο να καλλιεργηθούν,

είτε δεν καλλιεργούνται καθόλου. Έχουν αναπτυχθεί ανοσολογικές, φασματομετρικές και μέθοδοι που βασίζονται στη μικροσκοπία, αλλά καμία απ' αυτές δεν έχει δώσει μια ικανοποιητική εναλλακτική λύση (Pecson et al., 2009).

Η σταθερή αύξηση του βακτηριοφάγου MS2 στα υγρά απόβλητα και στα μολυσμένα ύδατα, έχει οδηγήσει στη χρήση του ως δείκτη κοπρανώδους μόλυνσης, λαμβάνοντας υπόψη ότι η παρουσία του υποδηλώνει την εμφάνιση σχετικών βακτηριακών πληθυσμών, τα οποία θα είναι σε θέση να υποστηρίξουν την αντιγραφή των βακτηριοφάγων. Επιπλέον οι οργανισμοί αυτοί έχουν προταθεί ως δείκτες ιογενούς παρουσίας σε υδάτινα περιβάλλοντα, καθώς τα βασικά χαρακτηριστικά τους και κυρίως το μέγεθός τους, η μορφολογία τους, η δομή τους και γενικά η συμπεριφορά τους μοιάζει με αυτήν των εντεροϊών.

Οι F-ειδικοί κολιφάγοι, οι οποίοι μολύνουν κάποια στελέχη της *Escherichia coli* και άλλα σχετικού είδους βακτήρια, πρέπει να λαμβάνουν προσοχή εξαιτίας της ομοιότητάς τους με πολλούς παθογόνους εντεροϊούς, που προσβάλλουν τον άνθρωπο. Γι αυτούς τους λόγους, και εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσής τους στα λύματα και της σχετικά μεγάλης ανθεκτικότητάς τους στη μέθοδο της χλωρίωσης, οι κολιφάγοι χρησιμοποιούνται συχνά σαν δείκτες μόλυνσης των λυμάτων, καθώς και για την αξιολόγηση των απολυμαντικών μέσων. Γενικά, οι βακτηριοφάγοι, όπως οι ιοί, χαρακτηρίζονται από την ανθεκτικότητά τους σε στρεσαρισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, που επιβάλλονται από τον ήλιο, τις αυξομειώσεις της θερμοκρασίας και τις χημικές και φυσικές επεξεργασίες. Ακόμα θεωρούνται πιθανοί δείκτες της αποδοτικότητας των μεθόδων επεξεργασίας τους. Η πιο κοινή μέθοδος απολύμανσης των λυμάτων που χρησιμοποιείται είναι αυτή της χλωρίωσης, η οποία είναι ικανή να αδρανοποιεί μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών, μέσω καταστροφής των κυττάρων τους, προκαλώντας βλάβες στις ενζυμικές και πρωτεϊνικές λειτουργίες και μετουσίωση των νουκλεϊκών οξέων. Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια οι κανονισμοί επιτάσσουν πιο αυστηρό έλεγχο τόσο σε συγκεκριμένους παθογόνους μικροοργανισμούς, που παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στο χλώριο, όπως είναι τα παράσιτα και οι ιοί, όσο και σε κάποια τοξικά παραπροϊόντα της απολύμανσης, τα οποία μπορεί να είναι τοξικά και γενετοξικά στην περίπτωση της χλωρίωσης. Παρόλο που αυτή η τεχνική παραμένει η κυρίαρχη διαδικασία απολύμανσης, άλλες μέθοδοι έχουν προκύψει ως πιο αποτελεσματικές για την απολύμανση νερών και λυμάτων (Venieri et al., 2014).

1.1 Απολύμανση

Η απολύμανση αφορά την αδρανοποίηση των οργανισμών που προκαλούν ασθένειες. 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. Δεν καταστρέφονται όλοι οι οργανισμοί κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Η απολύμανση έχει σκοπό την διατήρηση των

μικροοργανισμών ενός ανοικτού, ή κλειστού δικτύου νερού, σε επίπεδα πληθυσμού και κατάσταση τέτοια που να μην επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία και δεν πρέπει να συγχέεται με την αποστείρωση, που σημαίνει πλήρη καταστροφή των μικροοργανισμών (Σπύρου, 2014).

Στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, οι τέσσερις κατηγορίες ανθρώπινων εντερικών οργανισμών με τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα για την πρόκληση ασθενειών είναι τα βακτήρια, τα πρωτόζωα, οι ιοί και οι έλμινθες.

1.2 Μέσα και μέθοδοι απολύμανσης

Η απολύμανση συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση (Metcalf & Eddy, 2007) :

- **Χημικών αντιδραστηρίων**, 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/ βαφές, (9) σαπούνια και συνθετικά απορρυπαντικά, (10) ενώσεις τεταρτογενούς αμμωνίου, (11) το υπεροξειδίο του υδρογόνου, (12) το υπεροξικό οξύ, (13) διάφορα αλκάλια, (14) διάφορα οξέα.
- **Φυσικών αντιδραστηρίων**, στην κατηγορία αυτή ανήκουν η θερμότητα, το φως και τα ηχητικά κύματα.
- **Μηχανικών μέσων**, η απομάκρυνση των μικροοργανισμών μπορεί να γίνει με διεργασίες όπως:
 1. Χονδρές σχάρες
 2. Λεπτές σχάρες
 3. Εξαμμωτές
 4. Καθίζηση
 5. Χημική κατακρήμνιση
 6. Βιολογικά φίλτρα
 7. Ενεργός ιλύς
 8. Χλωρίωση επεξεργασμένων αποβλήτων
- **Ακτινοβολίας**, οι κυριότεροι τύποι ακτινοβολίας είναι η ηλεκτρομαγνητική, η ηχητική και η σωματιδιακή.

1.3 Χαρακτηριστικά του ιδανικού απολυμαντικού

Ένα ιδανικό απολυμαντικό θα πρέπει να παρουσιάζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- υψηλός ρυθμός εξουδετέρωσης παθογόνων μικροοργανισμών
- χαμηλή δραστηριότητα με ουσίες που περιέχονται στο νερό και χαμηλή παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων
- χαμηλό κόστος λειτουργίας και μικρές απαιτήσεις συντήρησης
- μηδενικός κίνδυνος κατά τη χρήση του
- εύκολη ανιχνευσιμότητα στο νερό και

- χαμηλή τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς.
- εύκολη και ασφαλής αποθήκευση και μεταφορά
- υψηλή διαθεσιμότητα στην αγορά
- αποδοτικότητα στις θερμοκρασίες περιβάλλοντος
- υψηλή σταθερότητα δηλαδή να διατηρεί την απολυμαντική του ικανότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα
- μη διαβρωτικό για τις διάφορες επιφάνειες με τις οποίες έρχεται σε επαφή
- ομοιογένεια

(Μήτρακας, 2001; Ανδρεαδάκης, 2005)

Οι παραπάνω ιδιότητες δεν είναι συγκεντρωμένες σε ένα απολυμαντικό, κάθε ένα διαθέτει κάποια από τα παραπάνω απολυμαντικά. Θα πρέπει όμως να λαμβάνονται υπόψη κατά την αξιολόγηση των εναλλακτικών μεθόδων.

1.4 Μηχανισμοί απολύμανσης

Οι πέντε βασικοί μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την επεξεργασία της δράσης των απολυμαντικών μέσων είναι (Metcalf & Eddy, 2007):

- 1) **Φθορά του κυτταρικού τοιχώματος**, όπου οδηγεί στη λύση και στο θάνατο του κυττάρου (πενικιλίνη).
- 2) **Μεταβολή της κυτταρικής διαπερατότητας**, φαινολικές ενώσεις και απορρυπαντικά καταστρέφουν την εκλεκτική διαπερατότητα της μεμβράνης και επιτρέπουν τη διαφυγή ζωτικών θρεπτικών συστατικών, όπως το άζωτο και ο φώσφορος.
- 3) **Μεταβολή της κολλοειδούς φύσης του πρωτοπλάσματος**, η θερμοκρασία προκαλεί πήξη στην κυτταρική πρωτεΐνη και τα οξέα ή οι βάσεις μετουσιώνουν τις πρωτεΐνες προκαλώντας θανατηφόρες επιπτώσεις.
- 4) **Μεταβολή του DNA ή RNA των οργανισμών**, η ακτινοβολία UV μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό διπλών δεσμών στους μικροοργανισμούς και να προκαλέσει ρήξη ορισμένων κλώνων DNA.
- 5) **Παραμπόδιση της ενζυματικής δράσης**, οξειδωτικά μέσα όπως το χλώριο, μπορούν να μεταβάλλουν τη χημική διεύθυνση των ενζύμων και να απενεργοποιήσουν τα ένζυμα.

1.5 Διαχείριση των παθογόνων μικροοργανισμών στα απόβλητα

Η αποτελεσματικότητα των διαδικασιών επεξεργασίας λυμάτων μετράται με τη χρήση μιας έννοιας που ονομάζεται ‘ λογαριθμικός δείκτης απομάκρυνσης (LRV)’. Οι δείκτες λογαριθμικής απομάκρυνσης είναι μέτρο της ικανότητας των διαδικασιών επεξεργασίας για την απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών. Ο LRV καθορίζεται λαμβάνοντας το λογάριθμο της αναλογίας της συγκέντρωσης των

παθογόνων στην εισροή και στην εκροή του αιωρήματος μιας διαδικασίας επεξεργασίας.

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

Συνεπώς για συγκεκριμένο παθογόνο τιμές LRV ίσες με 1, 2, 3 αντιστοιχούν σε 90%, 99% και 99.99% απολύμανση αντίστοιχα. (water research Australia, Fact sheet, 2014).

1.5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης

- **Το είδος του απολυμαντικού**

Η απόδοση της απολύμανσης εξαρτάται από το είδος του απολυμαντικού που χρησιμοποιούμε εναντίον συγκεκριμένων μικροοργανισμών. Το χλώριο και οι διάφορες ενώσεις του, για παράδειγμα, δεν επιτυγχάνουν τον υψηλό ρυθμό θανάτωσης κάποιων ιών που επιτυγχάνει το όζον (Metcalf & Eddy, 2007).

- **Το είδος των μικροοργανισμών**

Η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης επηρεάζεται από τη φύση και την κατάσταση των μικροοργανισμών. Γενικά είναι πιο δύσκολο να καταπολεμηθούν, λόγω της κυτταρικής τους δομής, τα πρωτόζωα και ακολουθούν οι ιοί και τα βακτήρια. Αυξημένη αντίσταση στην απολύμανση παρουσιάζουν οι μικροοργανισμοί που εμφανίζουν ανθεκτικές μορφές όπως κύστες και σπόρια (Πολίτη Ε., 2012). Επίσης, είναι σαφές ότι μικροοργανισμοί που για κάποιο λόγο έχουν καταστεί λιγότερο ακμαίοι, είναι πιο ευαίσθητοι στα διάφορα απολυμαντικά.

- **Η συγκέντρωση του απολυμαντικού**

Ο Watson ανέφερε ότι η σταθερά του ρυθμού απενεργοποίησης σχετίζεται με τη συγκέντρωση του απολυμαντικού μέσου C, ως ακολούθως:

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

Όπου,

k = σταθερά ρυθμού απενεργοποίησης

k' = σταθερά αποδεκατισμού

C = συγκέντρωση του απολυμαντικού

n = συντελεστής διάλυσης

n = 1, σημαίνει ότι η συγκέντρωση του απολυμαντικού και ο χρόνος επαφής είναι εξίσου σημαντικοί παράγοντες.

n > 1, σημαίνει ότι η συγκέντρωση του απολυμαντικού είναι πιο σημαντική από το χρόνο επαφής.

$n < 1$, σημαίνει ότι ο χρόνος επαφής είναι πιο σημαντικός από τη συγκέντρωση του απολυμαντικού.

Από τον νόμο της 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 (Metcalf & Eddy, 2007).

- **Το χρόνο επαφής**

Ο χρόνος επαφής αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεταβλητές στη διεργασία της απολύμανσης. Η Harriet Chick, εργαζόμενη στην Αγγλία στις αρχές του 1900, παρατήρησε ότι για μία συγκεκριμένη συγκέντρωση απολυμαντικού, όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος επαφής, τόσο μεγαλύτερη είναι η θανάτωση. Αυτό εκφράζεται με τις ακόλουθες μαθηματικές σχέσεις (Metcalf & Eddy, 2007):

$$\frac{dN_t}{dt} = -k \cdot N_t$$

Όπου,

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

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

N_t = αριθμός των οργανισμών σε χρόνο t

t = χρόνος

Αν N_0 είναι ο αριθμός των οργανισμών όταν t ισούται με το μηδέν τότε:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-k \cdot t}$$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -k \cdot t$$

Η τιμή της σταθεράς του ρυθμού απενεργοποίησης k λαμβάνεται από το διάγραμμα του $-\ln \frac{N_t}{N_0}$ ως προς το χρόνο επαφής t .

- **Το pH**

Η επίδραση του pH στην απολύμανση, μπορεί ανάλογα με το απολυμαντικό μέσο να είναι διαφορετική. Για παράδειγμα, αυξημένες τιμές pH ενισχύουν την απολυμαντική δράση ενώσεων του αμμωνίου ενώ μειώνουν εκείνη των υποχλωριωδών, των φαινολών και του ιωδίου (Φραγγεδάκη, 2014).

- **Τη θερμοκρασία**

Η θερμοκρασία έχει σημαντική επίδραση, καθώς ελέγχει το ρυθμό των χημικών αντιδράσεων. Έτσι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, ο ρυθμός θανάτωσης μ' ένα χημικό απολυμαντικό αυξάνεται. Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό

θανάτωσης με χημικά απολυμαντικά μπορεί να γίνει κατανοητή από μία μορφή της εξίσωσης Van't Hoff- Arrhenius (Metcalf & Eddy, 2007):

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

Όπου,

t_1, t_2 = χρόνο για δεδομένο ποσοστό θανάτωσης σε θερμοκρασίες T_1 και T_2 αντίστοιχα

E = ενέργεια ενεργοποίησης, J/mole (cal/mole)

R = σταθερά αερίων, 8.3144 J/mole K (1.99 cal/mole K)

- **Η φύση του υγρού**

Κατά την ανασκόπηση της ανάπτυξης διαφόρων σχέσεων που προτάθηκαν για την απενεργοποίηση των μικροοργανισμών, είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι οι περισσότερες δοκιμές έγιναν σε αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας με τη χρήση απεσταγμένου νερού ή νερού με ρυθμιστικό διάλυμα υπό συνθήκες εργαστηρίου. Στην πράξη η φύση του υγρού πρέπει να αξιολογηθεί προσεκτικά. Για παράδειγμα, ξένα οργανικά υλικά θα αντιδράσουν με τα περισσότερα οξειδωτικά απολυμαντικά μέσα και θα μειώσουν την αποδοτικότητά τους. Η παρουσία αιωρούμενης ύλης θα μειώσει την αποδοτικότητα των απολυμαντικών με την απορρόφηση του απολυμαντικού και με την προστασία των παγιδευμένων βακτηρίων (Metcalf & Eddy, 2007).

- **Η ισχύς και η φύση των φυσικών μέσων απολύμανσης**

Η θερμότητα και το φως είναι φυσικά μέσα απολύμανσης που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς για την απολύμανση των υγρών αποβλήτων. Παρατηρήθηκε ότι η απόδοσή τους εξαρτάται από την ισχύ τους. Για παράδειγμα αν η αποσύνθεση των οργανισμών μπορεί να περιγραφεί με μία πρώτης τάξης αντίδραση, τότε η επίδραση της ισχύος του φυσικού απολυμαντικού αντιπροσωπεύεται με τη σταθερά k μέσω κάποιων συναρτησιακών σχέσεων (Metcalf & Eddy, 2007).

- **Το βιοφίλμ**

Η ύπαρξη συσσωματωμάτων μικροοργανισμών που έχουν προσκολληθεί στις διάφορες επιφάνειες (π.χ δίκτυο ύδρευσης, αντιδραστήρες) φαίνεται ότι δυσχεραίνει τη διαδικασία της απολύμανσης (Farkas et al., 2012). Οι ποικίλοι μικροοργανισμοί, που δημιουργούν το βιοφίλμ εκκρίνοντας πολυσακχαρίτες, προστατεύονται ως ένα βαθμό από τη δράση των απολυμαντικών μέσων καθώς τα τελευταία δυσκολεύονται να διεισδύσουν στο εσωτερικό του υμενίου. Ταυτόχρονα, η επιβίωση των προσκολλημένων μικροβίων διευκολύνεται και από την ανάπτυξη συμβιωτικών σχέσεων μεταξύ διαφορετικών ειδών μικροοργανισμών ενώ παράλληλα υποβοηθάται ο πολλαπλασιασμός τους λόγω των ευνοϊκών συνθηκών (κατάλληλο pH, θερμοκρασία) που επικρατούν στο

υμένιο σε σχέση με το εναιώρημα, καθιστώντας τη διαδικασία της απολύμανσης ακόμη πιο δύσκολη (Φραγγεδάκη, 2014).

1.5.2 Κινητικές της απολύμανσης

Η αδρανοποίηση των μικροοργανισμών είναι μια σταδιακή διαδικασία, που περιλαμβάνει μια σειρά από φυσικοχημικά και βιοχημικά βήματα. Σε μια προσπάθεια να προβλέψουμε τα αποτελέσματα της απολύμανσης έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα, βάσει πειραματικών δεδομένων. Η κύρια θεωρία απολύμανσης που χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα είναι αυτή των Chick και Watson, η οποία εκφράζει το ρυθμό αδρανοποίησης των μικροοργανισμών με μια πρώτης τάξης χημική κινητική:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-k \cdot t}$$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -k \cdot t$$

Όπου,

N_0 = ο αριθμός των μικροοργανισμών στο χρόνο 0

N_t = ο αριθμός των μικροοργανισμών στο χρόνο t

k = σταθερά ρυθμού αδρανοποίησης των μικροοργανισμών

t = ο χρόνος

$$\frac{dN_t}{dt} = -k \cdot N_t$$

Σύμφωνα με το Νόμο της Chick, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών με το χρόνο εξαρτάται από την σταθερά του ρυθμού αδρανοποίησης k και από τον αριθμό των μικροοργανισμών σε χρόνο t.

$$\frac{dN_t}{dt} = -k \cdot N_t$$

(Pepper et al., 2011)

1.6 Συμβατικές μέθοδοι απολύμανσης

Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι απολύμανσης σήμερα είναι η χλωρίωση, η χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και η οζόνωση.

1.6.1 Χλωρίωση

Από όλα τα απολυμαντικά μέσα, το χλώριο είναι αυτό που χρησιμοποιείται συνήθως παγκοσμίως. Το χλώριο και οι ενώσεις του είναι τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα απολυμαντικά για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων. Ο κύριος σκοπός της χλωρίωσης είναι να αποτρέψει την εξάπλωση των παθογόνων μικροοργανισμών. Η χλωρίωση επιτυγχάνεται με προσθήκη στο νερό είτε ελεύθερου χλωρίου, είτε

χημικών ενώσεων του χλωρίου. Συγκεκριμένα, οι βασικές μορφές με τις οποίες χρησιμοποιείται το χλώριο ως απολυμαντικό είναι:

- Υγρό - αέριο χλώριο (Cl_2)
- Υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl), το οποίο διαλυόμενο στο νερό σχηματίζει υποχλωριώδες οξύ (HOCl) και υδροχλωρικό οξύ (HCl).
- Υποχλωριώδες ασβέστιο (Ca(OCl)_2)
- Διοξειδίο του χλωρίου (ClO_2), που δε διαλύεται στο νερό.

Η ποσότητα του χλωρίου που απαιτείται για απολύμανση εξαρτάται από την περιεκτικότητα των οργανικών ουσιών στο νερό.

Αν και ο τρόπος με τον οποίο καταστρέφει το χλώριο τους παθογόνους μικροοργανισμούς δεν έχει εξακριβωθεί, για τα βακτήρια η πιο πιθανή εξήγηση είναι οι βλάβες της φυσιολογικής λειτουργίας τους, που συνδέονται με την κυτταρική τους μεμβράνη. Η αδρανοποίηση των ιών γίνεται μέσω αντίδρασης του χλωρίου με το πρωτεϊνικό καψίδιο ή/και με τα νουκλεϊκά οξέα των ιών (Metcalf & Eddy, 2007).

1.6.1.1 Αντιδράσεις του χλωρίου στο νερό

Όταν το χλώριο στη μορφή αερίου Cl_2 , προστίθεται στο νερό, λαμβάνουν χώρα δύο αντιδράσεις: η υδρόλυση και ο ιονισμός.

Η υδρόλυση μπορεί να προσδιοριστεί ως η αντίδραση στην οποία το αέριο χλώριο ενώνεται με το νερό και σχηματίζεται το υποχλωριώδες οξύ (HOCl).



Ο ιονισμός του υποχλωριώδους οξέος σε υποχλωριώδες ιόν (OCl^-) μπορεί να οριστεί ως:



Το υποχλωριώδες ασβέστιο και το νάτριο υδρολύονται για να σχηματίσουν υποχλωριώδες οξύ (HOCl) ως εξής:



Ακολουθεί ο ιονισμός του υποχλωριώδους οξέως όπως παραπάνω.
(Metcalf & Eddy, 2007)

1.6.1.2 Παραπροϊόντα χλωρίωσης

Στις αρχές της δεκαετίας του 1970 βρέθηκε ότι η χρήση οξειδωτικών όπως είναι το χλώριο και το όζον στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού, για απολύμανση και για άλλου είδους χρήση, είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων απολύμανσης (DBP). Στα DBP ανήκουν τα τριαλογονομεθάνια, τα οποία συναντώνται πιο συχνά και στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Τα

τριαλογονομεθάνια (THM), καθώς και άλλα παραπροϊόντα είναι αποτέλεσμα μιας σειράς πολύπλοκων αντιδράσεων του ελεύθερου χλωρίου με μια ομάδα οργανικών οξέων, γνωστά ως χουμικά οξέα και έχουν επιπτώσεις τόσο στη δημόσια υγεία, όσο και στο περιβάλλον. Το χλωροφόρμιο και τα αλογονομεθάνια είναι γνωστά για την καρκινογόνο δράση τους (Metcalf & Eddy, 2007).

1.6.1.3 Πλεονεκτήματα της χλωρίωσης (Δρούμπαλη, 2010):

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

1.6.1.4 Μειονεκτήματα της χλωρίωσης (Δρούμπαλη, 2010) :

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

1.6.2 Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία UV

Οι μικροβιοκτόνες ιδιότητες της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από υπεριώδεις πηγές φωτός, έχουν χρησιμοποιηθεί σε μια ποικιλία εφαρμογών από το χρόνο που πρωτοανακαλύφθηκαν, στις αρχές του 1900. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε στην τροφοδοσία νερού υψηλής ποιότητας, ενώ η υπεριώδης ακτινοβολία ως

απολυμαντικό υγρών αποβλήτων εξελίχθηκε κατά τη διάρκεια του 1990 με την ανάπτυξη νέων λυχνιών.

Από τα διάφορα είδη της ακτινοβολίας UV αυτή που χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων είναι η ακτινοβολία UV-C (200-280 nm). Η UV-C ακτινοβολία έχει χρησιμοποιηθεί για την απολύμανση νερού και υγρών αποβλήτων από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα (1917, ΗΠΑ).

Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι ηλεκτρομαγνητική ενέργεια που τοποθετείται στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα μεταξύ των ακτίνων X και του ορατού φωτός (Κυριακόπουλος, 2009) και συγκεκριμένα στα 100 nm - 400 nm. Διαχωρίζεται σε 4 περιοχές, σύμφωνα με τη Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού:

- UV-A: Αυτή η ακτινοβολία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 315 και 400 νανόμετρα. Είναι το πιο ακίνδυνο είδος.
- UV-B: Αυτή η ακτινοβολία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 280 και 315 nm. Αυτή προκαλεί το μαύρισμα, αλλά μπορεί να γίνει επικίνδυνη.
- UV-Γ: Αυτή η ακτινοβολία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 40 nm και 280 nm. Είναι το πιο επικίνδυνο είδος της υπεριώδους ακτινοβολίας, καθώς με αυτήν έχουν επιτευχθεί εργαστηριακά μεταλλάξεις.
- V-UV: Αυτή η ακτινοβολία κυμαίνεται μεταξύ 100 nm – 200 nm (Chen et al., 2007).

Η χρήση της υπεριώδους απολύμανσης του νερού και των λυμάτων έχει παρατηρήσει αυξημένη δημοτικότητα, διότι δεν είναι γνωστό να παράγει καρκινογόνα ή τοξικά παραπροϊόντα ή να προκαλεί προβλήματα οσμής και γεύσης, και δεν υπάρχει καμία ανάγκη να χειριστεί ή να αποθηκεύσει τοξικά χημικά. Δυστυχώς, έχει αρκετά μειονεκτήματα συμπεριλαμβανομένου του υψηλότερου κόστους από τα αλογόνα, το μη απολυμαντικό υπόλειμμα, τη δυσκολία στον προσδιορισμό της δόσης UV, τη συντήρηση και τον καθαρισμό των λαμπτήρων UV, και το ενδεχόμενο φωτοεπανενεργοποίησης κάποιων εντερικών βακτηρίων.

Ωστόσο, οι πρόοδοι στην τεχνολογία UV προσφέρουν χαμηλότερο κόστος, πιο αποδοτικούς λαμπτήρες και πιο αξιόπιστο εξοπλισμό. Αυτοί οι πρόοδοι βοήθησαν στην εμπορική εφαρμογή της UV για την επεξεργασία του νερού στις βιομηχανίες φαρμάκων, καλλυντικών, ποτών και ηλεκτρονικών, εκτός από την δημοτική εφαρμογή του νερού και των λυμάτων.

Ο προσδιορισμός της UV ευαισθησίας διαφόρων δεικτών και παθογόνων μικροοργανισμών που μεταδίδονται μέσω του νερού είναι θεμελιώδης για την ποσοτικοποίηση της UV δόσης που απαιτείται για την επαρκή απολύμανση του νερού. Παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν τη δόση UV περιλαμβάνουν συσσώρευση και σκίαση κυττάρων, αιωρούμενα στερεά, θολερότητα και απορρόφηση UV. Πειράματα ευαισθησίας UV που περιγράφονται στη βιβλιογραφία

βασίζονται συχνά στην έκθεση των μικροοργανισμών κάτω από βελτιστοποιημένες συνθήκες για UV απολύμανση.

Η αποτελεσματικότητα του υπεριώδους φωτός μειώνεται στα υγρά απόβλητα από ουσίες που επηρεάζουν τη μετάδοση της UV στο νερό. Αυτές περιλαμβάνουν χουμικές ουσίες, φαινολικές ενώσεις, σουλφονικά λιγνίνης και τρισθενούς σιδήρου. Αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να προστατεύσουν τους μικροοργανισμούς από τη δράση του υπεριώδους φωτός, έτσι η διήθηση των λυμάτων είναι συνήθως απαραίτητη για την αποτελεσματική απολύμανση με υπεριώδες φως.

Η μέθοδος απολύμανσης νερού και υγρών αποβλήτων με την χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην καταστροφή μονοκύτταρων μικροοργανισμών, όπως είναι οι παθογόνοι ιοί.

Σε γενικές γραμμές η αντοχή των μικροοργανισμών στο υπεριώδες φως ακολουθεί ίδιο μοτίβο όπως η αντίσταση σε χημικά απολυμαντικά, δηλαδή, ιοί δίκλωνου DNA > MS2 κολιφάγος > βακτηριακά σπόρια > διπλής έλικας RNA εντερικοί ιοί > RNA μονής έλικας εντερικοί ιοί > αγενή βακτήρια.

Η υπεριώδης ακτινοβολία καταστρέφει το μικροβιακό DNA ή RNA σε μήκος κύματος περίπου 260 nm. Η πιο κοινή πηγή της UV-C ακτινοβολίας είναι ένας λαμπτήρας ατμών υδραργύρου κατασκευασμένος από χαλαζία ή από παρόμοιο υλικό, όπου δεν απορροφάει στο έντονο και καταστρεπτικό μη ορατό φως των 254 nm. Η UV ακτινοβολία εκπέμπεται από τη δημιουργία εντός της λάμπας ενός τόξου ατμών υδραργύρου εξαιτίας ηλεκτρικής εκκένωσης. Προκαλεί διμερισμό θυμίνης, το οποίο αποκλείει τα νουκλεϊνικά οξέα αντιγραφής και αδρανοποιεί αποτελεσματικά τους μικροοργανισμούς. Η αρχική θέση της ζημιάς που προκαλεί η UV σε ιούς είναι η γονιδιώματος, που ακολουθείται από δομική βλάβη στο πρωτεϊνικό στρώμα του ιού. Οι ιοί με υψηλό μοριακό βάρος, δίκλωνο DNA ή RNA είναι πιο εύκολο να αδρανοποιηθούν από εκείνους με χαμηλό μοριακό βάρος, δίκλωνα γονιδιώματα. Παρομοίως, οι ιοί με μονόκλωνα νουκλεϊνικά οξέα υψηλού μοριακού βάρους είναι πιο εύκολο να απενεργοποιηθούν από εκείνους με μονόκλωνα νουκλεϊνικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους. Αυτό είναι προφανώς επειδή η πυκνότητα-στόχος είναι υψηλότερη σε μεγαλύτερα γονιδιώματα. Ωστόσο, οι ιοί με δίκλωνα γονιδιώματα είναι λιγότερο ευαίσθητοι από αυτούς με μονόκλωνα γονιδιώματα, λόγω της ικανότητας των ενζύμων που προκύπτουν φυσικά εντός του κυττάρου-ξενιστή για την επισκευή κατεστραμμένων τμημάτων του δίκλωνου γονιδιώματος, με τη χρήση μη κατεστραμμένου κλώνου ως πρότυπο.

Υπάρχουν τρεις τύποι πηγών υπεριώδους φωτός που χρησιμοποιούνται σήμερα. Αυτοί περιλαμβάνουν λαμπτήρες χαμηλής πίεσης, μέσης πίεσης λάμπες και παλμικό UV φως. Χαμηλής πίεσης λάμπες UV είναι αυτές που χρησιμοποιούνται πιο συχνά για την απολύμανση, και παράγουν ουσιαστικά μονοχρωματικό υπεριώδες φως σε ένα μήκος κύματος 253,7 nm. Οι λάμπες UV μέσης πίεσης εκπέμπουν

πολυχρωματικό υπεριώδες φως που κυμαίνεται από 200 έως 1400 nm με αρκετές κορυφές στα 185 και 300 nm. Η παλμική UV εκπέμπει έντονους παλμούς φωτός σε υψηλές πυκνότητες φωτονίων. Η χαμηλής πίεσης υπεριώδης ακτινοβολία εκπέμπει πολύ κοντά στα 260 nm, μέγιστη απορρόφηση για το DNA, αδρανοποιεί τους μικροοργανισμούς σε μεγάλο βαθμό καταστρέφοντας το DNA/RNA. Η μεσαία και η παλμική υπεριώδης ακτινοβολία εκπέμπουν μήκη κύματος, τα οποία μπορεί να βλάψουν άλλα κυτταρικά συστατικά όπως πρωτεΐνες, αμινοξέα, λιπίδια και μικρά μόρια, όπως τα καρβοξυλικά. Ένα πλεονέκτημα των μεσαίων και παλμικών υπεριώδων ακτινοβολιών είναι ότι εμποδίζουν την φωτοενεργοποίηση βακτηρίων και αδενοϊών, επιτρέποντας τη χρήση χαμηλότερων δόσεων (Pepper et al. 2011; Metcalf & Eddy, 2007).

1.6.2.1 Πλεονεκτήματα ακτινοβολίας UV (Μαντζαβίνος, 2015; Σπύρου, 2014)

- Δεν σχηματίζονται τοξικά/επικίνδυνα παραπροϊόντα απολύμανσης
- Αποτελεσματική στην αδρανοποίηση μεγάλου εύρους μικροοργανισμών, όπως βακτηρίων, των περισσότερων ιών, σπορίων και κυστών, συμπεριλαμβανομένων μικροοργανισμών ανθεκτικών στην απολύμανση με χλωρίωση.
- Δεν απαιτείται η προσθήκη χημικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων
- Μειώνεται ο κίνδυνος από την παραγωγή, μεταφορά, αποθήκευση και χειρισμό τοξικών χημικών αντιδραστηρίων
- Πολύ μικροί χρόνοι επαφής
- Απαιτεί μικρότερο χώρο εγκατάστασης από την απολύμανση με χλώριο.

1.6.2.2 Μειονεκτήματα ακτινοβολίας UV (Μαντζαβίνος, 2015; Σπύρου, 2014)

- Φαινόμενο φωτοενεργοποίησης ορισμένων οργανισμών, η επίδραση του φωτός ορισμένου μήκους κύματος είναι δυνατόν να ενεργοποιήσει ορισμένους μικροοργανισμούς μετά την απολύμανση με UV.
- Ελάχιστη δράση έναντι πρωτοζώων.
- Δεν μπορεί να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης, λόγω απουσίας της υπολειμματικής δράσης.
- Ένα UV σύστημα είναι αρκετά ακριβό, καθώς καταναλώνει ενέργεια και απαιτεί μεγάλο αριθμό UV λυχνιών. Η απόδοση των λυχνιών μειώνεται κατά τη διάρκεια της ζωής τους, ενώ ακόμα απαιτείται συχνός καθαρισμός τους για να απομακρυνθούν οι όποιες επικαθήσεις αλάτων.
- Επηρεάζεται σημαντικά από την ύπαρξη αιωρούμενων στερεών και θολότητας.

1.6.3 Οζόνωση

Το όζον (O_3) είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας και μπορεί να παραχθεί με ηλεκτρόλυση, φωτοχημική αντίδραση με ηλεκτρική εκκένωση περνώντας μέσω ενός ρεύματος αέρα ή οξυγόνου. Το όζον συχνά παράγεται από υπεριώδη ακτινοβολία και από την ακτινοβολία κατά τη διάρκεια ενός κεραυνού. Η μέθοδος της ηλεκτρικής εκκένωσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή του όζοντος στις εφαρμογές απολύμανσης νερού και υγρών αποβλήτων. Το όζον είναι μπλε αέριο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έχει χαρακτηριστική οσμή. Μπορεί να ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις από 2×10^{-5} έως 1×10^{-4} g/m³. Επειδή έχει μια χαρακτηριστική οσμή μπορεί συνήθως να ανιχνευτεί πριν να αναπτυχθούν προβλήματα για την υγεία. Η σταθερότητα του όζοντος είναι μεγαλύτερη από αυτή στο νερό, αλλά και στις δύο περιπτώσεις είναι της τάξης των min.

Το όζον είναι πιο ακριβό από τη χλωρίωση για να εφαρμοστεί στο πόσιμο νερό, αλλά έχει αυξηθεί σε δημοσιότητα ως απολυμαντικό, διότι δεν παράγει τριαλογονομεθάνια ή άλλα χλωριωμένα παραπροϊόντα, τα οποία υπάρχουν υπόνοιες ότι είναι καρκινογόνες ουσίες. Οι αλδεύδες και τα βρωμικά μπορούν να παραχθούν με οζόνωση και μπορεί να έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία. Το όζον είναι γνωστό ότι επιτίθεται σε ακόρεστους δεσμούς, σχηματίζοντας αλδεύδες, κετόνες και καρβονυλικές ενώσεις. Επειδή το όζον δεν αφήνει υπολείμματα στο νερό, η επεξεργασία με όζον συνήθως ακολουθείται από χλωρίωση ή προσθήκη χλωραμίνων. Αυτό είναι απαραίτητο για να αποφευχθεί η αναγέννηση των μικροοργανισμών, καθώς το όζον διασπά πολύπλοκες οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στο νερό, σε απλούστερες, που αυτές χρησιμεύουν ως υποστρώματα για την ανάπτυξη μέσα στο σύστημα διανομής νερού. Η αποτελεσματικότητα του όζοντος ως απολυμαντικό δεν επηρεάζεται από το pH και την αμωνία. Ο μηχανισμός με τον οποίο το όζον αδρανοποιεί τους μικροοργανισμούς δεν είναι πλήρως κατανοητός. Το όζον σε υδατικά διαλύματα μπορεί να αντιδράσει με τα μικρόβια είτε με άμεση αντίδραση με το μοριακό όζον, είτε με έμμεση αντίδραση με τα είδη ριζών που δημιουργούνται όταν το όζον αποσυντίθεται. Οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται από την αποσύνθεση του όζοντος είναι γενικά λιγότερο αποτελεσματικές στην αδρανοποίηση των μικροβίων, απ'ότι το μοριακό όζον, επειδή τα μικροβιακά κύτταρα περιέχουν μεγάλη συγκέντρωση σε διττανθρακικά ιόντα, τα οποία σβήνουν την αντίδραση της ελεύθερης ρίζας, και επίσης πολλά μικροβιακά κύτταρα περιέχουν ένζυμα όπως καταλάση και περοξειδάση για να αντιμετωπίσουν τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται από την αερόβια αναπνοή. Το όζον φαίνεται να αδρανοποιεί τα βακτήρια χρησιμοποιώντας τον ίδιο μηχανισμό όπως αυτόν της απολύμανσης με βάση το χλώριο, δηλαδή διασπώντας τη διαπερατότητα της μεμβράνης, παρεμποδίζοντας έτσι την ενζυμική λειτουργία ή /και την ακεραιότητα της πρωτεΐνης, με οξείδωση των σουλφιδρυλικών ομάδων, είτε με μετουσίωση νουκλεϊκού οξέος. Η επίδραση του όζοντος στην καταστροφή του κυτταρικού τοιχώματος των βακτηρίων και των ωοκύστεων των πρωτοζώων είναι δραματική.

Οι ιοί είναι γενικά πιο ανθεκτικοί στο όζον από ότι τα αγενή βακτήρια, παρόλο που οι φάγοι φαίνεται να είναι πιο ευαίσθητοι από τους ιούς που προσβάλλουν τον άνθρωπο. Η αδρανοποίηση των ιών μπορεί να προκύψει από διάλυση των πρωτεϊνών του καψιδίου σε υπομονάδες, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση του RNA, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να υποστεί ζημιά (Pepper et al., 2011; Metcalf & Eddy, 2007; Langlais et al., 1991; Wolf et al., 1989).

1.6.3.1 Παραπροϊόντα οζόνωσης

Το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και μπορεί να μετατρέψει το βρωμιούχο που προκύπτει φυσικά σε βρώμιο και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό βρωμιούχων τριαλογονομεθανίων (THMs), βρωμιούχων οξικών οξέων, όπως και βρωμικών αλάτων. Παρόλα αυτά, τα βρωμιούχα τριαλογονομεθάνια που παράγονται κατά την οζόνωση συνήθως προκύπτουν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τα τριαλογονομεθάνια που παράγονται κατά τη χλωρίωση. Χαμηλού μοριακού βάρους αλδεύδες, όπως φορμαλδεύδες, έχουν επίσης ανιχνευτεί ως παραπροϊόντα της οζόνωσης.

1.6.3.2 Πλεονεκτήματα όζοντος (Μαντζαβίνος, 2015; Σπύρου, 2014)

- Έχει ισχυρή οξειδωτική δράση γι αυτό αποτελεί ισχυρό απολυμαντικό.
- Δεν παράγονται χλωριωμένα παράγωγα.
- Δεν παρουσιάζει προβλήματα ασφαλείας σε σχέση με τη μεταφορά και την αποθήκευσή του.
- Καταστρέφει ταχύτατα μικροοργανισμούς ανθεκτικούς στο χλώριο ή άλλα απολυμαντικά.
- Απαιτεί μικρούς χρόνους εφαρμογής, με την απολύμανση σχεδόν ακαριαία.
- Έχει μικρότερη ευαισθησία στο pH και στη θερμοκρασία.
- Συντελεί στην απομάκρυνση του χρώματος και των οσμών.

1.6.3.3 Μειονεκτήματα όζοντος (Μαντζαβίνος, 2015; Σπύρου, 2014)

- Δεν παρέχει καμία υπολειμματική δράση.
- Σχηματίζονται επικίνδυνα παραπροϊόντα, αν στο νερό βρίσκονται βρωμιόντα
- Είναι δύσκολος ο έλεγχος και η παρακολούθησή του ειδικά κάτω από μεταβαλλόμενες συνθήκες φορτίου.
- Απαιτεί πιλοτική εγκατάσταση ώστε να βρεθεί η βέλτιστη δόση όζοντος.

1.7 Προηγμένες τεχνικές οξείδωσης

Με τον όρο αυτό «Προηγμένες τεχνικές οξείδωσης» εννοούνται κυρίως οι εναλλακτικές, των κλασσικών μέθοδοι φιλικές προς το περιβάλλον. Οι μέθοδοι αυτοί στηρίζονται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου που αποτελούν το ισχυρότερο

οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο. Μεταξύ των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη διαχείριση και την απορρύπανση των υδάτων είναι η φωτοδιάσπαση χρησιμοποιώντας συστήματα, UV/TiO₂ (φωτοχημική διάσπαση του H₂O₂/UV-B, ετερογενής φωτοκατάλυση TiO₂/UV-A). Επίσης, συστήματα που βασίζονται στη χρήση όζοντος (O₃, O₃/UV-B, O₃/H₂O₂), οδηγούν στην παραγωγή ριζικών ενδιάμεσων (ιδίως ρίζες υδροξυλίου οι οποίες είναι εξαιρετικά δραστικές και αντιδρούν με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις). Ο συνδυασμός O₃/H₂O₂ είναι η ευρύτερα εφαρμοσμένη AOPs στη διαχείριση του πόσιμου νερού, ιδιαίτερα για την αντιμετώπιση των χλωροφαινολών (Βαλαβανίδης, 2006). Κάποιες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται ακόμα είναι το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton (ομογενής φωτοκατάλυση), η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση κ.α. (Πολίτη, 2012). Η ραγδαία ανάπτυξη τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται αφενός στην ικανότητα τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές οργανικές ουσίες, και αφετέρου δε στους ολόένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία.

1.7.1 Πλεονεκτήματα προηγμένων οξειδωτικών μεθόδων απολύμανσης

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές και ανόργανες ουσίες.
- Σημαντικό πλεονέκτημα των OH[•] είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια ΠΟΜΑ διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Έχουν δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.

(Δρόσου, 2007)

1.7.2 Μειονεκτήματα χρήσης ΠΟΜΑ

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

(Δρόσου, 2007)

2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Στο πλαίσιο αναζήτησης νέων αποτελεσματικών και φιλικών στο περιβάλλον μεθόδων, για την καταστροφή των οργανικών ενώσεων και των μικροοργανισμών που συναντώνται στους υδάτινους πόρους και στον αέρα, μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για τη χρησιμοποίηση των λεγόμενων "Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes)" (ΠΟΜΑ), στις οποίες ανήκει η διεργασία της φωτοκατάλυσης. Με τον όρο φωτοκατάλυση εννοούμε τη διεργασία κατά την οποία ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιταχύνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας, του καταλύτη με κατάλληλης ενέργειας φωτόνια (φωτοευαισθητοποίηση, μια διαδικασία στην οποία μία φωτοχημική μεταβολή λαμβάνει χώρα σε μία μοριακή ουσία ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ακτινοβολίας από μια άλλη μοριακή ουσία που ονομάζεται φωτοευαισθητοποιητής). Ο καταλύτης δεν αλλάζει, τροποποιείται ή καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης (Αθανασίου, 2014).

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος: (α) στις Ομογενείς και (β) στις Ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα τότε η φωτοκατάλυση είναι ομογενής, ενώ όταν βρίσκεται σε διαφορετική φάση είναι ετερογενής (Γαλανοπούλου Μ., 2013).

2.1 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση που χρησιμοποιεί ημιαγωγίμους καταλύτες (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP and ZnS) έχει επιδείξει μεγάλη αποτελεσματικότητα τόσο στη μετατροπή πλήθους σταθερών οργανικών σε εύκολα βιοδιασπώμενες ενώσεις και τελικά στη μετατροπή τους σε αβλαβές διοξείδιο του άνθρακα και νερό όσο και στην απολύμανση νερού. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Φραγγεδάκη, 2014).

Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ΠΟΜΑ, η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Η χρήση φωτοκαταλυτών σχετικά χαμηλού κόστους.
- Η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίηση των φωτοκαταλυτών, γεγονός που συνεπάγεται τη μείωση του λειτουργικού κόστους της μεθόδου.
- Χρησιμοποιεί χαμηλής ενέργειας υπεριώδες φως με τους ημιαγωγούς να δρουν ως φωτοκαταλύτες και οδηγεί σε πλήρη ανοργανοποίηση των ρύπων σε περιβαλλοντικά μη επιβλαβείς ενώσεις.
- Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις καθιστούν εφικτή την καταστροφή των μη βιοαποδομήσιμων πυρίμαχων ρύπων.
- Ενώ οι καταλυτικές διαδικασίες κανονικά απαιτούν υψηλή θερμοκρασία ή υψηλή πίεση, η φωτοκαταλυτική οξείδωση είναι μία υποσχόμενη τεχνική για

πολλούς σκοπούς λόγω της ικανότητάς της να λειτουργεί στις – ή και ελαφρώς πάνω – συνθήκες περιβάλλοντος.

- Το γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων.

Η φωτοκατάλυση έχει λάβει πολλή προσοχή, λόγω των δυνατοτήτων των εφαρμογών της στους τομείς της ενέργειας και του περιβάλλοντος. Παραδοσιακά, η φωτοκατάλυση με TiO_2 έχει χρησιμοποιηθεί για την καταστροφή οργανικών χημικών στον αέρα και το νερό, αλλά η τεχνολογία αυτή έχει επίσης αποδειχθεί ότι αδρανοποιεί τους μικροοργανισμούς. Πολλές από τις μελέτες απολύμανσης έχουν κατευθυνθεί προς την ηλιακή φωτοκατάλυση για την επεξεργασία πόσιμου νερού στις αναπτυσσόμενες χη ή έχουν διεξαχθεί με μεγάλου μήκους κύματος ($> 315 \text{ nm}$) UV ακτινοβολία. Λίγη έρευνα έχει διεξαχθεί για να αξιολογηθεί η συνέργεια μεταξύ της φωτοκατάλυσης με TiO_2 και του μικροβιοκτόνου (254 nm) UV φωτός, το οποίο αποτελεί τη μορφή του υπεριώδους φωτός, που συνήθως χρησιμοποιείται σε εφαρμογές μονάδων επεξεργασίας. Ασχέτως εφαρμογής, η βιβλιογραφία υποδεικνύει ότι η φωτοκαταλυτική απολύμανση απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης και ουσιαστικά υψηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις από ό,τι το πρότυπο της UV απολύμανσης (Gerrity et al., 2014).

2.1.1 Μηχανισμός λειτουργίας της ετερογενούς κατάλυσης

Η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ευρέως για να περιγράψει τη διαδικασία με την οποία η επιτάχυνση της αντίδρασης συμβαίνει όταν ένα υλικό, συνήθως ένας ημιαγωγός, αλληλεπιδρά με φως επαρκούς ενέργειας (ή ενός ορισμένου μήκους κύματος) για την παραγωγή αντιδραστικών οξειδωτικών ειδών (ROS), το οποίο μπορεί να οδηγήσει στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση ενός ρύπου. Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, τουλάχιστον δύο αντιδράσεις πρέπει να πραγματοποιηθούν ταυτόχρονα, προκειμένου να έχουμε επιτυχημένη παραγωγή αντιδραστικών οξειδωτικών ειδών. Συνήθως, η πρώτη περιλαμβάνει την οξείδωση του διασπαστικά προσροφημένου H_2O από τις φωτοπαραγόμενες οπές και η δεύτερη περιλαμβάνει την αναγωγή ενός δέκτη ηλεκτρονίων (συνήθως του διαλυμένου οξυγόνου) από τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου (HO^\bullet) και υπεροξειδικών ανιοντικών ριζών (O_2^\bullet) αντίστοιχα. Είναι σαφές ότι η διεργασία της φωτοκατάλυσης υποδηλώνει κυρίως τη δημιουργία καταλυτικών δραστικών ειδών χρησιμοποιώντας τη φωτεινή ακτινοβολία παρά τη δράση του φωτός σαν καταλύτη στην αντίδραση. Αν η αρχική διαδικασία φωτοδιέγερσης λαμβάνει χώρα σε ένα προσροφημένο μόριο, το οποίο στη συνέχεια αλληλεπιδρά με τη θεμελιώδη κατάσταση του υποστρώματος του καταλύτη, η διαδικασία αναφέρεται ως μια ‘καταλυτική φωτοαντίδραση’, αν από την άλλη πλευρά η αρχική φωτοδιέγερση λαμβάνει χώρα στο υπόστρωμα του καταλύτη και στο φωτοδιεγερμένο καταλύτη, στη συνέχεια αλληλεπιδρά με τη θεμελιώδη

κατάσταση του προσροφημένου μορίου, η διαδικασία είναι μια ‘‘ευαισθητοποιημένη φωτοαντίδραση’’. Στις περισσότερες περιπτώσεις η ετερογενής φωτοκατάλυση αναφέρεται σε ημιαγωγούς ή σε ευαισθητοποιημένους ημιαγωγούς φωτοκατάλυσης. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο. Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονιακή δομή των περισσότερων ημιαγωγικών υλικών περιλαμβάνει δύο σημαντικές ενεργειακές στάθμες. Η πρώτη, που ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band, VB), αποτελεί την ανώτερη στάθμη που είναι πληρωμένη από ηλεκτρόνια. Η δεύτερη, που ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band, CB), αποτελεί την χαμηλότερη στάθμη που είναι ελεύθερη ηλεκτρονίων. Ανάμεσά τους παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη. Η απαγορευμένη αυτή ζώνη εκτείνεται από το πάνω άκρο της κατειλημμένης ζώνης σθένους ως το κάτω άκρο της κενής ζώνης αγωγιμότητας και χαρακτηρίζεται από μια ενέργεια $\leq 4\text{eV}$, γνωστή και ως ενεργειακό χάσμα (band gap energy, Eg) (Ευγενίδου, 2005).

Το ενεργειακό χάσμα, καθώς και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι τρεις σημαντικότεροι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών αναφορικά με τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Το ενεργειακό χάσμα, καθορίζει ποιο μήκος κύματος ακτινοβολίας είναι το πιο αποτελεσματικό, και η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη (Τσίμας, 2007).

Στη φωτοκατάλυση φως μεγαλύτερης ενέργειας από το χάσμα του ημιαγωγού, διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στην περίπτωση της ανάτασης του TiO_2 το χάσμα είναι 3,2 eV, ως εκ τούτου το υπεριώδες φως ($\leq 387\text{ nm}$) είναι απαραίτητο. Η απορρόφηση ενός φωτονίου διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας (e_{CB}^-) δημιουργώντας μια θετική οπή στη ζώνη σθένους (h_{VB}^+). Τα σωματίδια που φέρουν φορτίο μπορούν να παγιδευτούν ως Ti^{3+} και O^- σε ελαττωματικές θέσεις στο πλέγμα του TiO_2 ή μπορούν να επανασυνδυαστούν διαχέοντας ενέργεια. Εναλλακτικά οι φορείς φορτίων μπορούν να μεταναστεύσουν στην επιφάνεια του καταλύτη και να ξεκινήσουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με προσροφήσεις. Θετικές οπές μπορούν να οξειδώσουν OH^- ή νερό στην επιφάνεια για να παράγουν ρίζες $\bullet\text{OH}$ οι οποίες, είναι εξαιρετικά ισχυρά οξειδωτικά. Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν στη συνέχεια να οξειδώσουν οργανικά είδη με ανοργανοποίηση παράγοντας μεταλλικά άλατα, CO_2 και H_2O .

Τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας μπορεί να παγιδευτούν γρήγορα από το προσροφημένο στο σωματίδιο της τιτάνιας, μοριακό οξυγόνο, το οποίο ανάγεται για το σχηματισμό ανιονικής υπεροξειδικής ρίζας, που μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω με H^+ για να δημιουργήσει ρίζα $\bullet\text{OOH}$ και περαιτέρω ηλεκτροχημική αναγωγή των αποδόσεων H_2O_2 . Αυτά τα αντιδραστικά είδη μπορούν επίσης να συμβάλλουν σε

οξειδωτικές οδούς όπως η επιδείνωση του ρύπου. Οι αντιδράσεις οξείδωσης – αναγωγής που συμβαίνουν στην φωτοδιεγερόμενη επιφάνεια είναι οι εξής:

- Φωτονιακή διέγερση του καταλύτη: $TiO_2 + h\nu \rightarrow h\nu_B^+ + e_{CB}^-$
- Ανασυνδυασμός ηλεκτρονίου- οπής: $e_{CB}^- + h\nu_B^+ \rightarrow \text{ενέργεια}$
- Σχηματισμός οξειδωτικών ριζών $H_2O + h\nu_B^+ \rightarrow \bullet OH + H^+$
- Παγίδευση φωτοδιεγερμένου e^- : $O_2 + e_{CB}^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$
- $\bullet OH + \text{ρύπος} \rightarrow \rightarrow H_2O + CO_2$
- $O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow \bullet OOH$
- $\bullet OOH + \bullet OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2$
- $O_2^{\bullet -} + \text{ρύπος} \rightarrow \rightarrow CO_2 + H_2O$
- $\bullet OOH + \text{ρύπος} \rightarrow CO_2 + H_2O$

(Pelaiez et al., 2012)

2.1.2 Φωτοκαταλύτες

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

Ένας καλός φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι (Κατσανάκη, 2012):

- φωτοενεργός
- να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- βιολογικά και χημικά αδρανής
- φωτοσταθερός
- χαμηλού κόστους
- μη τοξικός

2.1.3 Φωτοκαταλύτης TiO_2

Πολλά μεταλλικά οξείδια και σουλφίδια έχουν διερευνηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Λόγω της υψηλής φωτοδραστηριότητας, του χαμηλού κόστους, της χαμηλής τοξικότητας και της καλής χημικής και θερμικής του σταθερότητας το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) θεωρείται ως ένας πολλά υποσχόμενος φωτοκαταλύτης. Έχει μελετηθεί σε διάφορα ερευνητικά πεδία, όπως η ηλιακή φωτοβολταϊκή, η φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού, η θεραπεία ρύπων και υδρογονανθράκων της γενιάς των καυσίμων. Ωστόσο, λόγω του σχετικά μεγάλου ενεργειακού χάσματος ($E_g = 3.2 \text{ eV}$ για ανατάση), η φωτοκαταλυτική ικανότητα του TiO_2 μπορεί να ενεργοποιείται από το υπεριώδες φως, το οποίο αντιπροσωπεύει μόνο το 4% του ηλιακού φωτός. Επιπλέον, η σοβαρή επιβάρυνση ανασυνδυασμού περιορίζει την πρακτική της εφαρμογή. Προκειμένου να κάνουμε το TiO_2 να ανταποκρίνεται στο ορατό φως, πολλές στρατηγικές έχουν αναπτυχθεί για τη μείωση του χάσματος του TiO_2 όπως ντοπάρισμα με μεταλλικά και μη μεταλλικά στοιχεία. Ωστόσο, το

ντοπάρισμα με μέταλλα θα μειώσει τη θερμική σταθερότητα και θα αυξήσει την επιβάρυνση των οπών ανασυνδυασμού (Wang et al., 2012).

Το TiO_2 απαντάται συνήθως σε τρεις κρυσταλλικές δομές, οι οποίες είναι η ανατάση, το ρουτίλιο και ο μπρουκίτης. Η δομή που υπερτερεί, όσον αφορά στη φωτοκαταλυτική της δραστηριότητα, είναι η πρώτη λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των HO^\cdot και H_2O στην επιφάνειά της και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ . Ωστόσο η ανατάση TiO_2 είναι θερμοδυναμικά πιο ασταθής και για θερμοκρασίες $>600^\circ\text{C}$ μετασχηματίζεται στη σταθερή φάση του ρουτιλίου με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του καταλύτη (Carp et al., 2004). Έτσι, μετά από πλήθος ερευνών τις τελευταίες δύο δεκαετίες που υποστηρίζουν το παραπάνω, χρησιμοποιείται κυρίως στη μορφή της ανατάσης ή στη συνδυασμένη μορφή ανατάσης – ρουτιλίου (Gaya and Abdulah, 2008; Malato et al., 2009; Parsons, 2004).

2.1.4 Παράγοντες που επιδρούν στην ετερογενή φωτοκατάλυση

Μάζα του καταλύτη

Γενικά ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του καταλύτη, ως συνέπεια της αύξησης της διαθέσιμης επιφάνειας για τη ρόφηση των αντιδρώντων και στα ενεργά κέντρα που είναι διαθέσιμα για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων. Για αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα ο ρυθμός της αντίδρασης αρχικά αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της μάζας του καταλύτη μέχρι μια ορισμένη τιμή και στη συνέχεια φτάνει σε πλατό. Για μεγαλύτερες ποσότητες καταλύτη παρατηρείται μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, η οποία οφείλεται, κυρίως σε μείωση της διείσδυσης του φωτός στο διάλυμα (Herrmann, 1999). Όταν η συγκέντρωση του καταλύτη είναι πολύ υψηλή, μετά που θα έχει διανύσει μια ορισμένη απόσταση σε ένα οπτικό μονοπάτι, η θολότητα παρεμποδίζει την περαιτέρω διείσδυση του φωτός στον αντιδραστήρα. Σε οποιαδήποτε δεδομένη εφαρμογή, αυτή η βέλτιστη μάζα του καταλύτη πρέπει να βρεθεί, ώστε να αποφεύγεται η υπερβολή του καταλύτη και να εξασφαλιστεί η συνολική απορρόφηση των αποδοτικών φωτονίων (Malato et al., 2009). Για την επιλογή της συγκέντρωσης που θα χρησιμοποιηθεί, ιδίως εάν πρόκειται για διεργασία μεγάλης κλίμακας, απαιτούνται αποτελέσματα μετρήσεων σε εργαστηριακή κλίμακα καθώς επίσης και εκτενής ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, για διεργασίες σε αντίστοιχες συνθήκες (Gogate et al., 2004).

pH διαλύματος

Ο ρυθμός των καταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα υδατικό περιβάλλον επηρεάζεται σημαντικά από το pH του διαλύματος, μιας και αυτό μεταβάλλει τις θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, καθώς και την

ισορροπία προσρόφησης και την κατανομή των φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού (Φροντιστής, 2011).

Θερμοκρασία

Η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι μια τιμή οδηγεί αρχικά σε αύξηση του καταλυτικού ρυθμού και έπειτα στη σταθεροποίησή του. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ρυθμού (Φροντιστής, 2011). Η βέλτιστη θερμοκρασία της αντίδρασης θεωρείται ότι είναι μεταξύ 20°C και 80°C για τη φωτοανοργανοποίηση (Malato et al., 2009) καθώς υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την επανασύνδεση των φορέων φορτίου και δυσχεραίνει την προσρόφηση των οργανικών ενώσεων πάνω στην επιφάνεια του TiO₂ (Gaya and Abdullah, 2008) ενώ κάτω των 80°C ενισχύεται η προσρόφηση (αυθόρμητο εξώθερμο φαινόμενο). Όταν σκοπός της επεξεργασίας είναι η απολύμανση, γενικά όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται ο ρυθμός αδρανοποίησης των μικροοργανισμών (Rincón and Pulgarin, 2003). Έτσι, προκειμένου να αποφεύγεται το υψηλό κόστος θέρμανσης του νερού είθισται η φωτοκατάλυση να πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου καθώς παραμένει αποτελεσματική και σε αυτές τις συνθήκες.

Οξυγόνο

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



Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία O₂. Η παρουσία αέριου ρεύματος επίσης παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθάει την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος (Malato, 2004).

Αρχική συγκέντρωση υποστρώματος

Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης, ενώ πέραν της τιμής αυτής ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού OH• στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασής τους με τον ρύπο. Καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, συγχρόνως αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέραν του σημείου αυτού, μία περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται στα ενεργά κέντρα του

καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου (Τσίμας, 2007; Δημητρακοπούλου, 2013).

Μήκος κύματος

Η μεταβολή του ρυθμού της διεργασίας σε σχέση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στον καταλύτη έχει άμεση σχέση με το φάσμα απορρόφησης του καταλύτη. Το παράθυρο λειτουργίας θα αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα, με την προϋπόθεση ότι τα αντιδρώντα δεν απορροφούν ακτινοβολία, έτσι ώστε αυτή να χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τη φωτοδιέγερση του καταλύτη. Για το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), η ενέργεια χάσματος είναι $E_g = 3.2 \text{ eV}$ και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται είναι $\lambda < 380 \text{ nm}$. Το ηλιακό φως μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διέγερση του καταλύτη σε ορισμένες περιπτώσεις. Στην περίπτωση του TiO_2 , η χρήση του είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (~5%), στο φάσμα του (Gogate et al., 2004; Δημητρακοπούλου, 2013).

Ένταση φωτός

Σε χαμηλές εντάσεις ($0\text{--}20 \text{ mW/cm}^2$), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου 25 mW/cm^2), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός αποδόμησης, είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τον σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής-ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου (Τσίμας, 2007; Δημητρακοπούλου, 2013).

Σε σύγκριση με τις συμβατικές προσεγγίσεις επεξεργασίας νερού, όπως είναι η οζόνωση, η υπεριώδης ακτινοβολία και οι προηγμένες διεργασίες διήθησης, η φωτοκατάλυση έχει μια σειρά από πλεονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένων των παραπροϊόντων με υψηλή απόδοση οξείδωσης και με ελάχιστη απολύμανση (Swetha et al., 2010).

2.1.4.1 Πλεονεκτήματα της φωτοκατάλυσης (Φραγγεδάκη, 2014)

- Τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα περιέχουν πολλές φορές, πέρα από παθογόνους μικροοργανισμούς και οργανικά μόρια (φυτοφάρμακα). Συνεπώς, η φωτοκατάλυση βοηθάει στην καταστροφή των οργανικών αυτών μορίων, κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

- Η δυνατότητα για ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των φωτοκαταλυτών, συνεπάγεται περαιτέρω μείωση του κόστους στην εφαρμογή της μεθόδου, ενώ δεν επιβαρύνεται το περιβάλλον με επιπλέον χημικούς ρύπους.
- Ο φωτοκαταλύτης TiO_2 που συνήθως χρησιμοποιείται δεν είναι τοξικός, ενώ παρουσιάζει χημική σταθερότητα σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- Η απαίτηση σε O_2 της διεργασίας της φωτοκατάλυσης ικανοποιείται από την αφθονία που υπάρχει στην ατμόσφαιρα.
- Δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για να ενεργοποιηθεί ο καταλύτης, ιδιαίτερα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Λειτουργεί σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- Μπορεί να εφαρμοστεί και για χαμηλές συγκεντρώσεις ενός ρύπου.
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου (Ξεκουκουλωτάκης, 2008).
- Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση, καθώς η δράση των υδροξυλίων, που παράγονται κυρίως από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση και συνεπώς την καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού.

2.1.4.2 Μειονεκτήματα (Φραγγελδάκη, 2014)

- Σε μεγάλης κλίμακας συστήματα, ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη αυξάνεται, με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την ψηλότερη συγγένεια προσρόφησης μπορούν να αλλοιωθούν πολύ γρήγορα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι ρυπογόνες ενώσεις δεν αλλοιώνονται καθόλου ή αρκετά.
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός, με αποτέλεσμα να χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη, λόγω της θολότητας του διαλύματος και της διασποράς του φωτός από το υγρό.
- Η απομάκρυνση του καταλύτη είναι μια δαπανηρή, αλλά και χρονοβόρα διαδικασία.

3. IOI

Οι ιοί είναι μοναδικοί στο ότι δεν έχουν ανεξαρτησία μεταβολικών δραστηριοτήτων, θα πρέπει να μολύνουν ζωντανούς οργανισμούς ξενιστές προκειμένου να αναπαραχθούν. Ένας ιός αποτελείται από DNA ή RNA (και όχι και από τα δύο) που περιέχεται σε ένα προστατευτικό πρωτεϊνικό κάλυμμα. Η θέση σύνδεσης για την προσάρτηση του ιού στον ξενιστή βρίσκεται στο πρωτεϊνικό κάλυμμα του ιού. Οι ιοί προσκολλούνται σε κύτταρα - ξενιστές και εμβολιάζουν το γενετικό τους υλικό στο κυτταρόπλασμα τους. Χρησιμοποιούν τους μηχανισμούς του κυττάρου-ξενιστή για να αναπαραχθούν οι ίδιοι και οι νέοι ιοί προχωρούν να μολύνουν άλλα κύτταρα. Αν η θέση σύνδεσης ενός ιού δέχεται επίθεση από μία μέθοδο απολύμανσης, τότε δε μπορεί να αναγνωριστούν οι θέσεις υποδοχής στα κύτταρα - ξενιστές. Πρώιμο έργο για την επεξεργασία των ιών με UV ακτινοβολία, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το DNA είναι ο κύριος στόχος της υπεριώδους ακτινοβολίας, ενώ ήταν θεωρητικά πιθανό ότι η απώλεια της γενετικής πληροφορίας θα ήταν η κύρια αιτία της αδρανοποίησης (Misstear & Gill, 2011).

3.1 Βακτηριοφάγοι (bacteriophages)

Οι βακτηριοφάγοι ή απλά φάγοι είναι ιοί που προσβάλλουν τα βακτήρια. Όπως όλοι οι ιοί, οι βακτηριοφάγοι αναπτύσσονται σε ζωντανά κύτταρα, που στην περίπτωσή τους είναι βακτήρια. Οι περισσότεροι μελετημένοι φάγοι είναι οι κολιφάγοι που προσβάλλουν το κολοβακτηρίδιο. Οι κολιφάγοι και οι φάγοι του *Bacteroides* spp είναι οι συνηθέστεροι βακτηριοφάγοι που χρησιμοποιούνται σαν δείκτες μόλυνσης κυρίως από εντεροϊούς και σαν δείκτες αποτελεσματικότητας μονάδων επεξεργασίας. Οι κολιφάγοι μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες:

Somatic coliphages: εισέρχονται στην *E.coli* μέσω του κυτταρικού τοιχώματος.

F-specific RNA coliphages: εισέρχονται στην *E.coli* μέσω των φυλετικών ινών. Δεν ανιχνεύονται συχνά στα κόπρανα αλλά υπάρχουν σε μεγάλο αριθμό στα λύματα. (Δενδρινού & Ήσυχου, 2012)

3.2 MS2

Ο MS2 είναι ένας εικοσάεδρος, με μονόκλωνο RNA βακτηριοφάγος με επικαλυπτόμενα γονίδια. Συχνά χρησιμοποιείται ως ένα υποκατάστατο για ανθρώπινους ιούς και μπορεί εύκολα να καλλιεργηθεί, καθορίζοντας έτσι τη μολυσματικότητα (Pecson et al., 2009). Φαίνεται να είναι ο πιο ευρέως μελετημένος βακτηριοφάγος στην απολύμανση με ακτινοβολία UV και με ηλιακή φωτοκατάλυση.

Το γονιδίωμα του MS2 κωδικοποιεί τέσσερις πρωτεΐνες: 180 αντίγραφα μιας πρωτεΐνης καλύμματος, ένα αντίγραφο μιας Α- πρωτεΐνης (ή πρωτεΐνης ωρίμανσης), η οποία εμπλέκεται στην αναδίπλωση του βιρίοντος και είναι πιθανόν να εμπλέκεται

και στην αναγνώριση τριχιδίων, μια ρεπλικάση για πολλαπλασιασμό γονιδιώματος, και ένα διάλυμα πρωτεΐνης (Brennecke, 2009).

Οι F-ειδικοί RNA βακτηριοφάγοι, είναι εντεροβακτηριακοί ιοί με διάμετρο 29 nm και είναι σωματικά και γονιδιακά ανάλογοι με αυτούς τους παθογόνους εντεροϊούς που προσβάλλουν τον άνθρωπο και βρίσκονται στα απόβλητα. Βρίσκονται σε αφθονία στα απόβλητα και είναι εύκολα μετρήσιμοι, κάτι που τους καθιστά καλούς πιθανούς δείκτες ιικής μόλυνσης στο υδάτινο περιβάλλον. Έχουν προταθεί ως δείκτες ιικής μόλυνσης του περιβάλλοντος και χρησιμοποιούνται για να προβάλλουν τη συμπεριφορά των παθογόνων εντεροϊών που προσβάλλουν τον άνθρωπο στα οστρακοειδή. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι δείκτες ιογενούς μόλυνσης στα οστρακοειδή μετά την επεξεργασία καθαρισμού, όπου παραδοσιακά βακτηριακοί δείκτες, όπως η *E. coli*, απομακρύνονται πιο εύκολα απ' ότι οι ανθρώπινοι ιοί.

4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο MS2 ως ιός, αποτελεί υποχρεωτικό ενδοκυτταρικό παράσιτο και πρέπει να σημειωθεί η ανθεκτική φύση αυτού του φάγου σε ακραία περιβάλλοντα, όπως εκείνα που προκαλούνται από προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (φωτοκατάλυση), σε σύγκριση με τα πιο ευαίσθητα είδη βακτηρίων που βρίσκονται στο νερό και στα λύματα. Έτσι κρίνεται επιτακτική ανάγκη η έρευνα αποτελεσματικών και αξιόπιστων τεχνικών απολύμανσης που θα τον αδρανοποιούν. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος απολύμανσης, η χλωρίωση, εγείρει προβληματισμούς, καθώς δεν έχει την απαιτούμενη αποτελεσματικότητα έναντι των ιών. Αυτό οφείλεται στην έλλειψη ενζύμων, κυτταρικής δομής και άλλων ευαίσθητων συστημάτων που καθιστά τους ιούς ιδιαίτερα ανθεκτικούς (Venieri et al., 2014).

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της αποτελεσματικότητας των τεχνικών απολύμανσης (χλωρίωση, UVC, οζόνωση, φωτοκατάλυση,) στην αδρανοποίηση του βακτηριοφάγου MS2 που βρίσκεται και συλλέχθηκε από υδάτινο περιβάλλον, λύμα εισόδου του Βιολογικού καθαρισμού Χανίων.

Η εφαρμογή των μεθόδων απολύμανσης είχε ως στόχο την παρατήρηση της σταδιακής μείωσης του πληθυσμού του βακτηριοφάγου, ώστε να μελετηθεί η κινητική απολύμανσης της κάθε μεθόδου. Ακόμα βάσει των κινητικών θα εξαχθεί συμπέρασμα για την καταλληλότητα/αποτελεσματικότητα της κάθε μεθόδου σε σχέση με το συγκεκριμένο είδος ιών. Γίνεται προσπάθεια τόσο να συγκριθεί η αποτελεσματικότητα των ενισχυμένων με μέταλλα καταλυτών στην αδρανοποίηση του φάγου, όσο και να ελεγχθεί η επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη και η περιεκτικότητα του καταλύτη σε μέταλλο, κατά την μέθοδο της φωτοκατάλυσης. Ακόμη, επιχειρείται να ελεγχθεί η τοξικότητα του Ag_3PO_4 και των εμπεριεχόμενων στους καταλύτες μετάλλων.

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Υλικά και συσκευές

Στο κεφάλαιο αυτό θα ακολουθήσει η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας. Αυτή συμπεριλαμβάνει την αναφορά των θρεπτικών υλικών, των χημικών υλικών, των διαλυμάτων, των μηχανημάτων και συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και τη συνολική πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

5.1.1 Θρεπτικά υλικά

- 0,1% peptone water, φόρμουλα για 1 λίτρο - απιονισμένο νερό 1 ± 0.01 lt, peptone bacteriological 1 ± 0.1 g.
- Tryptone-yeast extract-glucose agar 1%, 2% (TYGA1%, TYGA2%), TYGA1% - φόρμουλα για 1 λίτρο - απιονισμένο νερό 1 ± 0.01 lt, tryptone 10 ± 0.5 g, yeast extract 1 ± 0.01 g, sodium chloride 8 ± 0.1 g, agar 10 ± 0.5 g. TYGA2% - φόρμουλα για 1 λίτρο - απιονισμένο νερό 1 ± 0.01 lt, tryptone 10 ± 0.5 g, yeast extract 1 ± 0.1 g, sodium chloride 8 ± 0.1 g, agar 20 ± 0.5 g, calcium-glucose λύση 10 ± 1.0 mL.
- Tryptone-yeast extract-glucose broth (TYGB), φόρμουλα για το λίτρο - απιονισμένο νερό 1 ± 0.01 L, tryptone 10 ± 0.5 g, yeast extract 1 ± 0.1 g, sodium chloride 8 ± 0.5 g.
- Calcium-glucose διάλυμα, φόρμουλα για 100mL - αποστειρωμένο νερό 100 ± 0.01 mL, χλωριούχο ασβέστιο ($\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 3 ± 0.1 g, γλυκόζη 10 ± 0.1 g.
- MacConkey agar (LAB M), φόρμουλα για 1 λίτρο - απιονισμένο νερό 1.0 ± 0.01 lt, MacConkey agar base 52 ± 0.5 g, pH 7.4 ± 0.2 .
- Trypticase peptone (LAB M)
- Tryptone (HiMedia)
- Yeast extract (Fluka)
- Agar Powder (HiMedia)
- Αποστειρωμένη γλυκερόλη

5.1.2 Χημικά και Βιοχημικά Υλικά

- Χλωριούχο νάτριο (Panreac)
- Ιωδιούχο κάλιο (Κατασκευαστής: Sigma-Aldrich[®])
- Γλυκόζη (SIGMA)
- Χλωριούχο ασβέστιο (SIGMA)
- Οξικό οξύ
- Θειοθειικό νάτριο κανονικότητας 0,1N

5.1.3 Διαλύματα

- Διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ κανονικότητας 0,1 N
- Διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ συγκέντρωσης 18 mg/L w/v
- Διάλυμα NaOCl συγκέντρωσης 1000 mg/L v/v (ως προς Cl_2)
- Διάλυμα NaOCl συγκέντρωσης 887,5 mg/L v/v (ως προς Cl_2)
- Διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0,9% w/v
- Διάλυμα KI 2% w/v
- Διάλυμα πεπτόνης 0,1% w/v

5.1.4 Κολιφάγος MS2 και *E. coli*

Ο κολιφάγος MS2 αποκτήθηκε από δείγματα λυμάτων και το βακτηριακό κύτταρο-ξενιστής (ATCC 15597) ελήφθη από την American Type Culture Collection (Manassas, VA 20108 USA). Οι βακτηριοφάγοι αναπαράχθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν με τη μέθοδο ανάλυσης των πλακών (μαλακό άγαρ διπλού στρώματος), η οποία έχει επικυρωθεί από το ISO – 10705-1.

Ο βακτηριοφάγος MS2 καλλιεργήθηκε με εμβολιασμό του βακτηρίου *E. coli* και επώαση στους 37°C σε εκθετική προς πρώιμη στάσιμη φάση και ποσοτικοποίησή τους με μαλακό άγαρ επικάλυψης (Cho M. et al., 2010).

5.1.5 Φασματοφωτόμετρο

Η ανάπτυξη των μικροβιακών κυττάρων – ξενιστών μέσα στα εναιώρημα με το υγρό θρεπτικό υλικό υπολογιζόταν μέσω της μέτρησης της οπτικής πυκνότητας του εναιωρήματος στα 600 nm σε φασματοφωτόμετρο (Shimadzu UV 1240 spectrophotometer).

5.1.6 Καταλύτες

Στα φωτοκαταλυτικά πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι καταλύτες:

- Εμπορικός καταλύτης TiO_2 (P25) της εταιρίας Degussa AG,
- Καταλύτες TiO_2 εμπλουτισμένοι είτε με σίδηρο είτε με αργίλιο είτε με χρώμιο, παρεχόμενοι από το Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Έρευνας (Ηράκλειο Κρήτης).
- Καταλύτης TiO_2 εμπλουτισμένος με φωσφορικό άργυρο (Ag_3PO_4), παρεχόμενος από το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Κωδικός	Σύσταση
PC-232	0,04 wt% Fe:TiO ₂
PC-234	0,3 wt% Fe:TiO ₂
PC-236	2 wt% Fe:TiO ₂
PC-239	0,04 wt% Al:TiO ₂
PC-241	0,3 wt% Al:TiO ₂
PC-243	2 wt% Al:TiO ₂
PC-252	0,04 wt% Cr:TiO ₂
PC-254	0,3 wt% Cr:TiO ₂
PC-256	2 wt% Cr:TiO ₂
	Ag ₃ PO ₄ :TiO ₂ (75:25)

5.1.7 Λάμπα ακτινοβολίας UVC

Για τα πειράματα απολύμανσης που διεξάχθηκαν με χρήση ακτινοβολίας UV-C χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ακτινοβολίας, λάμπα χαμηλής πίεσης ατμών υδραργύρου της Phillips, TUV PL-S, υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 11 Watt.

5.1.8 Λάμπα ηλιακής φωτοκατάλυσης

Για τα πειράματα φωτοκατάλυσης έγινε χρήση ενός συστήματος προσομοιωμένου ηλιακού φωτός (Newport 96000 Solar Simulator System), στο οποίο περιλαμβάνεται μια λάμπα ξένου, χωρίς όζον ισχύος 150 Watt. Η φασματική έξοδος του λαμπτήρα είναι από 200 nm έως περίπου 2400 nm. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή η προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία περιέχει περίπου 5% UV-A και 0.1% UV-B. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα ήταν τύπου batch.

5.2 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία έλαβε χώρα το χρονικό διάστημα από τα μέσα Φεβρουαρίου έως τα τέλη Ιουνίου 2016. Για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των τεχνικών απολύμανσης λύματος που δεν είχε υποστεί επεξεργασία χρησιμοποιήθηκαν δείγματα και πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες από την Ε.Ε.Α. Χανίων.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι όλα τα υλικά, τα διαλύματα και τα σκεύη εργαστηριακού εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων, αποστειρώνονταν σε αυτόκαυστο στους 121°C για 30 min. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

5.2.1 Παρασκευή θρεπτικών υλικών

- Παρασκευή διαλύματος θρεπτικού υλικού για στερεή καλλιέργεια: TYGA2% και θρεπτικού υλικού για υγρή καλλιέργεια TYGA1% σύμφωνα με τις αναγραφόμενες ποσότητες στις συνταγές.
- Στην περίπτωση των TYGA2% και TYGA1% απαιτούνταν ακολούθως η αποστείρωσή τους σε αυτόκαυστο σε πίεση 1,1 atm και θερμοκρασία 121°C για 30 min.
- Επίστρωση τρυβλίων με TYGA2% έπειτα από την προσθήκη calcium-glucose και στερεοποίησή τους.
- Κατάλληλη συσκευασία των τρυβλίων ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος επιμόλυνσής τους.
- Φύλαξη των τρυβλίων που περιείχαν το άγαρ και της γυάλινης φιάλης που περιείχε το TYGA1% στους 4°C.

5.2.2 Πρότυπη καμπύλη ξενιστή - *E.coli* ATCC 15597.

Βήμα 1^ο: Καλλιέργεια του ξενιστή σε MacConkey άγαρ στους 37±1 °C για 18±2 h.

Βήμα 2^ο: Μετά την επώαση, επιλέχθηκαν 5 - 7 μεμονωμένες, κόκκινες αποικίες, οι οποίες διαλύθηκαν σε 100 mL προθερμασμένου TYGB. Τοποθετήθηκαν σε θάλαμο επώασης στους 37±1 °C για 5±1 h, ανακινώντας ανά τακτά διαστήματα.

Βήμα 3^ο: Κρατήθηκε ποσότητα TYGB πριν διαλυθούν οι αποικίες για μηδενισμό του φωτόμετρου (τυφλό) στα 600 nm. Μόλις ξεκίνησε η επώαση τοποθετήθηκε ποσότητα σε κυψελίδα και με χρήση φωτόμετρου προσδιορίστηκε η οπτική απορρόφηση (O.D.) στα 600 nm. Αυτό ήταν το δείγμα στο χρόνο 0, το οποίο υπέστη διαδοχικές αραιώσεις μέχρι την αραιώση 10⁻⁶ σε νερό πεπτόνης (peptone water) 0.1%.

Βήμα 4^ο: Στη συνέχεια ελήφθη όγκος των 100±1 µL από τις αραιώσεις 10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶ για το χρόνο 0 και απλώθηκε σε τρυβλία TYGA2%. Ακολούθησε επώαση στους 37±1 °C για 18±2 h.

Βήμα 5^ο: Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε για τους χρόνους 1, 2, 2.30, 3, 3.30, 4 και 5h.

Βήμα 6^ο: Μετά την επώαση μετρούνταν ο αριθμός των αποικιών κάθε τρυβλίου και υπολογιζόταν ο αριθμός αποικιών στο mL (CFU/mL). Έτσι προσδιοριζόταν η οπτική απορρόφηση, όπου ο αριθμός των αποικιών ήταν μεταξύ 2.5 - 15 x10⁸CFU/mL.

5.2.3 Προετοιμασία της καλλιέργειας του ξενιστή για την καταμέτρηση βακτηριοφάγων στα δείγματα

Βήμα 1^ο: Καλλιέργεια του ξενιστή σε TYGB στους 37±1 °C για 5±1 h, ώστε η συγκέντρωσή του να φτάσει το επίπεδο των 2.5 - 15 x10⁸CFU/mL.

Βήμα 2^ο: Με το πέρας της επώασης, αφού η οπτική απορρόφηση έχει φτάσει την επιθυμητή τιμή, λαμβάνεται 1 mL, το οποίο προστίθεται σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει 2,5 mL TYGA1% & 1 mL του υπό εξέταση δείγματος (λύμα).

Βήμα 3^ο: Πραγματοποιείται ανάδευση κι επίστρωση σε τρυβλία με TYGA2%.

Βήμα 4^ο: Επώαση στους 37 ± 1 °C για 18 ± 2 h & καταμέτρηση των πλακών των φάγων (Plaque Forming Units – PFU).

5.3 Μεθοδολογίες απολύμανσης

5.3.1 Χλωρίωση

5.3.1.1 Προετοιμασία

- ❖ Πραγματοποιήθηκε αραίωση του πυκνού διαλύματος NaOCl συγκέντρωσης 23.790 mg/L ως προς Cl_2 , έτσι ώστε να παρασκευαστεί το διάλυμα NaOCl συγκέντρωσης 1000 mg/L ως προς Cl_2 .
- ❖ Στη συνέχεια προετοιμάζονταν σωλήνες erendorf, χωρητικότητας 1.5 mL, στους οποίους τοποθετούνταν ποσότητα διαλύματος $Na_2S_2O_3$ (συγκέντρωσης 18 mg/L) ίση με 90 μ L, που είχε ως σκοπό τη διακοπή της δράσης του υπολειμματικού χλωρίου στο δείγμα, σε κάθε χρονική στιγμή t που λαμβάνονταν δείγμα.

5.3.1.2 Πειραματική διαδικασία

Τιτλοδότηση

Για τον έλεγχο της δραστηριότητας του διαλύματος NaOCl συγκέντρωσης 1000 mg/L ως προς Cl_2 , πραγματοποιείται τιτλοδότηση με στόχο τον υπολογισμό της συγκέντρωσής του ως προς Cl_2 με την πάροδο του χρόνου.

Έτσι, σε μία κωνική φιάλη προστίθενται τα εξής:

- 10 mL διαλύματος NaOCl συγκέντρωσης 1000 mg/L ως προς Cl_2
- 5mL οξικού οξέος
- 1g ιωδιούχου καλίου

Στη συνέχεια, τιτλοδοτείται διάλυμα $Na_2S_2O_3$ κανονικότητας 0,1N μέχρι να αποχρωματιστεί το δείγμα και μετράται η ποσότητα $Na_2S_2O_3$ που καταναλώθηκε.

Με την εφαρμογή της παρακάτω σχέσης υπολογίζονται πόσα g/L Cl_2 περιέχονται στο αρχικό διάλυμα NaOCl :

$$\frac{g}{L} Cl_2 = \frac{(mL Na_2S_2O_3 \text{ που καταναλώθηκαν}) \times 0.1 N \times 35.5}{10 mL}$$

Όπου,

10 mL είναι η ποσότητα διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση

35.5 είναι το Ag του χλωρίου.

5.3.1.3 Πειραματική διαδικασία χλωρίωσης

- 1) Απομονώνεται δείγμα ποσότητας 2mL με αυτόματη πιπέτα, πριν την έναρξη χρονομέτρου, και τοποθετείτε σε σωλήνα erendorf.
- 2) Αφού προστεθεί η απαραίτητη δόση ενεργοποιείται το χρονόμετρο, ενώ η ανάδευση συνεχίζει. Σε κάθε χρονική στιγμή λαμβάνεται ποσότητα ίση με 2 mL και τοποθετείται σε erendorf.
- 3) Λαμβάνονταν δείγματα, έως και τον χρόνο 90 min.
- 4) Στη συνέχεια για κάθε δείγμα πραγματοποιούνταν δεκαδικές αραιώσεις και το πείραμα ολοκληρωνόταν με τον εξής τρόπο:

Σε σωληνάκια τοποθετούνταν 2 με 3 mL υγρού θρεπτικού υλικού TYGA1%, 1 mL ξενιστή και 1 mL από την εκάστοτε αραιώση. Το περιεχόμενο του σωλήνα επιστρωνόταν σε τρυβλία με στερεό θρεπτικό υλικό TYGA2%, τα οποία είχαν προετοιμαστεί για κάθε χρονική στιγμή t.

- 5) Τα τρυβλία αφήνονταν για περίπου 20 min έτσι ώστε να ενσωματωθεί στο θρεπτικό υλικό το δείγμα και κατόπιν τοποθετούνταν ανεστραμμένα σε θάλαμο επώασης για 24 h στους 37°C.

5.3.2 Πειραματική διάταξη της UVC ακτινοβολίας

Για τα πειράματα απολύμανσης που διεξάχθηκαν κάνοντας χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας UVC, πηγή ακτινοβολίας αποτέλεσε λάμπα χαμηλής πίεσης ατμών υδραργύρου της PHILIPS, TUV PL-S, υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 11 Watt. Η λάμπα αυτή τοποθετείται μέσα σε κυλινδρική υποδοχή κατασκευασμένη από χαλαζία (3.5 x 15 cm), ώστε να μην απορροφάει τα μήκη κύματος της UVC ακτινοβολίας. Αυτή η συνδεσμολογία τοποθετούνταν σε δοχείο ζέσεως κυλινδρικού σχήματος και με διπλό τοίχο. Το δείγμα (λύμα) που προοριζόταν για απολύμανση είχε όγκο 300 mL και πραγματοποιούνταν μαγνητική ανάδευση καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, για λόγους ομογενοποίησης. Για τη διατήρηση της θερμοκρασίας σε σταθερή τιμή και ανάλογη με αυτήν του περιβάλλοντος, ο αντιδραστήρας ήταν συνδεδεμένος με παροχή νερού. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διάταξη ήταν τοποθετημένη σε κλειστό κουτί που διέθεται πόρτα, όπως ακόμα το ότι το δοχείο ζέσεως ήταν καλυμμένο με αλουμινόχαρτο. Αυτό είχε ως σκοπό η λειτουργία της λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας UVC να γίνει πιο αποτελεσματική όπως και να μειωθεί η επιρροή του ηλιακού και του εξωτερικού φωτός. Η χρονική διάρκεια των πειραμάτων που έγιναν κυμαινόταν μεταξύ 30 και 45 min. Δείγματα λαμβάνονταν ανά 2 min κατά τους πρώτους χρόνους της απολύμανσης και στη συνέχεια σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα (ανά 5 min και 15 min).

5.3.3 Φωτοκατάλυση

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είχαν όλα την ίδια διάρκεια, αυτή των 2 h και όλα έγιναν παρουσία καταλύτη TiO_2 εμπλουτισμένο με μέταλλα. Τα πειράματα διαφοροποιούνταν μεταξύ τους ως προς την αρχική συγκέντρωση του βακτηριοφάγου, τη συγκέντρωση του καταλύτη και το μέταλλο με το οποίο είχε εμπλουτιστεί κάθε φορά ο καταλύτης.

- Τοποθέτηση των 300 mL δείγματος σε ποτήρι ζέσεως υπό ανάδευση.
- Προσθήκη του εκάστοτε καταλύτη (η προστιθέμενη μάζα του διέφερε ανάλογα με τη συγκέντρωση του καταλύτη που ήταν επιθυμητό να χρησιμοποιηθεί στο εκάστοτε πείραμα).
- Προσρόφηση του καταλύτη για 10min.
- Ενεργοποίηση της λάμπας.
- Λήψη δειγμάτων 2 mL σε χρόνους 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 min.
- Διαδοχικές αραιώσεις των παραπάνω δειγμάτων κι έλεγχος απενεργοποίησης του βακτηριοφάγου μέσω επίστρωσης σε θρεπτικό υλικό.
- Επώαση των τρυβλίων σε επωαστικό θάλαμο ρυθμισμένο στους 37°C για 20-24h.
- Καταμέτρηση των πλακών.

5.3.4 Πειραματική διαδικασία Οζόνωσης

Το όζον παρήχθη με παροχή ξηρού αέρα σε μια γεννήτρια όζοντος. Η παροχή του αέρα ήταν ρυθμισμένη στα 2,36L/min. Η έξοδος του οζονιστήρα συνδεόταν με τον αντιδραστήρα της οζόνωσης μέσω σωληνώσεως τέφλον. Ο αντιδραστήρας οζονισμού ήταν γυάλινος και κυλινδρικός με όγκο 500mL και ήταν ημισυνεχούς λειτουργίας. Το δείγμα του υγρού απόβλητου εισαγόταν μέσα στον αντιδραστήρα κατά την έναρξη της λειτουργίας, ενώ η προσθήκη του όζοντος λάμβανε χώρα συνεχώς κατά τη διάρκεια του πειράματος μέσα από μία πέτρα διαχυτή. Το ρεύμα του όζοντος που εγκατέλειπε τον αντιδραστήρα παγιδευόταν σε δύο γυάλινες παγίδες που περιείχαν διάλυμα ιωδιούχου καλίου (KI) 2%. Πριν από κάθε πείραμα οζόνωσης, μετρούνταν ο ρυθμός εφαρμογής του όζοντος κατευθύνοντας τη ροή του όζοντος σε δύο παγίδες ιωδιούχου καλίου, τοποθετημένες σε σειρά, για μία περίοδο 20 με 30 min.

Για να ξεκινήσει το πείραμα, στρεφόταν η βαλβίδα προς την αντίθετη κατεύθυνση, έτσι ώστε η ροή του όζοντος να κατευθύνεται σε δύο άλλες παγίδες ιωδιούχου καλίου, επίσης τοποθετημένες σε σειρά μέχρι το πέρας του πειράματος. Όταν είχε ολοκληρωθεί το πείραμα γινόταν τιτλοδότηση των τεσσάρων παγίδων με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ κανονικότητας 0,1N έτσι ώστε, με κατάλληλες πράξεις να βρεθεί η εφαρμοσμένη δόση όζοντος.

Κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος οζόνωσης, 300 mL υγρού απόβλητου τοποθετούνταν στον αντιδραστήρα και διαβιβαζόταν το όζον που παραγόταν στον αντιδραστήρα οζόνωσης. Πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα οζόνωσης, για καθένα από τα οποία είχαμε διαφορετικό δείγμα υγρού απόβλητος. Οι χρόνοι επαφής που μελετήθηκαν ήταν τα 1, 3, 5, 10, 15, 20 και 30 min. Όταν είχε επιτευχθεί ο επιθυμητός χρόνος επαφής διακοπτόταν η τροφοδοσία του όζοντος και παίρναμε δείγμα.

Προσδιορίζουμε την έξοδο της γεννήτριας όζοντος με πέρασμα του αερίου όζοντος μέσω δύο σειριακών παγίδων ιωδιούχου καλίου. Κάθε παγίδα είναι μια φιάλη πλυσίματος αερίου που περιέχει ένα γνωστό όγκο (τουλάχιστον 200 mL) διαλύματος ιωδιούχου καλίου 2%.

Κατευθύνουμε αέριο όζον μέσα σ' αυτό το δοχείο αντίδρασης.

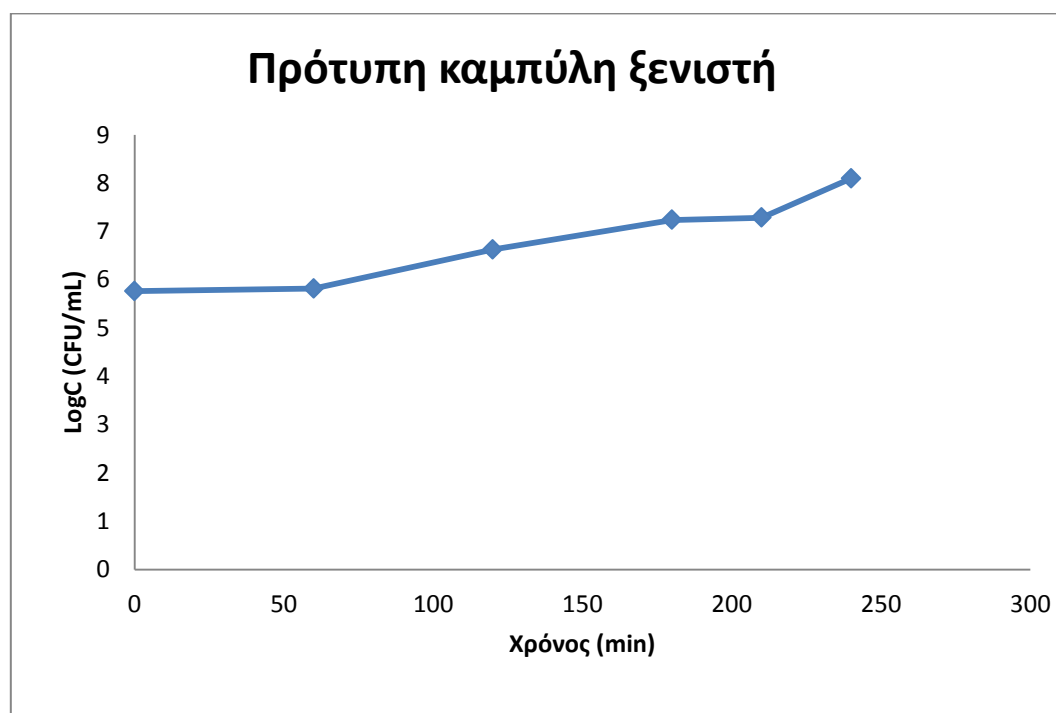
5.4 Μέθοδος διαδοχικών αραιώσεων και καλλιεργητική διαδικασία

Για να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα της απολυμαντικής διαδικασίας, λαμβάνονταν δείγματα του 1 mL, σε χρονικές στιγμές που κυμαίνονταν από 0 min μέχρι 120 min, ανάλογα με τη μέθοδο, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Ακολουθούσαν δεκαδικές αραιώσεις και καλλιέργεια του δείγματος, ούτως ώστε να καταμετρηθούν οι φάγοι.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Έλεγχος ξενιστή

Τα πειράματα αυτά περιλάμβαναν κάποιες αρχικές διαδικασίες, πριν από εκείνες για τα κυρίως πειράματα, για την παραγωγή και τον έλεγχο της ποιότητας του κυττάρου ξενιστή *E.coli* (ATCC 15597), δηλαδή αν ο ξενιστής καθίσταται αξιόπιστος, σύμφωνα με αποδεκτές τεχνικές να χρησιμοποιηθεί για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας. Για να δούμε την ανάπτυξη του ξενιστή και να βρούμε τον βέλτιστο χρόνο, όπου το βακτήριο θα έχει αναπτυχθεί και θα είναι έτοιμος ο ιός να χρησιμοποιήσει τους μηχανισμούς του, πραγματοποιήθηκαν κάποια πειράματα. Το πείραμα για να φτιαχτεί η πρότυπη καμπύλη του ξενιστή διήρκησε 4.30 h. Ανά μία ώρα μέχρι τις δύο h λαμβάνονταν δείγμα, μετά τις δύο h δείγμα λαμβάνονταν κάθε μισή ώρα μέχρι τις 4.30 h και με κατάλληλη διαδικασία που έχει προαναφερθεί και ύστερα από επώαση καταμετρούνταν οι αποικίες. Ο ξενιστής, κατόπιν επώασης, έφτανε την επιθυμητή πυκνότητα σε διάρκεια 4 – 5 h και το εναιώρημά του είχε οπτική απορρόφηση στα 600 nm \approx 0.4.



Εικόνα 1: Πρότυπη καμπύλη ξενιστή.

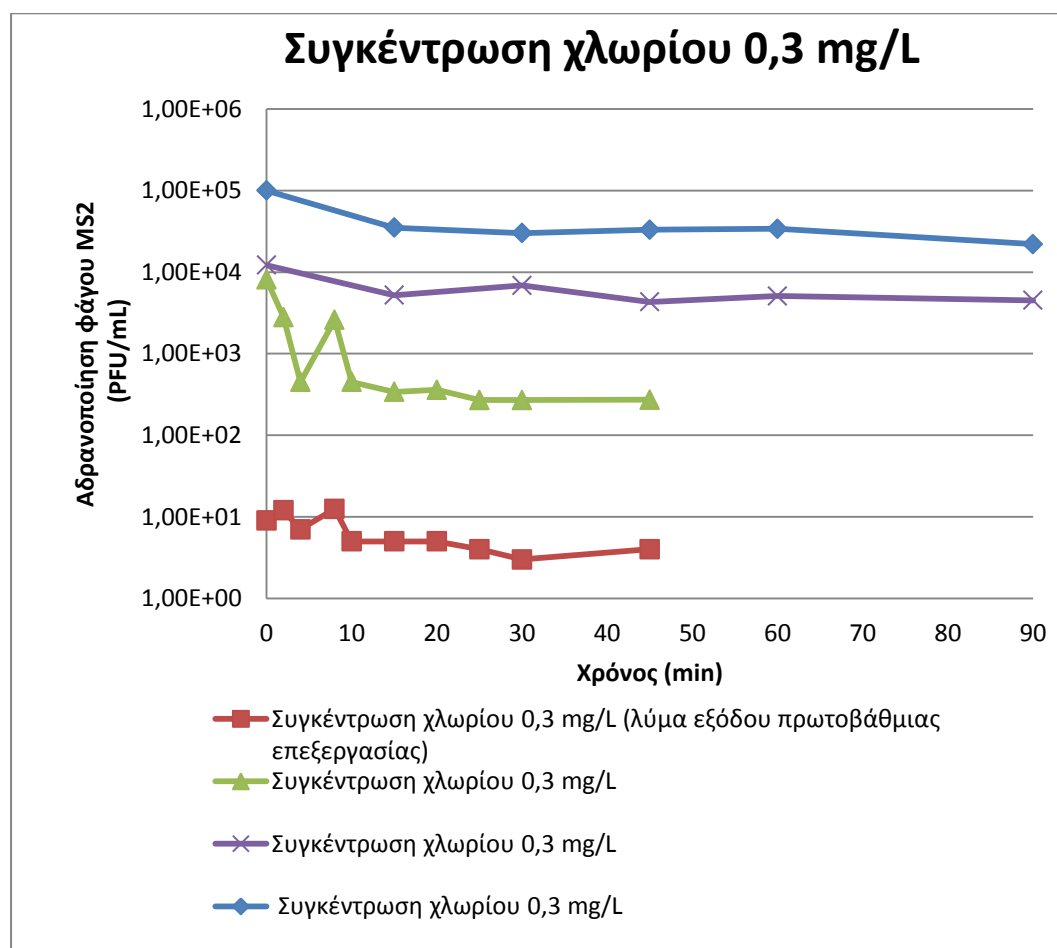
6.2 Απολύμανση με τη μέθοδο της χλωρίωσης

Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά οι γραφικές απεικονίσεις των αποτελεσμάτων της απολύμανσης εφαρμόζοντας τις επιλεγμένες μεθόδους.

Η απολύμανση με χλώριο είναι μια παγκοσμίως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για να εξασφαλιστεί η ασφάλεια του πόσιμου νερού. Ωστόσο, δεν ήταν πάντα επιτυχής κατά των ιών και, ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να βρούμε νέες μεθόδους για την απολύμανση του νερού (Zyara et al., 2016).

6.2.1 Επίδραση της συγκέντρωσης χλωρίου στην απολύμανση

Χλωρίωση εφαρμόστηκε με πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωρίου. Διέφερε κάθε φορά η διάρκεια του πειράματος και η αρχική συγκέντρωση των βακτηριοφάγων κάθε πειράματος, η οποία κυμαινόταν από 10^5 έως 10^1 PFU/mL και αυτό διότι δεν διεξάχθηκαν όλα τα πειράματα με το ίδιο λύμα, αλλά λαμβάναμε δείγμα (λύμα) ανά τακτές χρονικές περιόδους.

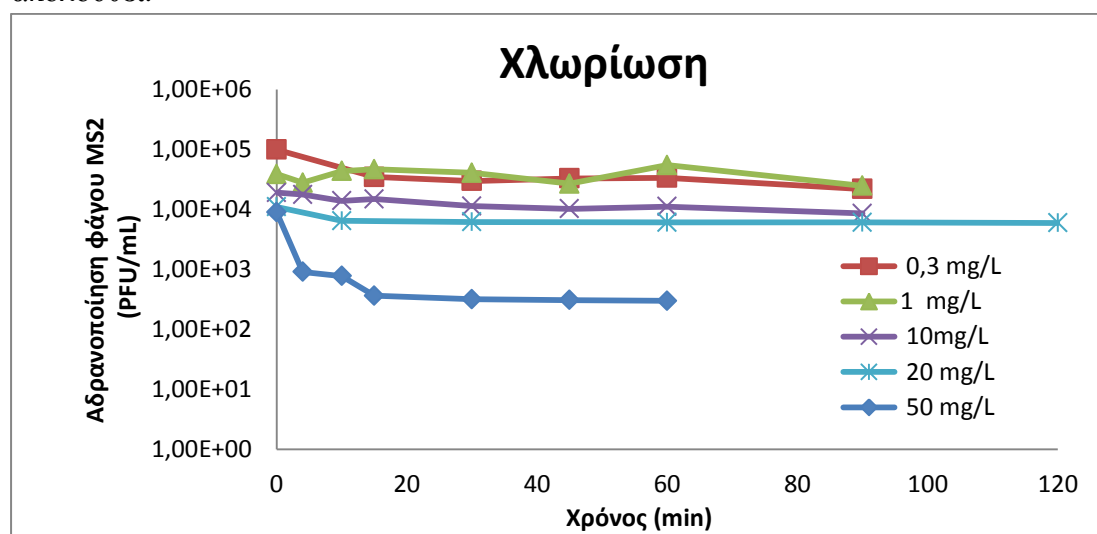


Εικόνα 2: Απολύμανση με τη μέθοδο της χλωρίωσης. Συγκέντρωση χλωρίου: 0,3 mg/L.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με συγκέντρωση χλωρίου εύρους 0,3 – 50 mg/L. Μικρότερες συγκεντρώσεις δεν ελέγχθηκαν, καθώς ο MS2 είναι ιός και όπως γνωρίζουμε από βιβλιογραφικά δεδομένα οι ιοί είναι πιο ανθεκτικοί από τα βακτήρια στο χλώριο. Έτσι, κρίθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθούν παρόμοιες και πιο υψηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με αυτές που συνήθως χρησιμοποιούνται για τα βακτήρια, διότι ο συγκεκριμένος μικροοργανισμός δεν έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών επεξεργασίας με χλώριο.

Από τις εικόνες 2 και 3 προκύπτει ότι η απολύμανση με χλώριο φαίνεται να μην επιφέρει σημαντική μείωση στους διάφορους αρχικούς πληθυσμούς του βακτηριοφάγου MS2 που κυμαίνονται από 8×10^3 PFU/mL έως 1×10^5 PFU/mL για λύμα εισόδου, ενώ για το λύμα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας ήταν 9×10^0 PFU/mL. Η εξήγηση βρίσκεται στο γεγονός ότι η ομάδα των ιών είναι ιδιαίτερα ανθεκτική στο χλώριο, όπως έχει ήδη τονιστεί. Με τη χλωρίωση δεν επιτεύχθηκε το επιθυμητό επίπεδο απολύμανσης με καμία από τις χρησιμοποιούμενες δόσεις, δηλαδή αυτό του 99.9%. Παρατηρούμε από τα πειραματικά μας αποτελέσματα ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης χλωρίου, αυξάνεται ο ρυθμός αδρονοποίησης του βακτηριοφάγου MS2. Με ακόμα μεγαλύτερες δόσεις χλωρίου είναι πιθανό να παρατηρούνταν καλύτερα επίπεδα μείωσης του MS2, αν και στις περισσότερες μονάδες επεξεργασίας νερού χρησιμοποιούνται πολύ μικρότερες δόσεις χλωρίου από αυτή των 50 mg/L.

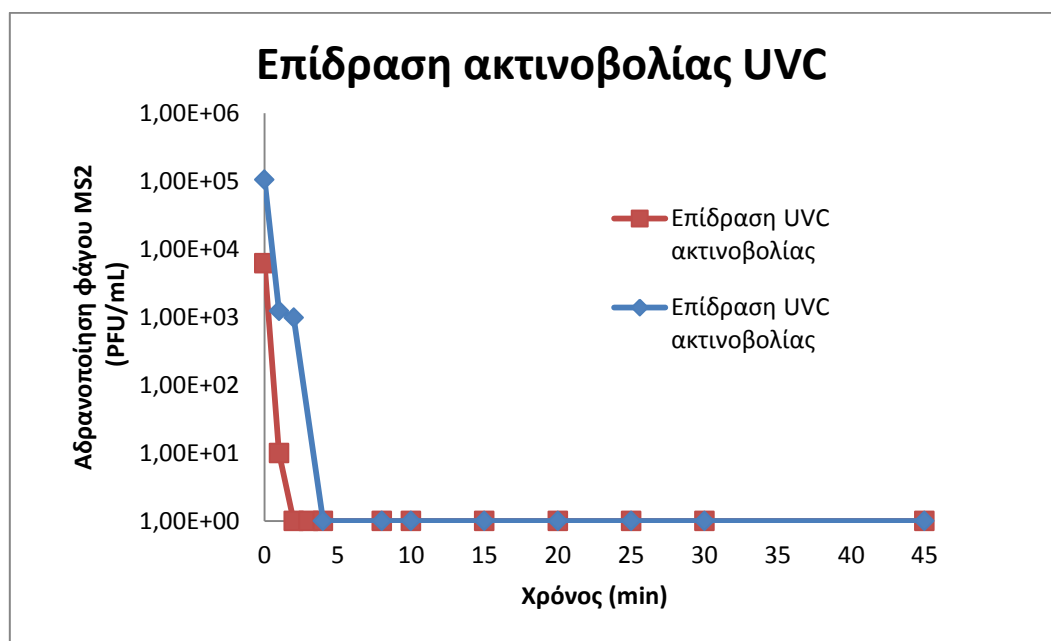
Τα πρώτα πειράματα (τέσσερα δοκιμαστικά πειράματα) χλωρίωσης διεξάχθηκαν με συγκέντρωση χλωρίου και χρόνο επαφής παρόμοια με αυτά που χρησιμοποιούνται για τα βακτήρια, δηλαδή 0,3 mg/L και 45 min αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και στις γραφικές απεικονίσεις ακολούθησε αύξηση της δόσης και του χρόνου επαφής. Για τις δόσεις 0,3, 1, 10 mg/L η διάρκεια του πειράματος ήταν τα 90 min, ενώ για τη δόση 20 mg/L αυξήσαμε τη διάρκεια μέχρι τα 120 min. Αυτά φαίνονται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 3: Συγκριτικό διάγραμμα αδρανοποίησης του φάγου MS2 με τη χρήση διαφόρων συγκεντρώσεων NaOCl.

6.3 Πειράματα απολύμανσης με ακτινοβολία UVC

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε αφορούσε στη μελέτη της απολυμαντικής δράσης της ακτινοβολίας UVC. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν η αρχική συγκέντρωση ιικού πληθυσμού κυμαινόταν από 6×10^3 έως 1×10^5 PFU/mL. Όλες οι συνθήκες όπως ισχύς ακτινοβολίας, θερμοκρασία και διάρκεια πειράματος διατηρήθηκαν σταθερές σε όλα τα πειράματα.



Εικόνα 4: Αδρανοποίηση του φάγου MS2 σε δείγμα λύματος κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας UV-C.

Από την παραπάνω εικόνα (4) μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η UVC ακτινοβολία έχει πολύ γρήγορη απολυμαντική δράση, παρόλο που ο αρχικός πληθυσμός του βακτηριοφάγου MS2 κυμαινόταν σε αρκετά υψηλά επίπεδα. Όπως βλέπουμε, ήδη από το πρώτο λεπτό της επεξεργασίας το μικροβιακό φορτίο μειώνεται σημαντικά και φτάνει σε ποσοστά της τάξης του 98.8% και 99.8%. Από το δεύτερο λεπτό και έπειτα ο πληθυσμός του ιού μηδενίζεται. Με την ακτινοβολία UVC επιτυγχάνεται ολοκληρωτική απολύμανση (100%).

6.4 Πειράματα απολύμανσης με όζον

Κατά τη δοκιμή της οζόνωσης έγιναν δύο πειράματα και η δόση όζοντος που εφαρμόστηκε ήταν 8,024 mg/L και 8,66 mg/L για το πρώτο και το δεύτερο πείραμα αντίστοιχα. Η δόση που εφαρμόστηκε βρέθηκε μετά το πέρας του εκάστοτε πειράματος με βάση τις ακόλουθες πράξεις:

1^ο ΠΕΙΡΑΜΑ

Χρόνος σταθεροποίησης: 12.49 μέχρι 13.19 → 30min

$$\text{Flowrate} = 2.36 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

$$\text{Παγίδα In} = 5.5\text{mL}$$

$$\text{Παγίδα Out} = 4.5\text{mL}$$

$$\begin{aligned} O_{3_{In}} &= \frac{\text{Παγίδα In} \cdot 0.1 \cdot 24}{\text{Χρόνο σταθεροποίησης}} = \frac{5.5\text{mL} \cdot 0.1 \cdot 24}{30\text{min}} = 0.44 \frac{\text{mg}}{\text{min}} \\ \rightarrow \frac{O_{3_{In}}}{\text{Flowrate}} &= \frac{0.44 \frac{\text{mg}}{\text{min}}}{2.36 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 0.186 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} O_{3_{out}} &= \frac{\text{Παγίδα Out} \cdot 0.1 \cdot 24}{\text{Χρόνο πειράματος}} = \frac{4.5\text{mL} \cdot 0.1 \cdot 24}{30\text{min}} = 0.36 \frac{\text{mg}}{\text{min}} \\ \rightarrow \frac{O_{3_{out}}}{\text{Flowrate}} &= \frac{0.36 \frac{\text{mg}}{\text{min}}}{2.36 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 0.1525 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Applied O_3 dose =

$$\begin{aligned} &= \frac{(\text{Inlet}[O_3] - \text{Outlet})[O_3] \cdot \text{Flowrate} \cdot \text{χρόνο πειράματος}}{\text{Όγκος δείγματος}} \Rightarrow \\ \Rightarrow \text{Applied } O_3 \text{ dose} &= \frac{\left(0.186 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 0.1525 \frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \cdot 2.36 \frac{\text{L}}{\text{min}} \cdot 30\text{min}}{0.3 \text{ L}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{Applied } O_3 \text{ dose} = 8.02 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

2^ο ΠΕΙΡΑΜΑ

Χρόνος σταθεροποίησης: 12.37 μέχρι 13.47 → 70min

$$\text{Flowrate} = 2.36 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

$$\text{Παγίδα In}_1 = 8.2\text{mL}$$

$$\text{Παγίδα In}_2 = 2.5\text{mL}$$

$$\text{Παγίδα Out} = 3.5\text{mL}$$

$$O_{3_{In1}} = \frac{\text{Παγίδα In}_1 \cdot 0.1 \cdot 24}{\text{Χρόνο σταθεροποίησης}} = \frac{8.2\text{mL} \cdot 0.1 \cdot 24}{70\text{min}} = 0.2811 \frac{\text{mg}}{\text{min}}$$

$$\rightarrow \frac{O_{3_{In1}}}{\text{Flowrate}} = \frac{0.2811 \frac{\text{mg}}{\text{min}}}{2.36 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 0.119 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$O_{3_{In2}} = \frac{\text{Παγίδα In}_2 \cdot 0.1 \cdot 24}{\text{Χρόνο σταθεροποίησης}} = \frac{2.5\text{mL} \cdot 0.1 \cdot 24}{70\text{min}} = 0.0857 \frac{\text{mg}}{\text{min}}$$

$$\rightarrow \frac{O_{3_{In2}}}{\text{Flowrate}} = \frac{0.0857 \frac{\text{mg}}{\text{min}}}{2.36 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 0.0363 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$O_{3_{out}} = \frac{\text{Παγίδα Out} \cdot 0.1 \cdot 24}{\text{Χρόνο πειράματος}} = \frac{3.5\text{mL} \cdot 0.1 \cdot 24}{30\text{min}} = 0.28 \frac{\text{mg}}{\text{min}}$$

$$\rightarrow \frac{O_{3_{out}}}{\text{Flowrate}} = \frac{0.28 \frac{\text{mg}}{\text{min}}}{2.36 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 0.1186 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Applied O₃ dose =

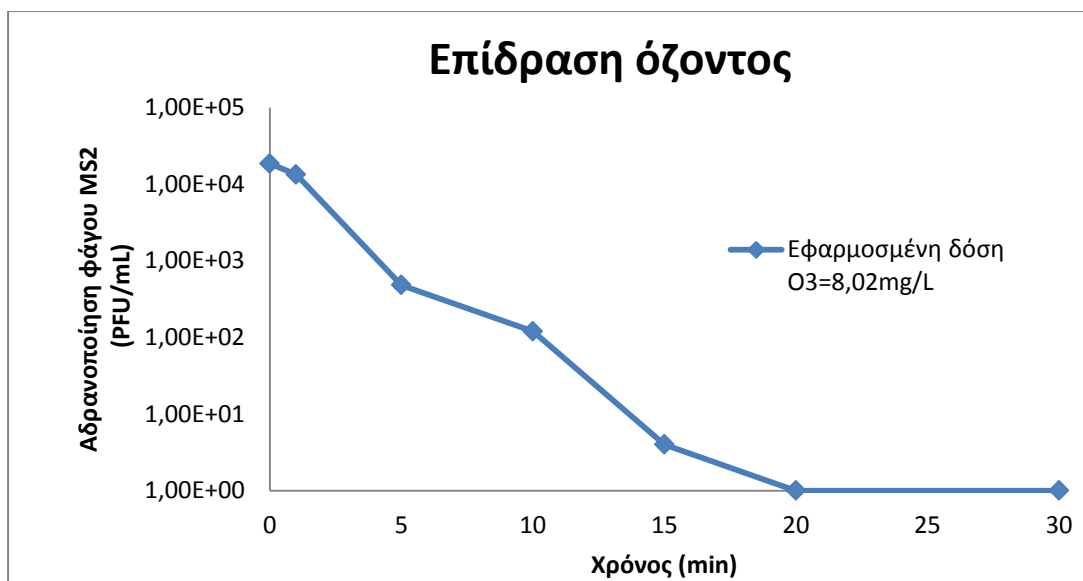
$$= \frac{(\text{Inlet}[O_3] - \text{Outlet}[O_3]) \cdot \text{Flowrate} \cdot \text{χρόνο πειράματος}}{\text{Όγκος δείγματος}} \Rightarrow$$

⇒ Applied O₃ dose =

$$= \frac{\left(0.119 \frac{\text{mg}}{\text{L}} + 0.0363 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 0.1186 \frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \cdot 2.36 \frac{\text{L}}{\text{min}} \cdot 30\text{min}}{0.3 \text{ L}}$$

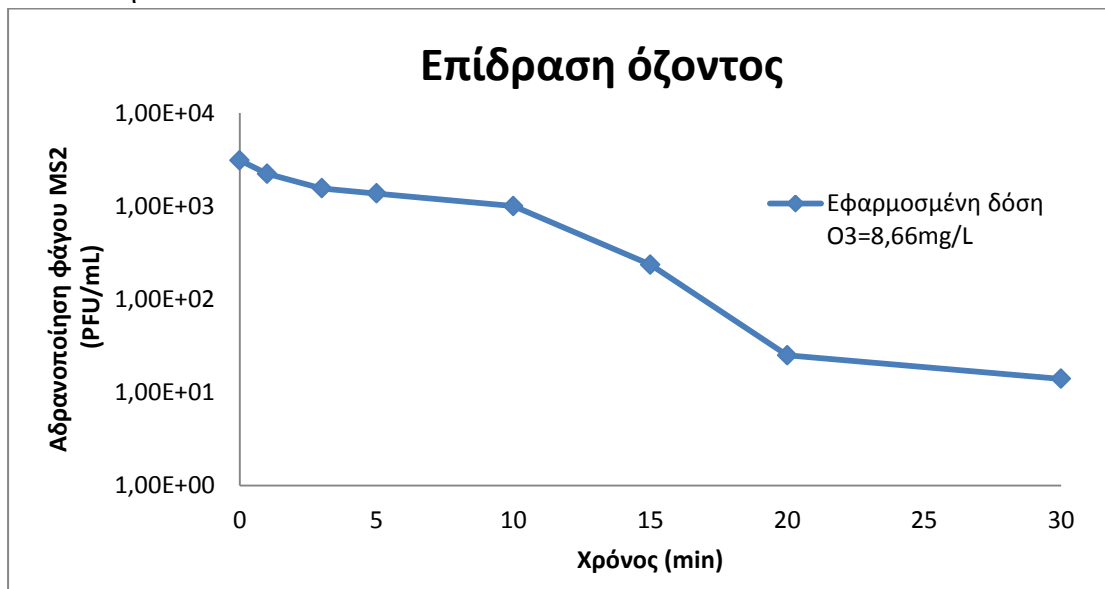
$$\Rightarrow \text{Applied O}_3 \text{ dose} = 8.66 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Τα δύο πειράματα είχαν την ίδια διάρκεια, αυτή των 30 min, ενώ διέφερε ο αρχικός πληθυσμός του ιού. Όπως φαίνεται και στις γραφικές παραστάσεις η αρχική συγκέντρωση στο πρώτο πείραμα με τη χαμηλότερη δόση όζοντος που εφαρμόστηκε ήταν $C_0 = 1.85 \cdot 10^4$ PFU/mL και στο δεύτερο ήταν $C_0 = 3.1 \cdot 10^3$ PFU/mL. Παρατηρούμε λοιπόν στην γραφική, ότι ήδη από το πέμπτο λεπτό της διεργασίας η μείωση του ιικού φορτίου είναι σημαντική, της τάξης του 97%. Στη συνέχεια ακολουθεί ακόμα μεγαλύτερη μείωση ώσπου και πριν το τέλος της διεργασίας, στα 20 min, έχει επιτευχθεί ολοκληρωτική απολύμανση.



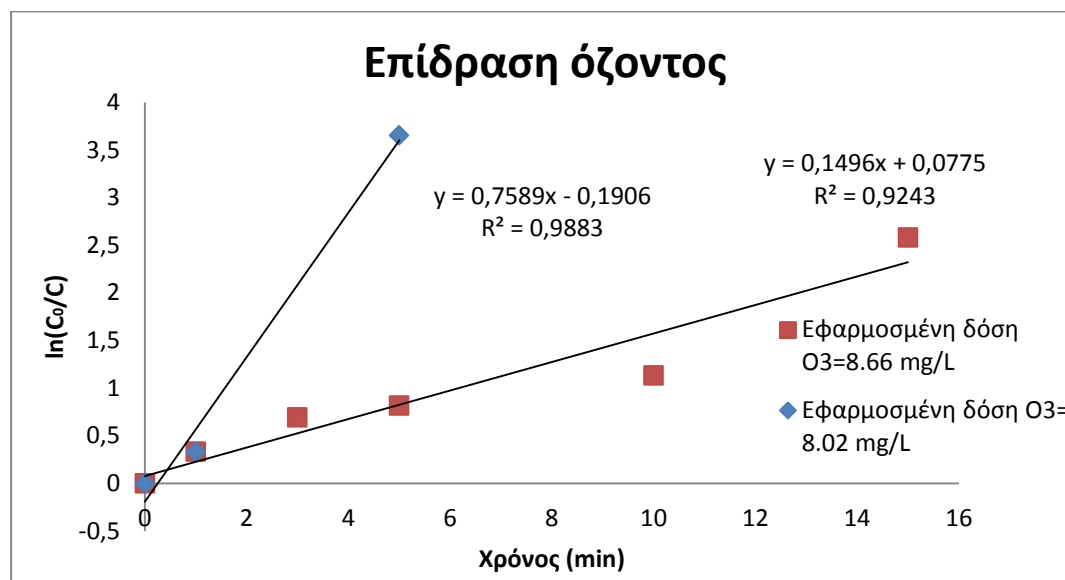
Εικόνα 5: Αδρανοποίηση του φάγου MS2 σε δείγμα λύματος κάτω από την επίδραση όζοντος. Εφαρμοσμένη δόση όζοντος: 8.02 mg/L.

Στην περίπτωση της μεγαλύτερης δόσης όζοντος παρατηρείται πιο ομαλή πτώση του ιικού πληθυσμού και επίσης πιο χαμηλή συνολικά απόδοση της απολύμανσης σε σχέση με την χαμηλότερη τιμή δόσης. Στο τέλος της διεργασίας (30 min) υπάρχουν ακόμα κάποιες ελάχιστες πλάκες των φάγων και έχει επέλθει μείωση της τάξης του 99,5%. Παρόλα αυτά το αποτέλεσμα της απολύμανσης κρίνεται αρκετά ικανοποιητικό.



Εικόνα 6: Αδρανοποίηση του φάγου MS2 σε δείγμα λύματος κάτω από την επίδραση όζοντος. Εφαρμοσμένη δόση όζοντος: 8.66 mg/L.

Ο ρυθμός απολύμανσης μπορεί να ακολουθήσει σε ικανοποιητικό βαθμό μιας ψευδοπρώτης τάξης κινητική, όπως φαίνεται στην εικόνα 7. Οι σταθερές του ρυθμού της κινητικής ήταν 0.7589 min^{-1} ($R^2 = 0.9883$) και 0.1496 min^{-1} ($R^2 = 0.9243$) για εφαρμοσμένη δόση όζοντος 8.02 και 8.66 mg/L.



Εικόνα 7: Επίδραση της δόσης όζοντος στη συγκέντρωση του φάγου και κατά συνέπεια στην αποτελεσματικότητα της απολύμανσης. Εφαρμοσμένη δόση όζοντος: 8.02 mg/L και 8.66 mg/L.

6.4.1 Μέγεθος C^*t

Η αποτελεσματικότητα του απολυμαντικού μέσου μπορεί να εκφραστεί ως C^*t , όπου C είναι η συγκέντρωση του απολυμαντικού μέσου και t ο χρόνος που απαιτείται για την απενεργοποίηση ενός ορισμένου ποσοστού του πληθυσμού υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις (pH και θερμοκρασία). Τυπικά χρησιμοποιείται ένα ποσοστό αδρανοποίησης της τάξης του 99% κατά τη σύγκριση C^*t τιμών. Όσο χαμηλότερο είναι το γινόμενο C^*t , τόσο πιο αποτελεσματικό είναι το απολυμαντικό μέσο. Το μέγεθος C^*t επιτρέπει μια γενική σύγκριση της αποτελεσματικότητας των διαφόρων απολυμαντικών σε διαφορετικούς μικροβιακούς παράγοντες (Pepper et al., 2014).

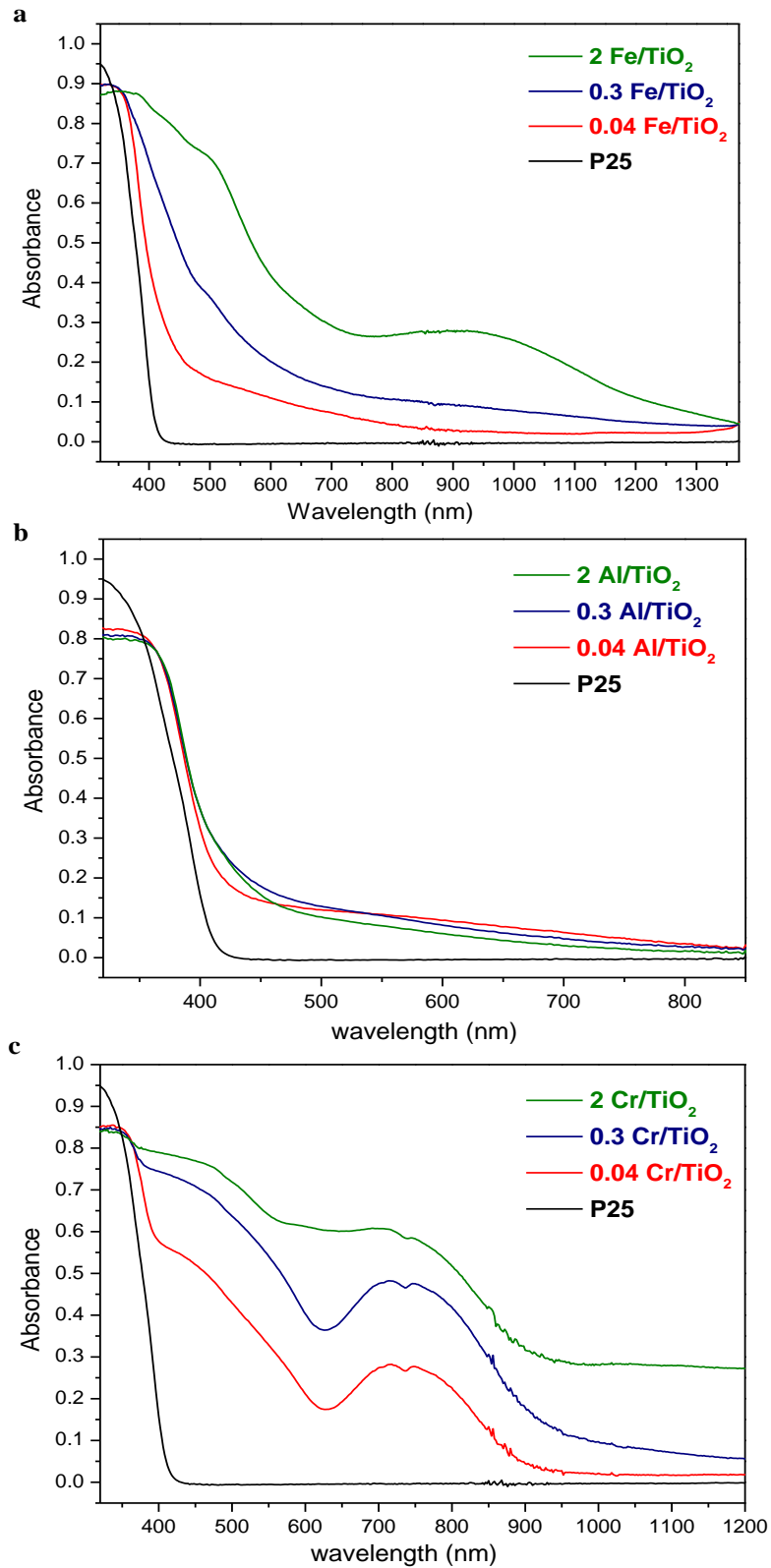
Πίνακας 1: Τιμές C*t για μεγαλύτερη από 95% μείωση πληθυσμού των φάγων που υποβλήθηκαν σε οζόνωση με διαφορετικές εφαρμοσμένες δόσεις όζοντος.

Μέθοδος	Εφαρμοσμένη δόση όζοντος (mg/L)	C*t
Οζόνωση	8.02	40.1
	8.66	129.9

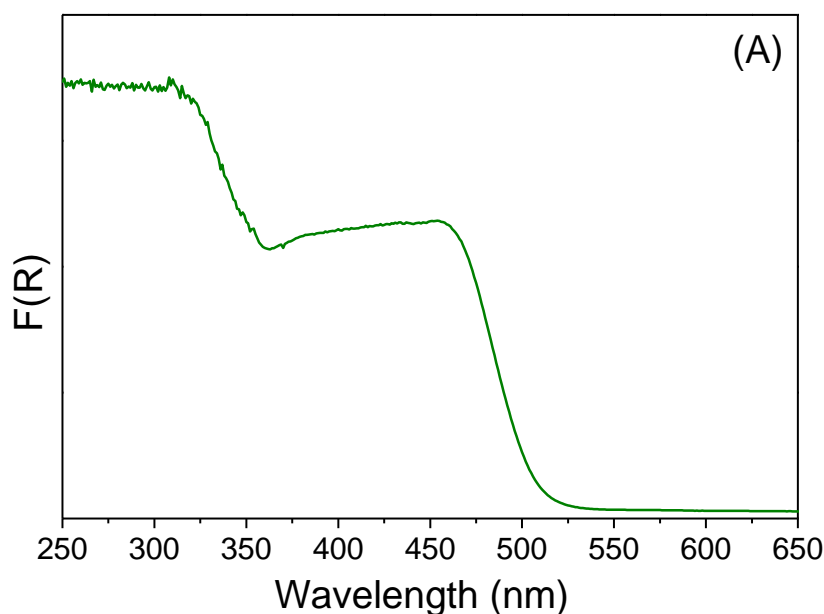
6.5 Πειράματα απολύμανσης με φωτοκατάλυση

6.5.1 Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την απολύμανση με φωτοκατάλυση

Στις εικόνες 8 & 9 φαίνεται η απορρόφηση στο UV-Vis ως συνάρτηση του μήκους κύματος για μεταλλικούς ενισχυμένους καταλύτες. Η ενσωμάτωση των κατιόντων στο TiO_2 είχε ως αποτέλεσμα την μετατόπιση του χείλους απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φωτός (400 nm – 800 nm), ενώ το αντίστοιχο κατώφλι της καθαρής τιτάνιας είναι στα 387 nm περίπου, το οποίο αντιστοιχεί στο ενεργειακό του χάσμα (3.2 eV). Η επέκταση της φασματικής απόκρισης του TiO_2 στην περιοχή του ορατού μετά την απόθεση των ευγενών και των μετάλλων μετάπτωσης βελτιώνει γενικά τη συνολική φωτοκαταλυτική δράση, παρά τα ορισμένα προβλήματα που ενδέχεται να προκύψουν, όπως θερμική αστάθεια της ανατασίου φάσης, η παρεμπόδιση των χώρων αντίδρασης και ο ανασυνδυασμός προωθημένων φορτίων στους χώρους των μετάλλων. Οι καταγεγραμμένες μεταβολές της απορρόφησης είναι σύμφωνες με τη μείωση του ενεργειακού χάσματος κάτω από τα 3.2 eV, σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης των παραγόντων ενίσχυσης σε κάθε περίπτωση όπως μπορεί να παρατηρηθεί στον πίνακα 2. Το εύρος του ενεργειακού χάσματος ήταν 2.3-3.1, 2.97-3 και 2.16-3.04 eV για του καταλύτες ενισχυμένους με τα μέταλλα Fe-, Al- και Cr- αντίστοιχα. Ακόμα στις περιπτώσεις του Fe- και του Cr- παρατηρήθηκαν επιπλέον υπο-κενά. Επιπλέον, το ενεργειακό χάσμα του καταλύτη AgTi ήταν 2.36 eV. Αυτά τα νέα διαμορφωμένα χαμηλότερα χάσματα είναι αρκετά ελπιδοφόρα όσον αφορά στην ενίσχυση της φωτοδραστηριότητας των ενισχυμένων καταλυτών από την άποψη της απολύμανσης των υδατικών δειγμάτων. Γενικά διαπιστώνεται ότι η εναπόθεση μικρής ποσότητας μετάλλου στην επιφάνεια του TiO_2 οδηγεί σε αύξηση της απόκρισης του TiO_2 στο ορατό. Η αύξηση εξαρτάται από το είδος του μετάλλου.



Εικόνα 8: Η απορρόφηση στο UV-Vis του P25 και α) TiO_2 εμπλουτισμένο με Fe- (0.04 έως 2% κ.β.), β) TiO_2 εμπλουτισμένο με Al- (0.04 έως 2% κ.β.), γ) TiO_2 εμπλουτισμένο με Cr- (0.04 έως 2% κ.β.).

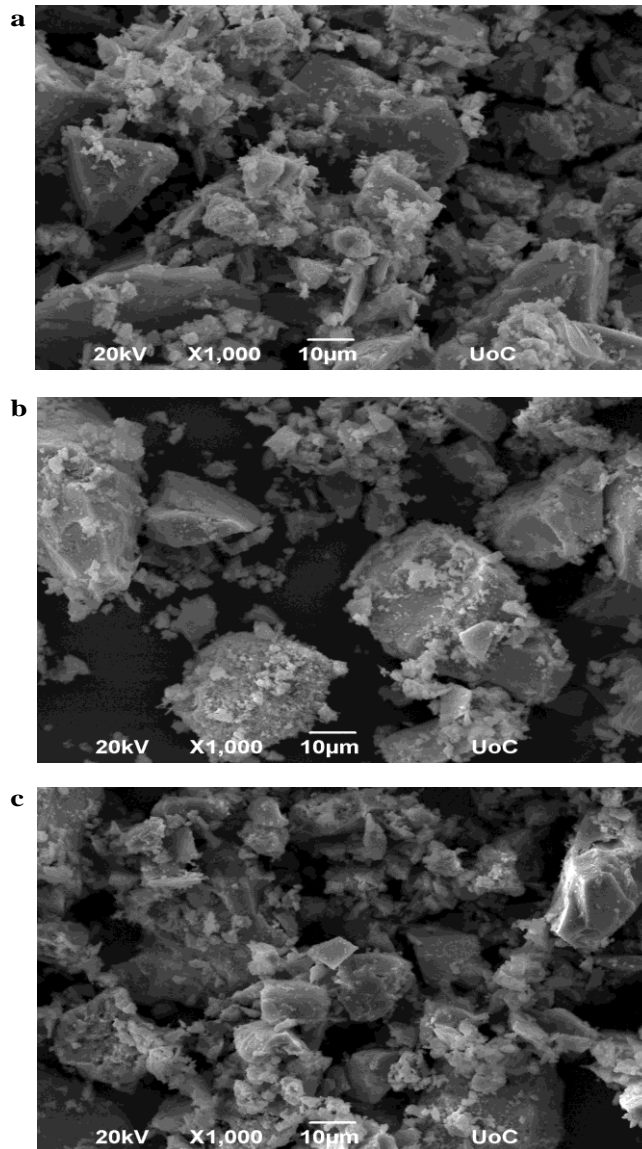


Εικόνα 9: Φάσμα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης για τον Ag.

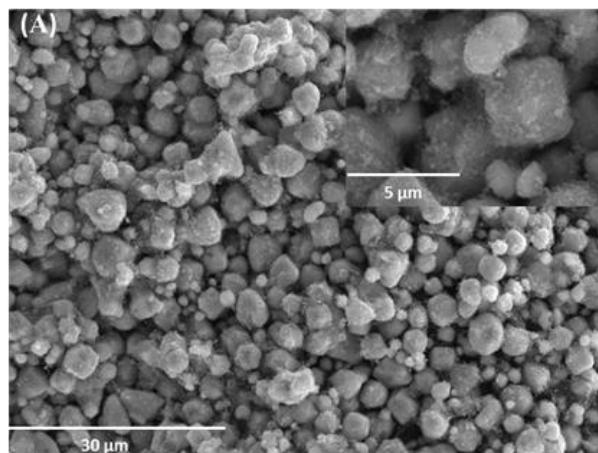
Πίνακας 2: Επίδραση του επιπέδου ντοπαρίσματος με τα μέταλλα Fe-, Al- και Cr-, καθώς και με Ag_3PO_4 στο ενεργειακό χάσμα των καταλυτών που συνθέτονται.

Dopant concentration (molar ratio)	Fe- doped TiO_2 Indirect band gap (eV)	Al- doped TiO_2 Indirect band gap (eV)	Cr- doped TiO_2 Indirect band gap (eV)	Ag_3PO_4 -doped TiO_2 Indirect band gap (eV)
0.04	3.1	3	$3.04 - 1.76^a - 1.33^b$	
0.3	$2.9 - 2.4^a$	2.98	$2.82 - 1.72^a - 1.29^b$	
2	$2.3 - 2^a - 0.98^b$	2.97	$2.16 - 1.64^a - 1.2^b$	
75:25				2.36

Τα μορφολογικά και τα χαρακτηριστικά υφής των κατιόντων των εμπλουτισμένων φωτοκαταλυτών φαίνονται στις εικόνες 10 και 11, όπου απεικονίζονται οι αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM. Η τροποποίηση της τιτάνιας δεν μετέβαλλε ουσιαστικά τη μορφολογία της. Η διάμετρος των σφαιρικών σωματιδίων είναι εντός της περιοχής 0.1 – 40 μm , παρουσιάζοντας ένα βαθμό συσσωμάτωσης, ενώ σε άλλες περιπτώσεις συντιθέμενα νανοσωματίδια με κατιόντα, είναι ιδιαίτερα συσσωματωμένα, το οποίο μπορεί να οδηγήσει στην μείωση της επιφάνειας με την παραγωγή κλειστών πόρων.



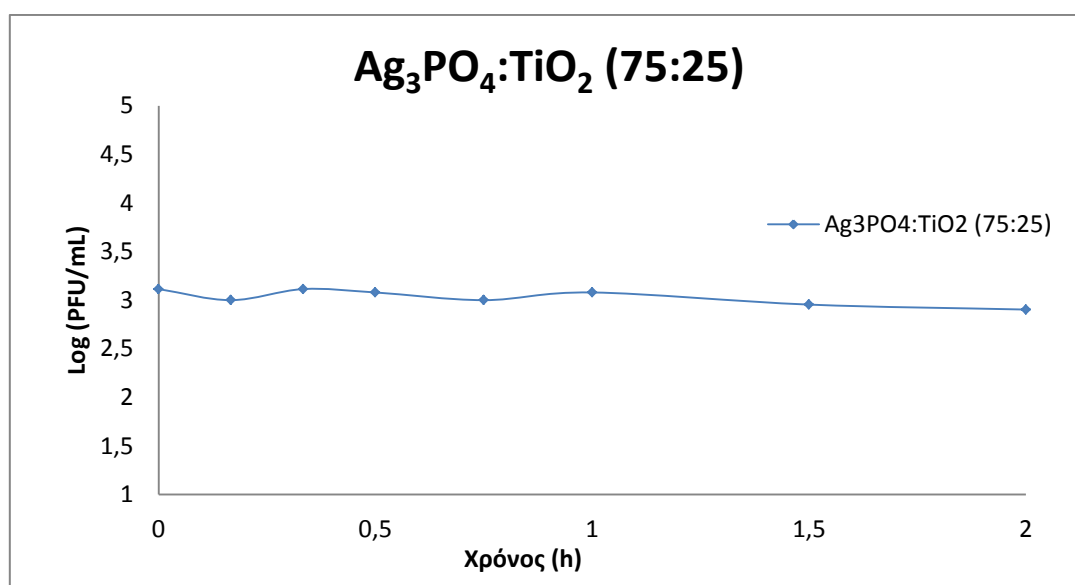
Εικόνα 10: Εικόνες SEM για τα α) TiO_2 εμπλουτισμένο με Fe- (0.04% κ.β.), β) TiO_2 εμπλουτισμένο με Al- (0.04% κ.β.), γ) TiO_2 εμπλουτισμένο με Cr- (0.04% κ.β.).



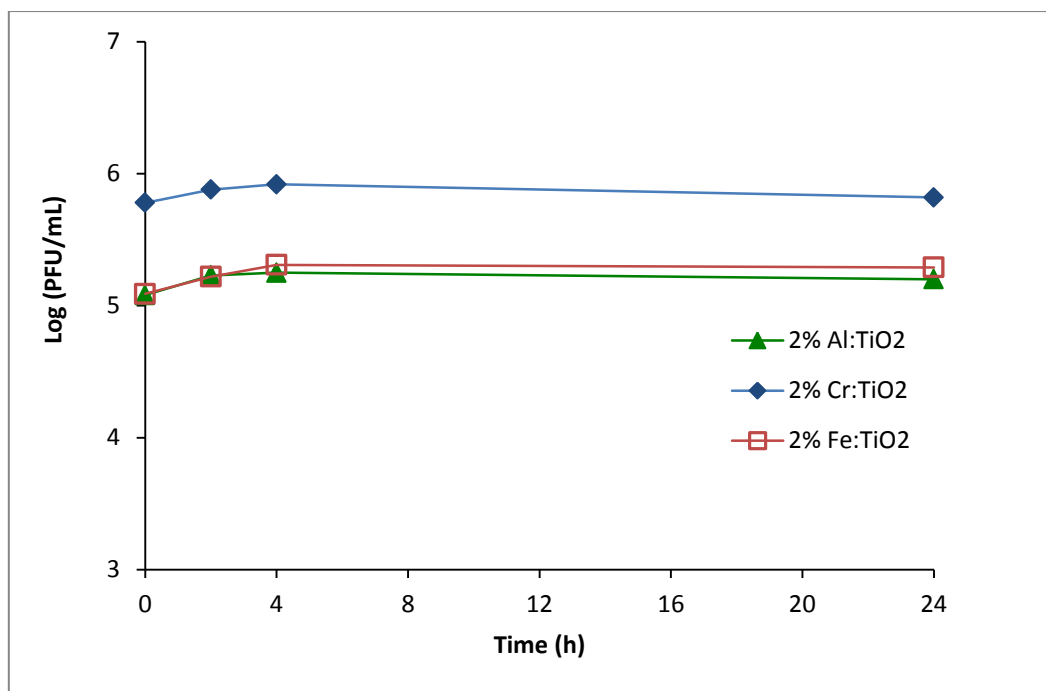
Εικόνα 11: Εικόνα SEM του φωτοκαταλύτη $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ti}$ (75:25).

6.5.2 Έλεγχος τοξικότητας των καταλυτών

Προκειμένου να εξεταστεί το ενδεχόμενο τοξικότητας του φωσφορικού άργγρου, του σιδήρου, του χρωμίου και του αργιλίου, που περιέχονται στους χρησιμοποιούμενους καταλύτες, έλαβαν χώρα πειράματα απουσία ακτινοβολίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η συγκέντρωση όλων των καταλυτών στο δείγμα ήταν 50 mg/L και η αρχική συγκέντρωση του ιού διέφερε ελάχιστα. Η διάρκεια του πειράματος με καταλύτη τον φωσφορικό άργγρο ήταν 2 h (εικόνα 12), ενώ τα πειράματα με τους υπόλοιπους καταλύτες διήρκησαν 24 h (εικόνα 13). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η πυκνότητα του ιού έμεινε σχεδόν σταθερή κατά τη χρονική περίοδο που διήρκησαν τα πειράματα. Έτσι εξάγουμε το συμπέρασμα ότι οι ενισχυμένοι καταλύτες δεν ήταν τοξικοί έναντι του φάγου MS2.



Εικόνα 12: Αδρανοποίηση του MS2 υπό την προσθήκη του καταλύτη $\text{Ag}_3\text{PO}_4:\text{TiO}_2$, απουσία ακτινοβολίας. Αρχική συγκέντρωση ιού 10^3 PFU/mL. Συγκέντρωση καταλύτη 50 mg/L.



Εικόνα 13: Αδρανοποίηση του MS2 υπό την προσθήκη των καταλυτών εμπλουτισμένων με Fe-, Cr-, Al-, απουσία ακτινοβολίας. Συγκέντρωση καταλυτών 50 mg/L.

6.5.3 Αδρανοποίηση του βακτηριοφάγου MS2 μέσω φωτοκατάλυσης

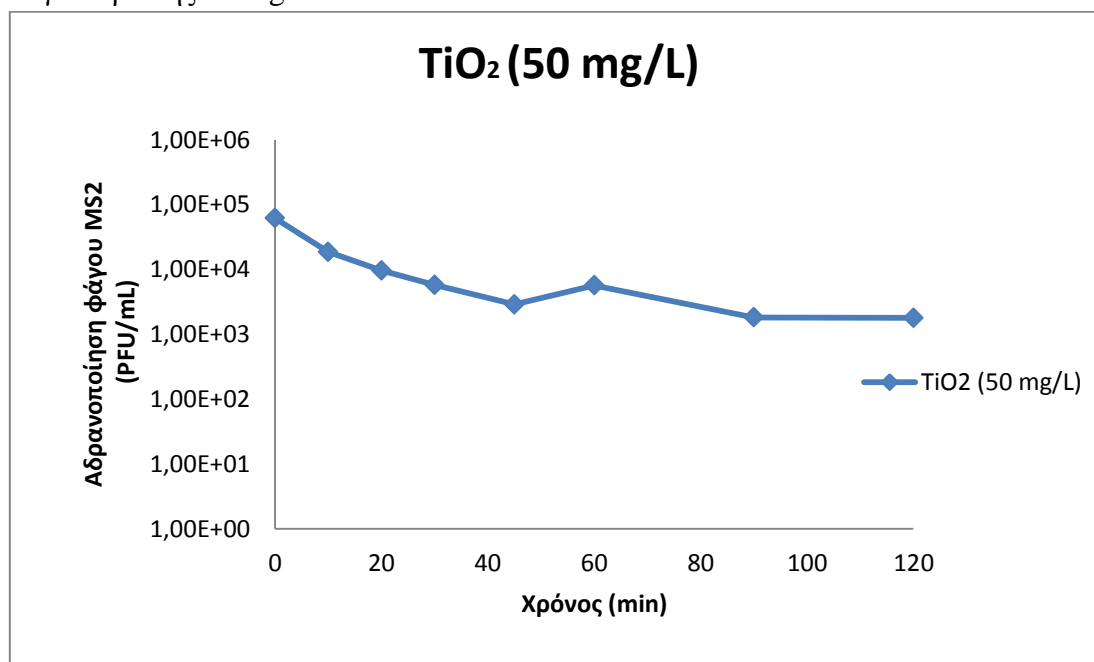
Εξετάστηκαν παρασκευασμένοι καταλύτες με προσμίξεις όσον αφορά τις δυνατότητές τους για την εξάλειψη του φάγου MS2 σε δείγματα υγρών αποβλήτων. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έγινε χρήση εκτός του εμπορικού καταλύτη P25 που περιέχει TiO₂ και καταλυτών TiO₂ ενισχυμένων με Fe, Cr, Al και Ag₃PO₄ διάφορων περιεκτικοτήτων, προκειμένου να συγκριθεί η αποτελεσματικότητά τους. Η συγκέντρωση του χρησιμοποιούμενου κάθε φορά καταλύτη είχε εύρος 20 – 50 mg/L και οι περιεκτικότητες μετάλλου των καταλυτών που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν ήταν η χαμηλή, η μέση και η μέγιστη, δηλαδή κυμαίνονταν από 0,04% έως 2%. Αυτά τα πειράματα έγιναν με σκοπό να ελέγξουμε την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων του καταλύτη στην αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας και να επιλέξουμε αυτή που δίνει καλύτερα αποτελέσματα.

Οι ενισχυμένοι με μέταλλα καταλύτες αποδείχθηκαν πιο αποτελεσματικοί στην αδρανοποίηση του φάγου σε σχέση με τον εμπορικό καταλύτη (P25). Όπως έχουν δείξει και προγενέστερες μελέτες, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO₂ μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με το ντοπάρισμα (ευγενών) μετάλλων όπως Pt, Au, Ag, κλπ, το οποίο εξηγείται από την δράση του (ευγενούς) μετάλλου ως φωτοπαραγωγικός αποδέκτης ηλεκτρονίων, παρ' όλο που ο P25 θεωρείται πολύ φωτοενεργός χάρη στην αργή επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής και στη μεγάλη επιφάνειά του (Suri et al., 2012). Η διαπίστωση αυτή μπορεί να αποδοθεί σε ειδικές ιδιότητες του Fe και του Cr, τα οποία, σαν μέταλλα μετάβασης, μπορούν να δρουν ως θέση ανασυνδυασμού των

φωτο - επαγόμενων φορέων φορτίου, μειώνοντας έτσι την κβαντική απόδοση και το δυναμικό απολύμανσης τους (Venieri et al., 2014). Η ενισχυμένη αποτελεσματικότητα των εμπλουτισμένων καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν σε όλα αυτά τα πειράματα ίσως ερμηνεύεται από πιθανή δράση των ενισχυτών πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 ως παγίδα ηλεκτρονίων, προωθώντας έτσι τη μεταφορά φορτίων στη διεπιφάνεια και καθυστερώντας την επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής (Lu et al, 2003).

Υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες σε όλες τις περιπτώσεις οι προσμίξεις που προστέθηκαν στη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 οδήγησαν σε βελτιωμένη μείωση του πληθυσμού του φάγου σε σύγκριση με την αντίστοιχη που επιτεύχθηκε με καθαρό οξείδιο του τιτανίου. Το τελευταίο είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του πληθυσμού του φάγου περίπου 90% σε 120 min της προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ η συντριπτική πλειοψηφία των νανοσωματιδίων εμπλουτισμένων με μέταλλα οδήγησε σε πάνω από 99% απενεργοποίηση του βακτηριοφάγου που εξετάζαμε κατά την ίδια χρονική περίοδο.

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα, όπου φαίνεται η αδρανοποίηση του φάγου με τον εμπορικό καταλύτη P25. Πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα με το TiO_2 συγκέντρωσης 50 mg/L.

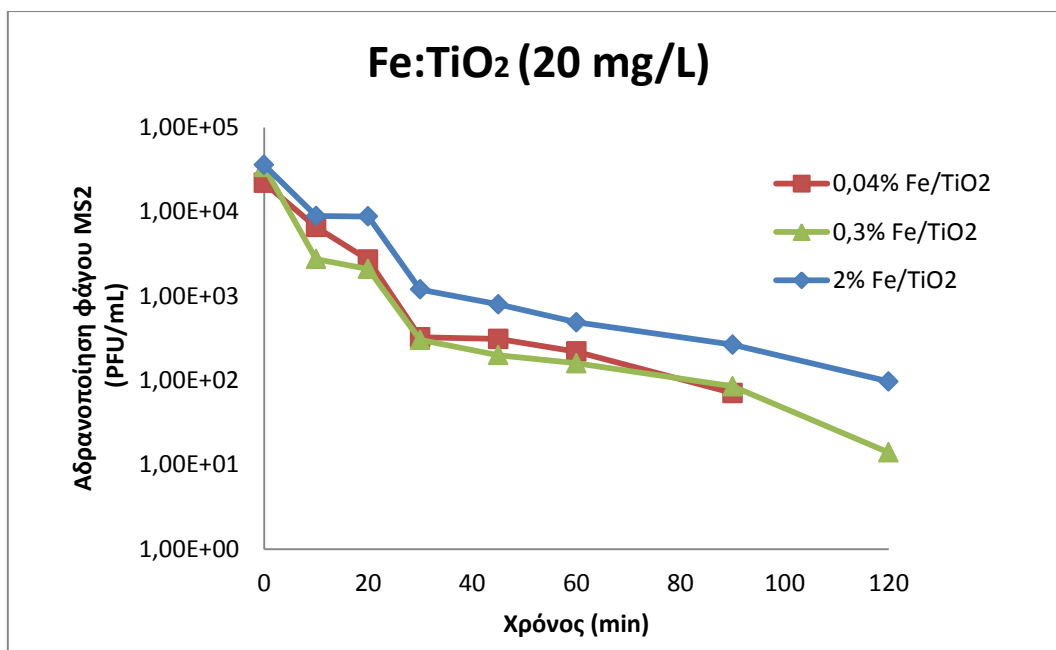


Εικόνα 14: Αδρανοποίηση του φάγου υπό την επίδραση φωτοκατάλυσης με τον εμπορικό καταλύτη P25. Συγκέντρωση καταλύτη: 50 mg/L.

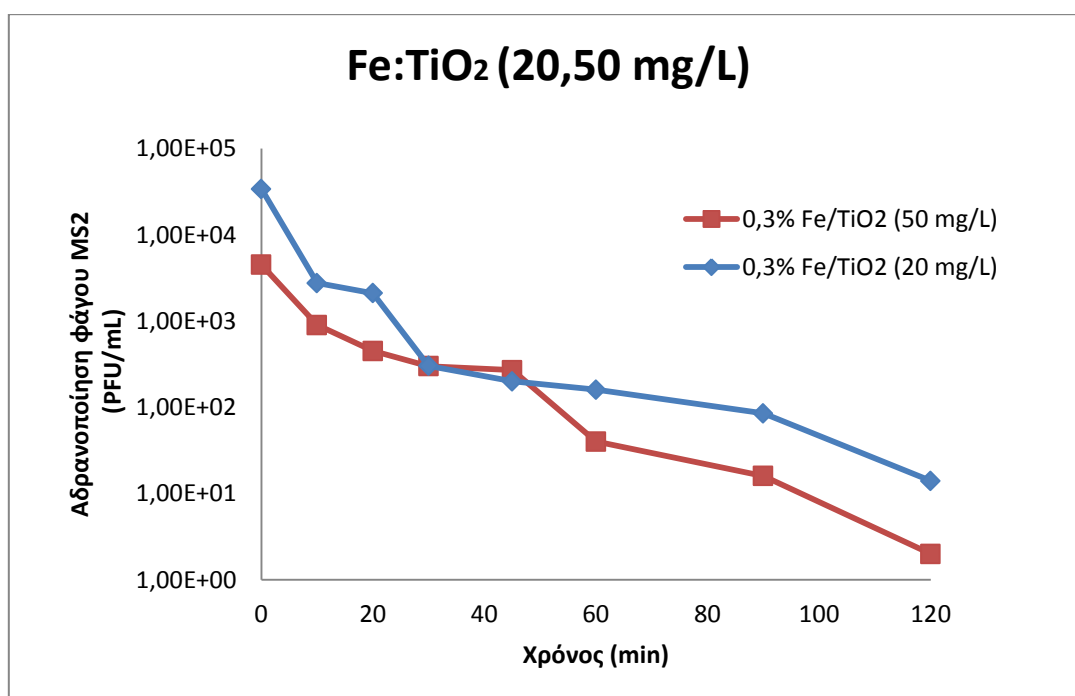
Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη από ένα σημείο και μετά οδηγεί σε μειωμένη διείσδυση του φωτός μέσα στο αιώρημα, περιορίζοντας την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας (Suri et al., 2012), με το οποίο συμφωνούν και τα περισσότερα πειραματικά αποτελέσματα. Το γενικό αποτέλεσμα ήταν ότι η

αύξηση της συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου κάθε φορά καταλύτη οδήγησε σε μείωση της αδρανοποίησης του βακτηριοφάγου MS2, σε αντίθεση με τον καταλύτη $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$, όπου η αύξηση της συγκέντρωσής του συνεπαγόταν αύξηση του ρυθμού αδρανοποίησης. Αυτή η διαπίστωση συμφωνεί με βιβλιογραφικά δεδομένα, καθώς η καταγραφή συγκεντρώσεων καταλύτη κοντά στα 100 mg/L θεωρείται ως βέλτιστη σε πλήθος εργασιών (Malato et al., 2009; Vijay et al., 2013; Rizzo et al., 2014).

Μεταβλητά βιοκτόνα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν, ανάλογα με τα συστατικά του καταλύτη και την συγκέντρωσή του σε κάθε περίπτωση. Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 20 mg/L και περιεκτικότητα μετάλλου 0.04%, 0.3% και 2% και ένα πείραμα με τη μεσαία περιεκτικότητα (0.3%) και με συγκέντρωση καταλύτη 50 mg/L. Ο ίδιος αριθμός πειραμάτων, με τις ίδιες περιεκτικότητες και συγκεντρώσεις πραγματοποιήθηκε για τους καταλύτες Fe/TiO_2 , Al/TiO_2 και Cr/TiO_2 . Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του εμπλουτισμένου με σίδηρο καταλύτη συγκέντρωσης 20 mg/L, συγκρίνοντας τις περιεκτικότητες παρατηρείται ότι μια αύξηση της περιεκτικότητας σε μέταλλο πέρα του 0.3% κ.β. δεν παρουσίασε καμία σημαντική ενίσχυση της διαδικασίας. Οι καταλύτες 0.04% και 0.3% οδήγησαν σε μείωση 98.5% και 99.1% του φάγου αντίστοιχα μέσα σε 30 min από την επεξεργασία. Αυξανόμενη κι άλλο της περιεκτικότητας του καταλύτη σε σίδηρο (2% κ.β.) επιτυγχάνεται μικρότερη μείωση στα 30 min, αυτή της τάξης του 96.7% και η απολυμαντική αποτελεσματικότητα του μειώνεται. Αυτό γίνεται εμφανές στην εικόνα 15. Όσον αφορά τη συγκέντρωση του καταλύτη, παρατηρείται ότι η απόδοση της διεργασίας αυξάνει με τη μείωση της συγκέντρωσης του καταλύτη στο δείγμα, δηλαδή συγκέντρωση καταλύτη 20 mg/L οδήγησε σε καλύτερο ρυθμό αδρανοποίησης του φάγου. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 16. Από τα διαγράμματα των πειραμάτων για τον καταλύτη Fe/TiO_2 που έλαβαν χώρα προκύπτει ότι ο PC-234 (0.3% κ.β. Fe/TiO_2) επιδεικνύει καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με τους υπόλοιπους, καθώς σε 30 min μέσα επέρχεται θανάτωση 99.1% του αρχικού πληθυσμού του φάγου.

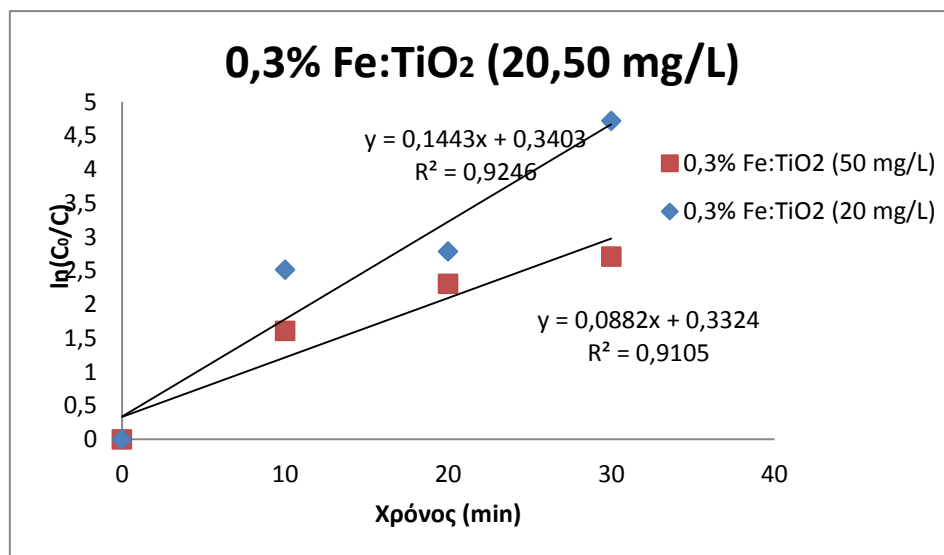


Εικόνα 15: Αδρανοποίηση του φάγου MS2 υπό την επίδραση φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO₂ ενισχυμένο με Fe με διαφορετικές περιεκτικότητες. Περιεκτικότητα σε μέταλλο: 0.04% κ.β., 0.3% κ.β., 2% κ.β.. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L.

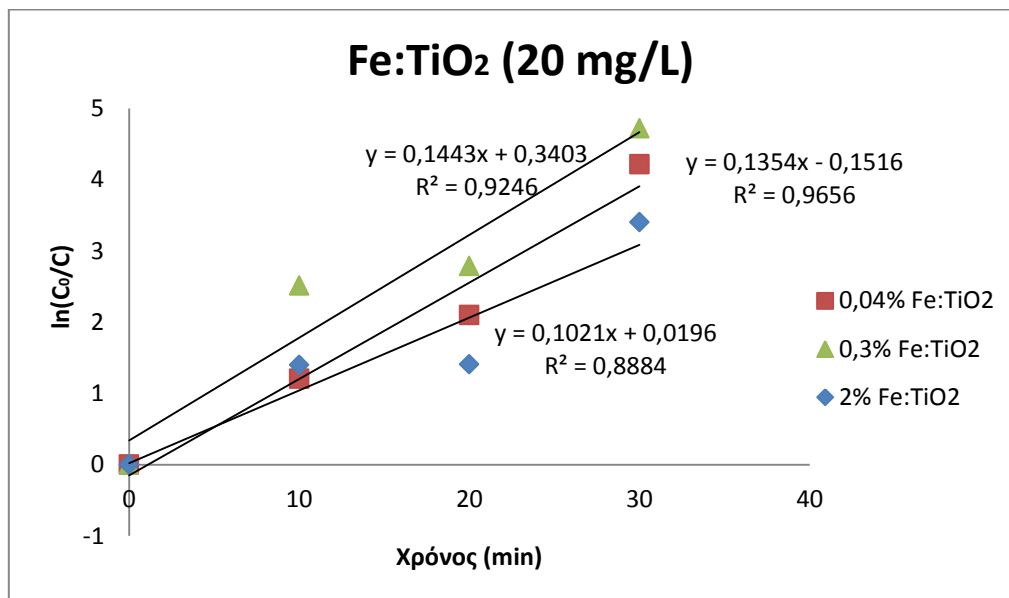


Εικόνα 16: Αδρανοποίηση του φάγου MS2 υπό την επίδραση φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO₂ ενισχυμένο με Fe σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L και 50 mg/L. Περιεκτικότητα σε μέταλλο: 0.3% κ.β..

Ο ρυθμός απολύμανσης μπορεί να ακολουθήσει ικανοποιητικά μια ψευδοπρώτης τάξης κινητική, όπως φαίνεται στην Εικόνα 17 και 18. Οι σταθερές του ρυθμού της κινητικής που υπολογίστηκαν για τον καταλύτη Fe/TiO₂ συγκέντρωσης 20 mg/L ήταν: 0.1354 ($r^2=0.9656$), 0.1443 ($r^2=0.9246$) και 0.1021 min⁻¹ ($r^2=0.8884$) για χαμηλή, μέση και υψηλή περιεκτικότητα αντίστοιχα, ενώ για συγκέντρωση καταλύτη 50 mg/L ήταν: 0.0882 ($r^2=0.9105$).

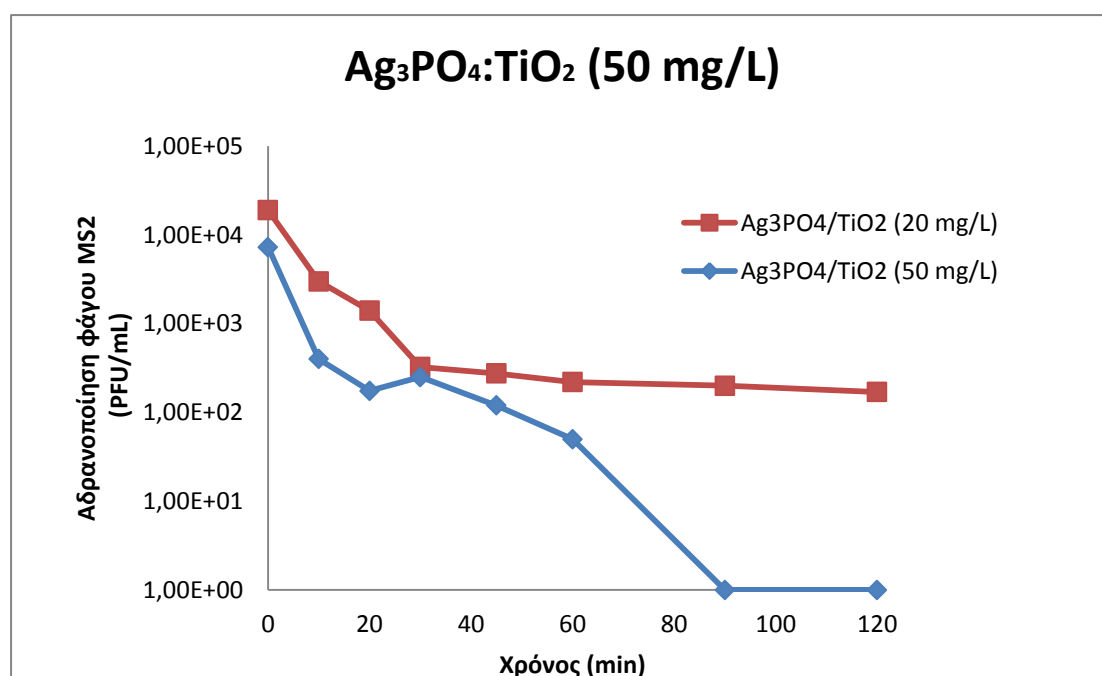


Εικόνα 17: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη PC-234 (0.3% κ.β. Fe/TiO₂) στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L και 50 mg/L. Περιεκτικότητα του καταλύτη σε μέταλλο (Fe): 0.3% κ.β..



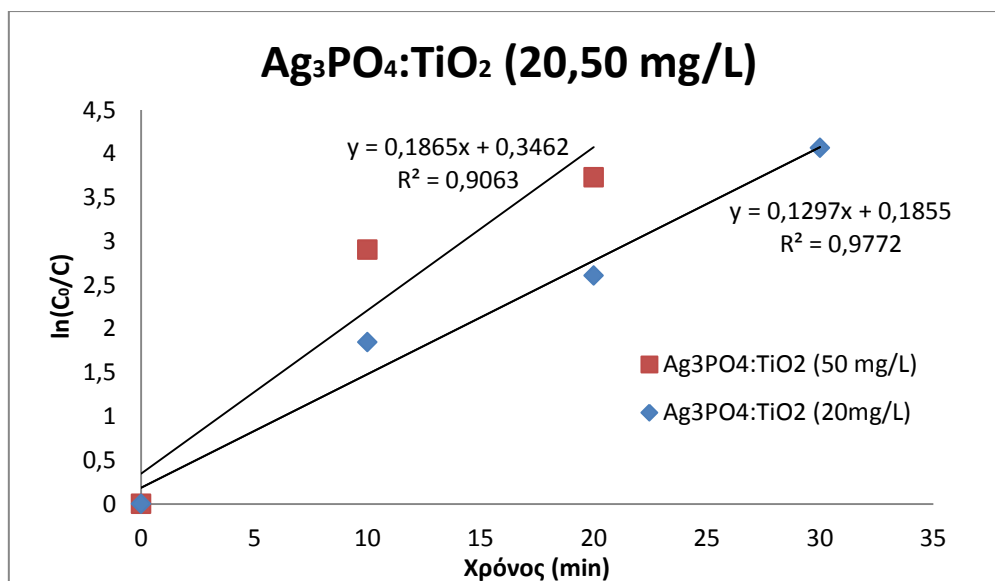
Εικόνα 18: Επίδραση των περιεκτικοτήτων του καταλύτη σε σίδηρο στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης έναντι του φάγου MS2. Περιεκτικότητες σε μέταλλο: 0.04% κ.β., 0.3% κ.β., 2% κ.β.. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L.

Εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ στον πληθυσμό του φάγου MS2. Παρατηρώντας την εικόνα 19 που παρατίθεται παρακάτω είναι εμφανές ότι αυξανόμενη της συγκέντρωσης του καταλύτη, έχουμε μικρότερα ποσοστά επιβίωσης του ιού και συνεπώς βελτίωση της απολυμαντικής αποτελεσματικότητας του καταλύτη. Η συγκέντρωση των 50 mg/L επέφερε 100% μείωση του αρχικού πληθυσμού του φάγου σε χρονική διάρκεια 2 h, ενώ η συγκέντρωση των 20 mg/L στο ίδιο χρονικό διάστημα επεξεργασίας κατάφερε να αδρανοποιήσει τον ιό σε ποσοστό 99%. Παρατηρώντας και τις τιμές των σταθερών αδρανοποίησης k βλέπουμε ότι ο καταλύτης σε μεγαλύτερη συγκέντρωση επιδεικνύει καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με τον χαμηλότερης συγκέντρωσης καταλύτη, καθώς ο πρώτος χρειάστηκε 20 min για επιτύχει έναν καλό ρυθμό αδρανοποίησης, ενώ ένας αντίστοιχα καλός ρυθμός με τον πρώτο επιτεύχθηκε σε διάρκεια επεξεργασίας 30 min.



Εικόνα 19: Αδρανοποίηση του φάγου MS2 υπό την επίδραση φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO_2 ενισχυμένο με Ag_3PO_4 . Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L και 50 mg/L. Περιεκτικότητα σε μέταλλο: 0.3% κ.β..

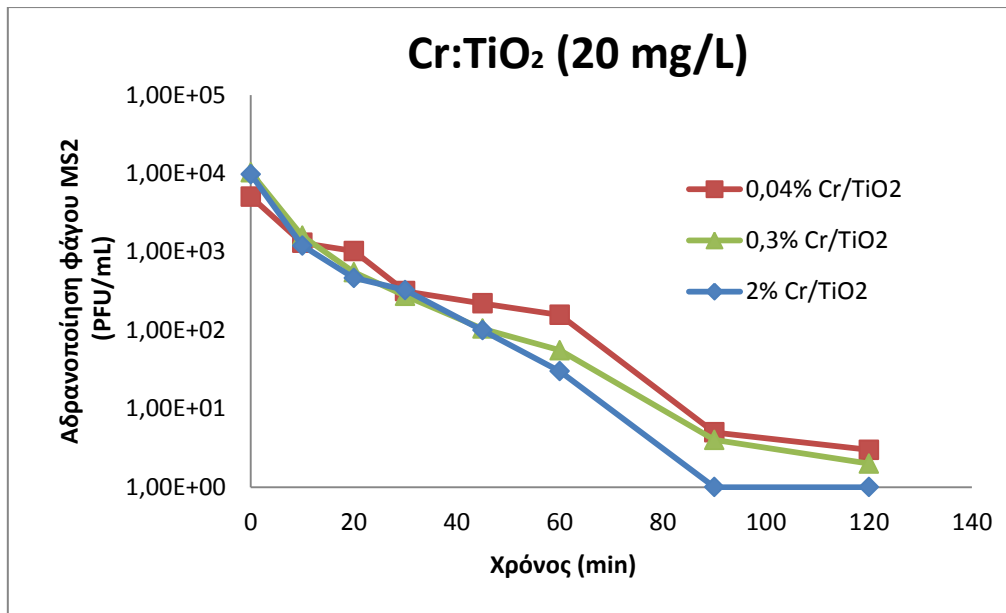
Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 20, ο ρυθμός απολύμανσης μπορεί να ακολουθήσει ικανοποιητικά μια ψευδοπρώτης τάξης κινητική. Οι σταθερές του ρυθμού της κινητικής που υπολογίστηκαν για τον καταλύτη $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ με συγκέντρωση 20 mg/L ήταν: 0.1297 ($r^2=0.9772$), ενώ για συγκέντρωση καταλύτη 50 mg/L ήταν: 0.1865 ($r^2=0.9063$).



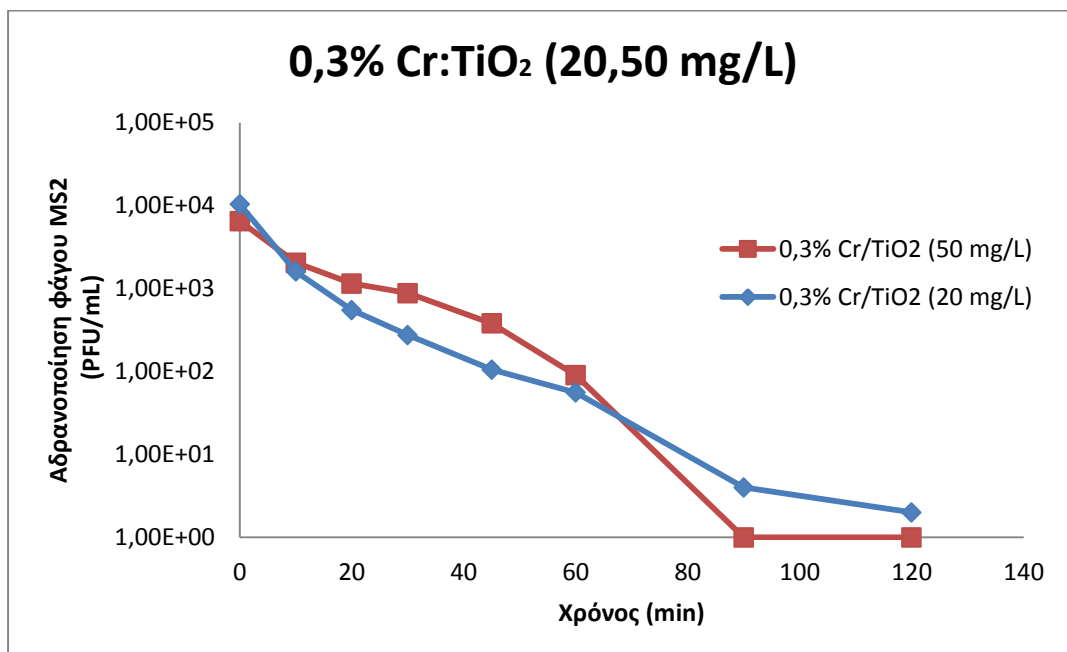
Εικόνα 20: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη Ag₃PO₄/TiO₂ στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L και 50 mg/L.

Έλαβαν χώρα κάποια πειράματα, κατά τα οποία ο καταλύτης εμπλουτίστηκε με χρώμιο. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του ενισχυμένου με Cr καταλύτη, συγκέντρωσης 20 mg/L, παρατηρείται ότι αυξανόμενης της περιεκτικότητας του καταλύτη σε μέταλλο (Cr), παρουσιάστηκε σημαντική ενίσχυση της διαδικασίας και υπήρχε βελτίωση της απολυμαντικής αποτελεσματικότητάς του. Η μέγιστη περιεκτικότητα σε μέταλλο, 2% κ.β., οδήγησε σε 95% μείωση του αρχικού πληθυσμού του φάγου στη διάρκεια των 20 min, ενώ στα 90 min και μέχρι το τέλος της επεξεργασίας επήλθε ολοκληρωτική καταστροφή του φάγου. Αυτό φαίνεται και στην εικόνα 21. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι ο καταλύτης PC-256 (2% κ.β. Cr/TiO₂) εμφανίζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με τους καταλύτες με περιεκτικότητες χρωμίου 0.04% και 0.3% κ.β., καθώς ο φάγος αδρανοποιήθηκε σε ικανοποιητικό ποσοστό μέσα σε 20 min.

Στην περίπτωση των εμπλουτισμένων με Cr καταλυτών μια αύξηση πέραν του 20 mg/L δεν βελτίωσε τη συνολική διαδικασία. Παρατηρώντας την εικόνα 22 προκύπτει το συμπέρασμα ότι η χαμηλότερη συγκέντρωση των 20 mg/L φαίνεται να δρα πιο άμεσα και πιο αποτελεσματικά αδρανοποιώντας τον πληθυσμό του φάγου σε ποσοστό 95% σε 20 min. Σε αντίθεση χρειάστηκε περαιτέρω επεξεργασία, 45 min, έτσι ώστε η υψηλότερη συγκέντρωση να επιφέρει ικανοποιητική μείωση του πληθυσμού του φάγου. Βάσει της σταθεράς αδρανοποίησης k καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης 2% κ.β. Cr/TiO₂ εμφανίζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με τις διαφορετικές περιεκτικότητες και συγκεντρώσεις του εμπλουτισμένου με Cr καταλύτη.

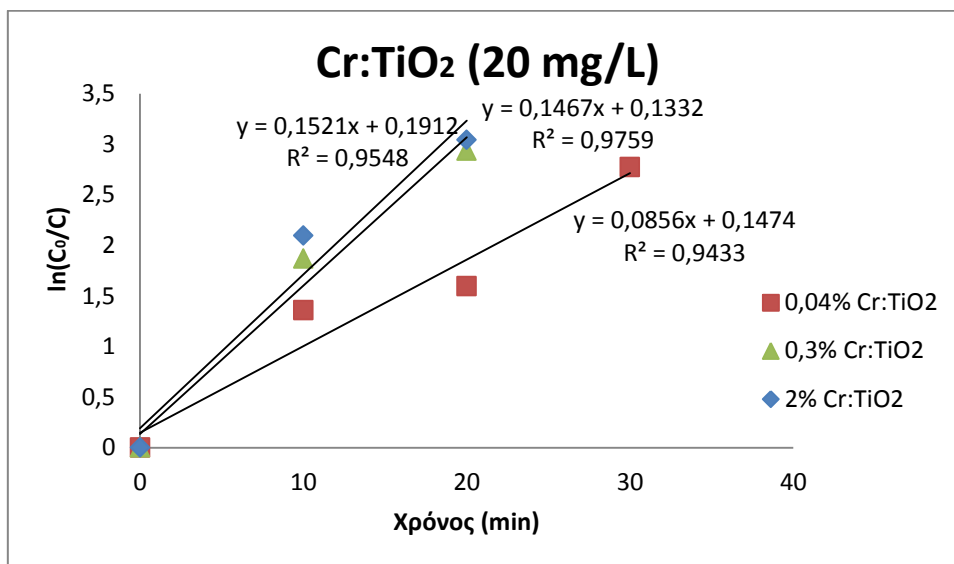


Εικόνα 21: Αδρανοποίηση του φάγου MS2 υπό την επίδραση φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO₂ ενισχυμένο με χρώμιο διαφορετικών περιεκτικοτήτων. Περιεκτικότητα σε μέταλλο: 0.04% κ.β., 0.3% κ.β., 2% κ.β.. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L.

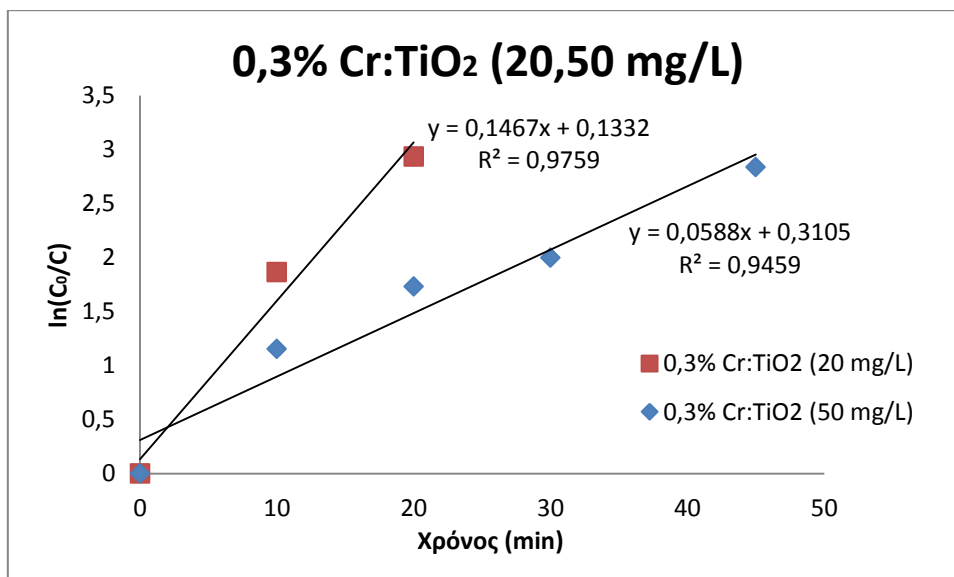


Εικόνα 22: Αδρανοποίηση του φάγου MS2 υπό την επίδραση φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO₂ ενισχυμένο με Cr σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L και 50 mg/L. Περιεκτικότητα σε μέταλλο: 0.3% κ.β.

Ο ρυθμός απολύμανσης μπορεί να ακολουθήσει ικανοποιητικά μια ψευδοπρώτης τάξης κινητική, όπως φαίνεται στην Εικόνα 23 και 24. Οι σταθερές του ρυθμού της κινητικής που υπολογίστηκαν για τον καταλύτη Fe/TiO₂ συγκέντρωσης 20 mg/L ήταν: 0.0856 ($r^2=0.9433$), 0.1467 ($r^2=0.9759$) και 0.1521 min⁻¹ ($r^2=0.9548$) για χαμηλή, μέση και υψηλή περιεκτικότητα αντίστοιχα, ενώ για συγκέντρωση καταλύτη 50 mg/L ήταν: 0.0588 ($r^2=0.9459$).

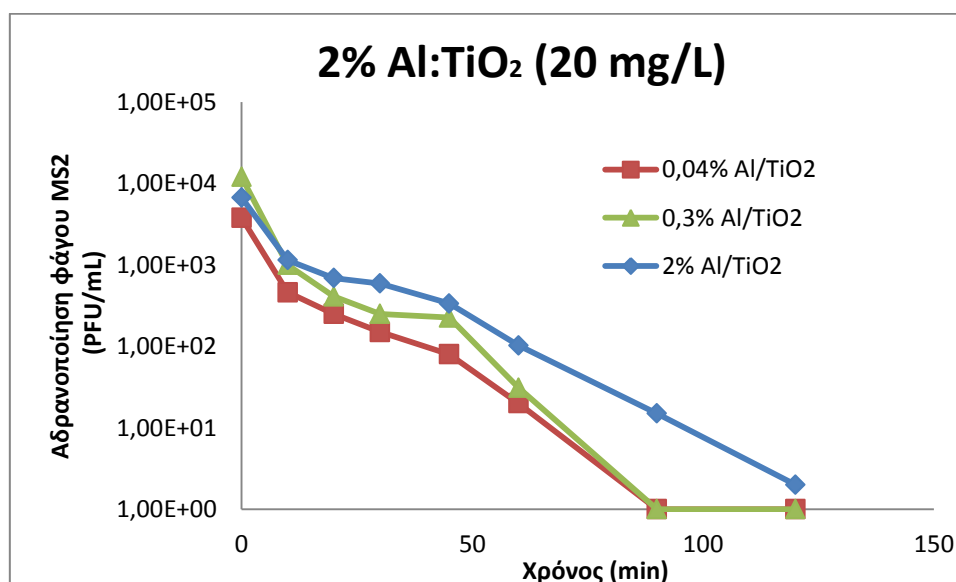


Εικόνα 23: Επίδραση των περιεκτικοτήτων του καταλύτη σε χρώμιο στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης έναντι του φάγου MS2. Περιεκτικότητες σε μέταλλο: 0.04% κ.β., 0.3% κ.β., 2% κ.β.. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L.

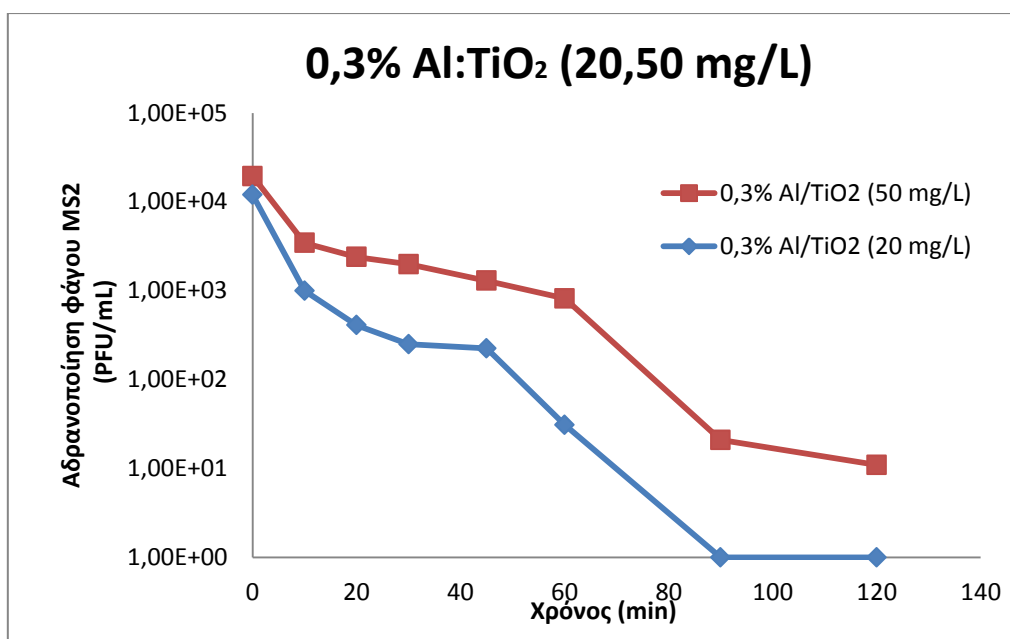


Εικόνα 24: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη 0.3% κ.β. Cr/TiO₂ στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L και 50 mg/L. Περιεκτικότητα του καταλύτη σε μέταλλο (Cr): 0.3% κ.β.

Σε μια νέα σειρά πειραμάτων που έγιναν εμπλουτίζοντας τον καταλύτη με Al, εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη και της περιεκτικότητάς του σε μέταλλο και τα αποτελέσματα φαίνονται στις εικόνες 25 και 26. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των περιεκτικότητων σε μέταλλο του ενισχυμένου με Al καταλύτη, παρατηρείται ότι μια αύξηση πάνω από 0.3% κ.β. δεν επιφέρει βελτίωση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Και οι δύο καταλύτες με περιεκτικότητα 0.04% και 0.3% κ.β. οδήγησαν σε ικανοποιητικό βαθμό αδρανοποίησης του φάγου MS2, ποσοστό της τάξης του 96.1% και 96.6% αντίστοιχα. Για το τελευταίο ποσοστό όμως χρειάστηκε μικρότερος χρόνος επαφής, αυτός των 20 min, παρόλο που και οι δύο καταλύτες σε διάρκεια 90 min είχαν καταφέρει να αδρανοποιήσουν πλήρως το φάγο. Αντίθετα εμπλουτίζοντας τον καταλύτη με τη μέγιστη συγκέντρωση αργιλίου (2% κ.β.) παρατηρείται μείωση της απολυμαντικής ικανότητας του καταλύτη, καθώς ικανοποιητική μείωση του φάγου σε ποσοστό 98% του αρχικού πληθυσμού επήλθε σε χρόνο επαφής 60 min. Αναφορικά με τη συγκέντρωση του καταλύτη Al/TiO₂, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού αδρανοποίησης μειωμένης της συγκέντρωσης του. Εντούτοις για να είναι δυνατή η πιο ολοκληρωμένη σύγκριση της απόδοσης των δύο συγκεντρώσεων παρατίθεται το συγκριτικό διάγραμμα της εικόνας 26. Από το διάγραμμα αυτό γίνεται εμφανές ότι η χαμηλότερη συγκέντρωση καταλύτη (20 mg/L) έχει πιο άμεση και πιο αποτελεσματική δράση έναντι του ιού σε σχέση με αυτή των 50 mg/L, καθώς με την πρώτη τα ποσοστά μείωσης του ιού είναι μεγαλύτερα σε ίσο χρονικό διάστημα επεξεργασίας. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι ο καταλύτης PC-241 (0.3% κ.β. Al/TiO₂) επιδεικνύει καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες, καθώς ο φάγος αδρανοποιήθηκε σε ικανοποιητικό ποσοστό μέσα σε 20 min επεξεργασίας.

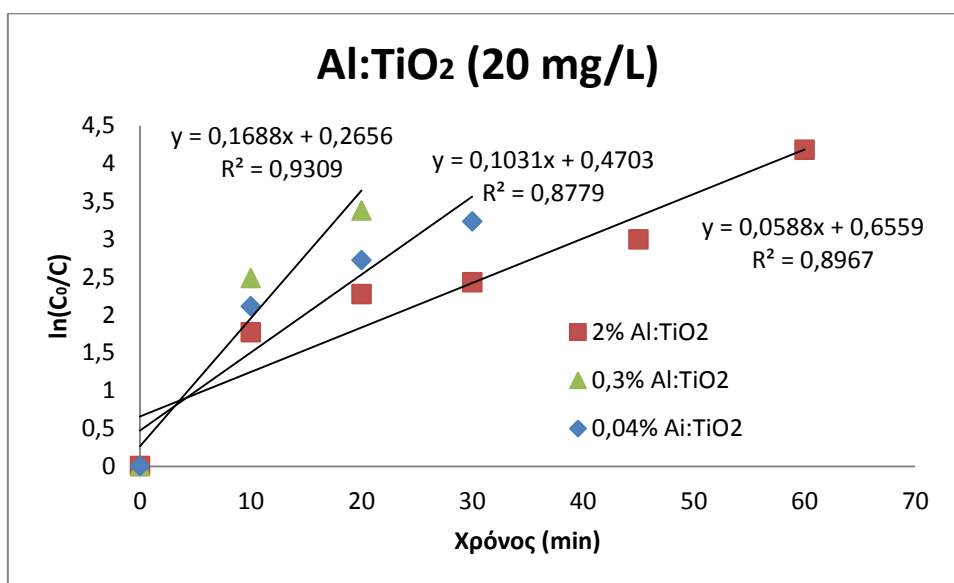


Εικόνα 25: Αδρανοποίηση του φάγου MS2 υπό την επίδραση φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO₂ ενισχυμένο με αργίλιο με διαφορετικές περιεκτικότητες. Περιεκτικότητα σε μέταλλο: 0.04% κ.β., 0.3% κ.β., 2% κ.β.. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L.

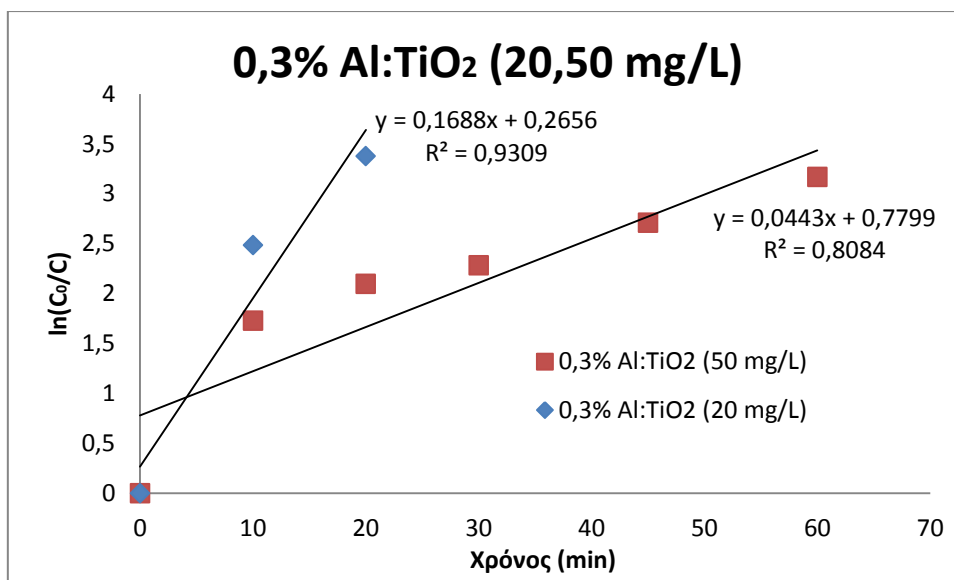


Εικόνα 26: Αδρανοποίηση του φάγου MS2 υπό την επίδραση φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO₂ ενισχυμένο με Fe σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L και 50 mg/L. Περιεκτικότητα σε μέταλλο: 0.3% κ.β..

Ο ρυθμός απολύμανσης μπορεί να ακολουθήσει ικανοποιητικά μια ψευδοπρώτης τάξης κινητική, όπως φαίνεται στις εικόνες 27 και 28. Οι σταθερές του ρυθμού της κινητικής που υπολογίστηκαν για τον καταλύτη Al/TiO₂ συγκέντρωσης 20 mg/L ήταν: 0.1031 ($r^2=0.8779$), 0.1688 ($r^2=0.9309$) και 0.0588 min⁻¹ ($r^2=0.8967$) για χαμηλή, μέση και υψηλή περιεκτικότητα αντίστοιχα, ενώ για συγκέντρωση καταλύτη 50 mg/L ήταν: 0.0443 ($r^2=0.8084$).



Εικόνα 27: Επίδραση των περιεκτικοτήτων του καταλύτη σε αργίλιο στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης έναντι του φάγου MS2. Περιεκτικότητες σε μέταλλο: 0.04% κ.β., 0.3% κ.β., 2% κ.β.. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L.



Εικόνα 28: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη 0.3% κ.β. Al/TiO₂ στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης. Συγκέντρωση καταλύτη: 20 mg/L και 50 mg/L. Περιεκτικότητα του καταλύτη σε μέταλλο (Al): 0.3% κ.β.

6.5.4 Μέγεθος $I \cdot t$

Σε μεθόδους απολύμανσης με υπεριώδες φως η μικροβιακή αδρανοποίηση είναι ανάλογη με τη δόση UV, η οποία εκφράζεται ως: $UV \text{ δόση} = I \cdot t$, όπου I είναι η δόση ακτινοβολίας σε W/cm^2 και t είναι ο χρόνος έκθεσης του ιού μέχρι την αδρανοποίησή του κατά 99%.

Η λάμπα που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φωτοκατάλυσης είχε ισχύ 150 Watt και το δοχείο ζέσεως είχε διάμετρο 9 cm. Έτσι, το εμβαδόν της επιφάνειας είναι ίσο με 63.6 cm^2 και η δόση της ακτινοβολίας ισούται με $I = 150W / 63.6 \text{ cm}^2 \approx 2 \text{ W/cm}^2$

Σε γενικές γραμμές, η αντοχή των μικροοργανισμών στο υπεριώδες φως ακολουθεί το ίδιο μοτίβο όπως η αντίσταση σε χημικά απολυμαντικά, δηλαδή, ιοί δίκλωνου DNA > κολιφάγοι MS2 > βακτηριακά σπόρια > διπλής έλικας RNA εντερικοί ιοί > RNA μονής έλικας εντερικοί ιοί > αγενή βακτήρια.

Πίνακας 3: Τιμές $I \cdot t$ για 99% μείωση πληθυσμού του ιού που υποβλήθηκε σε ηλιακή φωτοκατάλυση παρουσία καταλύτη TiO_2 ενισχυμένο με μέταλλα συγκέντρωσης εύρους 20 – 50 mg/L.

Μέθοδος	Φωτοκαταλύτης	$I \cdot t \text{ (W/cm}^2 \cdot \text{min)}$
Φωτοκατάλυση	$C_0=20\text{mg/L PC-232}$	70.8
	PC-234	70.8
	PC-236	70.8
	$C_0=50\text{mg/L PC-234}$	70.8
	$C_0=20\text{mg/L Ag}_3\text{PO}_4\text{:TiO}_2$	70.8
	$C_0=50\text{mg/L Ag}_3\text{PO}_4\text{:TiO}_2$	47.2
	$C_0=20\text{mg/L PC-252}$	70.8
	PC-254	47.2
	PC-256	47.2
	$C_0=50\text{mg/L PC-254}$	106.2
	$C_0=20\text{mg/L PC-239}$	70.8
	PC-241	47.2
	PC-243	141.5
	$C_0=50\text{mg/L PC-241}$	141.5

Πίνακας 4: Συγκεντρωτικός πίνακας για την αδρανοποίηση του βακτηριοφάγου με τις μεθόδους ηλιακή φωτοκατάλυση και οζόνωση.

Μέθοδος	Χρόνος μείωσης	k (κινητική σταθερά αδρανοποίησης)	R^2 (συντελεστής γραμμικής συσχέτισης)
Ηλιακή Φωτοκατάλυση			
C₀=20mg/L PC-232	30 min	0,1354	0,9656
PC-234	30 min	0,1443	0,9246
PC-236	30 min	0,1021	0,8884
C₀=50mg/L PC-234	30 min	0,0882	0,9105
C₀=20mg/L Ag₃PO₄:TiO₂	30 min	0,1297	0,9772
C₀=50mg/L Ag₃PO₄:TiO₂	20 min	0,1865	0,9063
C₀=20mg/L PC-252	30 min	0,0856	0,9433
PC-254	20 min	0,1467	0,9759
PC-256	20 min	0,1521	0,9548
C₀=50mg/L PC-254	45 min	0,0588	0,9459
C₀=20mg/L PC-239	30 min	0,1031	0,8779
PC-241	20 min	0,1688	0,9309
PC-243	60 min	0,0588	0,8967
C₀=50mg/L PC-241	60 min	0,0443	0,8084
Οζόνωση			
Applied O₃ dose = 8.02 $\frac{mg}{L}$	5 min	0,7589	0,9883
Applied O₃ dose = 8.66 $\frac{mg}{L}$	15 min	0,1496	0,9243

Ο συντελεστής k εκφράζει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου απολύμανσης. Όσο πιο μεγάλος είναι ο συντελεστής k , τόσο αποτελεσματικότερη είναι η μέθοδος απολύμανσης. Αν παρατηρηθεί ο χρόνος μείωσης πληθυσμού (%), του παραπάνω πίνακα, συγκριτικά με τον συντελεστή k , είναι εμφανείς οι διακυμάνσεις του ανάλογα τη μείωση του πληθυσμού του ιού.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στην αδρανοποίηση του βακτηριοφάγου MS2, με διάφορες μεθόδους απολύμανσης, όπως χλωρίωση, χρήση ακτινοβολίας UV-C, φωτοκατάλυση και χρήση όζοντος. Στην φωτοκατάλυση λαμβάνοντας υπόψη όλα τα οφέλη που προκύπτουν από την ενσωμάτωση μετάλλων στην επιφάνεια του TiO_2 , χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες ενισχυμένοι με Fe, Cr, Al και Ag_3PO_4 , με σκοπό τη μελέτη της αδρανοποίησης των ιών σε δείγματα λυμάτων κατά την έκθεσή τους σε προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία. Τα κύρια συμπεράσματα που εξάγονται από αυτήν την εργασία συνοψίζονται παρακάτω:

- Η απολυμαντική δράση του χλωρίου δεν ήταν αποτελεσματική στην αδρανοποίηση του φάγου όπως αναμενόταν, λόγω της υψηλής ανθεκτικότητας των ιών. Αυξανόμενη της συγκέντρωσης παρατηρήθηκαν μεγαλύτερα ποσοστά αδρανοποίησης. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωρίου (50 mg/L) επέφερε τη μεγαλύτερη μείωση σε σχέση με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις.
- Η απολύμανση με τη χρήση ακτινοβολίας UV-C επιφέρει σχεδόν ακαριαία μηδενισμό του πληθυσμού του φάγου, ο οποίος δεν έχει επέλθει με καμία από τις άλλες μεθόδους σε τόσο μικρό χρονικό διάστημα.
- Όλοι οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία αδρανοποιούσαν με ικανοποιητικό ρυθμό τον MS2, που παρουσιάζει ανθεκτικότητα σε ποικιλία μεθόδων επεξεργασίας. Μάλιστα ο ρυθμός αδρανοποίησης με τους εν λόγω καταλύτες ήταν υψηλότερος από εκείνον στην περίπτωση του εμπορικού καταλύτη P25.
- Ο εμπλουτισμός του TiO_2 με μέταλλα, οδήγησε σε σημαντικά στενά κενά και εκτεταμένη φασματική απόκριση στην ορατή περιοχή.
- Η μείωση του πληθυσμού του φάγου σε δείγματα λυμάτων έφτασε τα επίπεδα του 100% με τη χρήση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας σε χρονικό διάστημα επεξεργασίας 2 h με την παρουσία παρασκευασμένων καταλυτών ενισχυμένων με μέταλλα, όπου οι τελευταίοι ενίσχυσαν τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης.
- Η επίδραση της περιεκτικότητας του καταλύτη σε μέταλλο ήταν εμφανής μέχρι ένα ορισμένο όριο. Υψηλότερη περιεκτικότητα δεν οδήγησε αναγκαστικά σε πλήρη ή γρηγορότερη αδρανοποίηση του φάγου.
- Η συγκέντρωση των μετάλλων-ενισχυτών μέσα στο ημιαγώγιμο TiO_2 φάνηκε ότι επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική διαδικασία: αύξησή της μείωνε την αδρανοποίηση. Αυτό όμως δεν ίσχυε στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$.

- Τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική ενεργότητα επέδειξε ο καταλύτης $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ στην μεγαλύτερη συγκέντρωση, όπου μέσα σε 20 min επέφερε τη μεγαλύτερη μείωση.
- Η βελτίωση της απολυμαντικής ικανότητας που επήλθε με τον εμπλουτισμό του TiO_2 με άργυρο δεν προήλθε από τοξική επίδραση του μετάλλου στον φάγο. Η ενίσχυση βελτίωσε τη φωτοκαταλυτική ικανότητα του TiO_2 , διευρύνοντας το φάσμα στο οποίο απορροφά ο καταλύτης και καθυστερώντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής.
- Κατά την οζόνωση μικρότερη εφαρμοσμένη δόση όζοντος πέτυχε καλύτερα επίπεδα απολύμανσης.
- Η χρήση της ακτινοβολίας UV-C επιφέρει το καλύτερο απολυμαντικό αποτέλεσμα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στον υκό πληθυσμό. Ακολουθεί η οζόνωση.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Brennecke M., 2009, Disinfection kinetics of virus aggregates of bacteriophage MS2, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Master Thesis).
2. Carp O., Huisman C. L., Reller L., 2004, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32: 33-177.
3. Cho M., Cates E.L., Kim J.H., 2010, Inactivation and surface interactions of MS-2 bacteriophage in a TiO₂ photoelectrocatalytic reactor. *Water Research*, 45: 2104-2110.
4. Farkas, A., Ciataras, D. Bocos, B., 2012. Ecological water quality – water treatment and reuse. Edited by Voudouris K. and Voutsas D., ISBN: 978-953-51-0508-4.
5. Gaya U.I. and Abdullah A.H., 2008, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9: 1-12.
6. Gerrity D., Ryu H., Crittenden J., Abbaszadegan M., 2014, Photocatalytic inactivation of viruses using titanium dioxide nanoparticles and low-pressure UV light. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43:11, 1261-1270.
7. Gogate P.R., Pandit A.B., 2004, A review of imperative technologies for wastewater treatment I oxidation technologies at ambient conditions. *Journal of Advances in Environmental Research*, 8: 501–551.
8. Herrmann J.M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 115-129.
9. Kuzmanovic D.A., Elashvili I., Wick C., O’Connell C., Krueger S., 2006, The MS2 coat protein shell is likely assembled under tension: a novel role for the MS2 bacteriophage A protein as revealed by small-angle neutron scattering. *Journal of Molecular Biology* 355: 1095–1111.
10. Langlais B., Reckhow D.A., Brink D.R., 1991, Ozone in water treatment, applications and engineering. Chelsea, MI, Lewis Publishers, Inc.
11. Lu, Z.X., Zhou, L., Zhang, Z.L., Shi, W.L., Xie, Z.X., Xie, H.Y., Pang, D.W., Shen, P., 2003, Cell damage induced by photocatalysis of TiO₂ thin films. *Langmuir*, 19: 8765-8768.

12. Malato S., Plataforma Solar de Almeria, The use of of solar energy for the treatment of liquid wastewater (solar detoxification), Thessalonica, February 2004.
13. Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., 2009, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147: 1–59.
14. Metcalf & Eddy, 2007, Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση, Αθήνα, Εκδόσεις Τζιόλα.
15. Misstear D.B., Gill L.W., 2011, The inactivation of phages MS2, UX174 and PR772 using UV and solar photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 107: 1–8.
16. Parsons S., Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, Iwa Publishing, 2004.
17. Chen P.J., Yang L., Wang L.K., Zhang B., 2007, Advanced Physicochemical Treatment Processes, Handbook of Environmental Engineering, Edited by: Wang L.K., Hung Y.T. and Shammas N.K., The Humana Press Inc., Totowa, NJ.
18. Pecson B.M., Valério M.L., Tamar K., 2009, Quantitative PCR for determining the infectivity of bacteriophage MS2 upon inactivation by heat, UV-B radiation, and singlet oxygen: advantages and, limitations of an enzymatic treatment to reduce false-positive results. *Applied and Environmental Microbiology* 75: 5544-5554.
19. Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Sheaf K., Entezari M.H., Dionysiou D., 2012, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125: 331-349.
20. Pepper I.L., Gerba C.P., Gentry T.J., *Environmental Microbiology* 3rd Edition, 2014, Academic Press. Chapter 29- Disinfection.
21. Rincon A. G., Pulgarin C., 2003, Photocatalytical inactivation of *E.coli*: effect of (continuous - intermittent) light intensity and of (suspended - fixed) TiO₂ concentration. *Applied Catalysis B*: 44(3): 263-284.
22. Rizzo L., Della Sala A., Fiorentino A., Li Puma G., 2014, Disinfection of urban wastewater by solar driven and UV lamp e TiO₂ photocatalysis: effect on a multi drug resistant *Escherichia coli* strain. *Water Research*, 53: 145-152.
23. Rizzo L., Sannino D., Vaiano V., Sacco O., Scarpa A., Pietrogiacomini D., 2014, Effect of solar simulated N-doped TiO₂ photocatalysis on the inactivation and

antibiotic resistance of an *E. coli* strain in biologically treated urban wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144: 369-378.

24. Suri R.P.S, Thornton H.M., Muruganandham M., 2012, Disinfection of water using Pt- and Ag-doped TiO₂ photocatalysts. *Environmental Technology*, 33:14, 1651-1659.
25. Swetha S., Santhosh S.M., Geetha B.R., 2010, enhanced bactericidal activity of modified titania in sunlight against *Pseudomonas aeruginosa*, a water-borne pathogen. *Photochemistry and Photobiology*, 86: 1127–1134.
26. Generic standard operating procedure, enumeration of male-specific RNA bacteriophages in bivalve molluscan shellfish. The Centre for Environment, Fisheries & Aquaculture Science (Cefas).
27. Venieri D., Gounaki I., Binas V., Zachopoulos A., Kiriakidis G., Mantzavinos D., 2014, Inactivation of MS2 coliphage in sewage by solar photocatalysis using metal-doped TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178: 54-64.
28. Venieri D., Tournas F., Gounaki I., Binas V., Zachopoulos A., Kiriakidis G., Mantzavinos D., 2016, Inactivation of *Staphylococcus aureus* in water by means of solar photocatalysis using metal doped TiO₂ semiconductors. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (in press).
29. Vijay M., Ramachandran K., Ananthapadmanabhan P.V., Nalini B., Pillai B.C., Bondioli F., Manivannan A., Narendhirakannan R.T., 2013, Photocatalytic inactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria by reactive plasma processed nanocrystalline TiO₂ powder. *Current Applied Physics*, 13: 510-516.
30. Wang B., Leung M.K.H., Lu X.Y., Chen S.Y., 2013, Synthesis and photocatalytic activity of boron and fluorine codoped TiO₂ nanosheets with reactive facets. *Applied Energy*, 112:1190–1197.
31. Water research Australia, Log removal values of wastewater treatment, Fact sheet, April 2014.
32. Wolfe R.L., Stewart M.H., Scott K.N., McGuire M.J., 1989, Inactivation of *Giardia muris* and indicator organisms seeded in surface water supplies by PEROXONE and ozone. *Environmental Science and Technology*, 23: 744–745.
33. Zyara A.M., Torvinen E., Vijalainen A.M., Helvi H.T., 2016, The Effect of UV and combined chlorine/UV treatment on coliphages in drinking water disinfection. *Water*, 8, 130.

34. Γαλανοπούλου Μ., 2013, Μελέτη διατάξεων φωτοκατάλυσης για διάσπαση ρύπων, Ειδική Ερευνητική Εργασία, Σχολή Θετικών επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών.
35. Δενδρινού Γ. Ε. & Ήσυχου Ι. Ι., 2012, Μικροβιολογική ποιότητα των εμφιαλωμένων νερών στα ράφια λιανικής πώλησης, Πτυχιακή εργασία, Τμήμα Ιατρικών εργαστηρίων, ΤΕΙ Αθήνας.
36. Δημητρακοπούλου Δ., 2013, Ετερογενής φωτοκαταλυτική διάσπαση της αντιβιοτικής ουσίας ‘αμοξικιλίνη’ σε υδατικά διαλύματα, Πολυτεχνείο Κρήτης.
37. Δρόσου Α., 2007, Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού παρουσία διοξειδίου του τιτανίου και υπεροξικού οξέος, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
38. Δρούμπαλη, Α., 2010, Έλεγχος απολύμανσης νερού και υγρών αποβλήτων με χρήση UV-A και UV-C ακτινοβολίας, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
39. Ευγενίδου Ε., 2005, Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων σε υδατικά διαλύματα, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Α.Π.Θ.
40. Κατσανάκη Α., 2012, Φωτοκαταλυτική δράση νανοδομημένων οξειδίων του Τιτανίου σε πρότυπους αντιδραστήρες αερίων ρύπων, Διδακτορική Διατριβή.
41. Κυριακόπουλος Σ., 2009, Τριαλογονομεθάνια στο πόσιμο νερό της Αθήνας, BSc Thesis, ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας,
42. Μαντζαβίνος Δ., 2015, Τεχνολογία Περιβάλλοντος: Επεξεργασία Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Διαλέξεων, Πανεπιστήμιο Πατρών.
43. Μήτρακας, Μ., 2001. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
44. Ξεκουκουλωτάκης Ν., 2008, Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις.
45. Σπύρου Στυλιανός, Τεχνική Επιτροπή Ε.Δ.Ε.Υ.Α., Διερεύνηση εναλλακτικών τρόπων απολύμανσης του πόσιμου νερού, Ρέθυμνο, Νοέμβριος 2014.
46. Τσίμας Μ., 2007, Ταυτόχρονη επεξεργασία As(III) και χουμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

47. Φραγγελδάκη Α., 2014, Απολύμανση νερού με τη χρήση φωτοκατάλυσης: Αδρανοποίηση της *Klebsiella pneumoniae* και επίδραση στο γενετικό υλικό της, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
48. Φροντιστής Ζ., 2011, Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Εικόνα εξωφύλλου:

Venieri D., Gounaki I., Binas V., Zachopoulos A., Kiriakidis G., Mantzavinos D., 2014, Inactivation of MS2 coliphage in sewage by solar photocatalysis using metal-doped TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental, 178: 54-64.