



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙΝΟΤΟΜΟΥ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ
ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΤΙΤΑΝΙΑΣ**

ΕΙΡΗΝΗ ΚΙΤΣΟΥ

A.M.:2010050063



Εξεταστική Επιτροπή:

Δανάη Βενιέρη (Επιβλέπουσα)

Νικόλαος Καλογεράκης

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Χανιά, Σεπτέμβριος 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας συνεπάγεται και η ολοκλήρωση του προπτυχιακού κύκλου σπουδών μου στη Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, οπότε και θα ήθελα να ευχαριστήσω ορισμένα άτομα που με στήριξαν και χρήζουν ιδιαίτερης μνείας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρη καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος και επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας κα Βενιέρη Δανάη για την ανάθεση του θέματος, αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την ευκαιρία που μου προσέφερε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και καινοτόμο θέμα.

Θα πρέπει, ωστόσο, να ευχαριστήσω και τον κ. Καλογεράκη Νικόλαο για την πρωτότυπη ιδέα και την πρόταση του θέματος.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Γουνάκη Ιωσηφίνα για την άριστη καθημερινή συνύπαρξη στον εργαστηριακό χώρο και την πολύτιμη καθοδήγησή της.

Οφείλω, επιπλέον, να ευχαριστήσω τους κ. Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο και κα Παναγιωτοπούλου Παρασκευή για την παρουσία τους και τον χρόνο που αφιέρωσαν για την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και ιδιαίτερα τους γονείς μου, Χρήστο και Φωτεινή, για την ευκαιρία που μου πρόσφεραν στην επιστημονική μόρφωση και την υπομονή και στήριξη που έδειξαν σε μένα καθ' όλη τη διάρκεια φοίτησής μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης, καθώς επίσης και την φίλη μου, Ιφιγένεια, για τη βοήθεια και τη στήριξή της κατά τη διάρκεια όλων αυτών των ετών.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κύρια προϋπόθεση για την ανάπτυξη και διατήρηση της ζωής είναι το νερό. Τις τελευταίες δεκαετίες, η επιβάρυνση της κατάστασης του νερού καθιστά επιτακτική την ανάγκη, όχι μόνο της σωστής διαχείρισης των αποθεμάτων, αλλά και τη βελτίωση της ποιότητας του για την αντιμετώπιση δυσμενών περιβαλλοντικών φαινομένων και σοβαρών προβλημάτων στην ανθρώπινη υγεία. Έτσι, είναι απαραίτητη η ανεύρεση αποτελεσματικών μεθόδων επεξεργασίας του νερού, επιλύοντας προβλήματα ρύπανσης και μόλυνσής του.

Στο πλαίσιο αυτής της ανεύρεσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη και εφαρμογή των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes AOPs). Μεταξύ των μη φωτοχημικών AOPs, μπορούμε να διακρίνουμε την οξείδωση με O_3/OH^\cdot , O_2/H_2O_2 , διαδικασίες Fenton, ηλεκτροχημική οξείδωση, ραδιόλυση, επεξεργασία με υπερήχους κτλ. Μεταξύ των φωτοχημικών διεργασιών μπορούμε να διακρίνουμε τη φωτόλυση νερού σε UVV, UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ H_2O_2/O_3 , τις φωτο-Fenton διαδικασίες και την ετερογενή φωτοκατάλυση ($TiO_2/UV-A$).

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνει το ενδιαφέρον στην εξέταση των δυνατοτήτων που προσφέρει η φωτοκαταλυτική τεχνολογία για την απολύμανση του νερού. Ειδικότερα, εξετάστηκε η απολύμανση νερού από τα παθογόνα βακτήρια *Escherichia coli* και *Enterococcus faecalis* σε πιλοτικό φωτολυτικό αντιδραστήρα. Κατά την ετερογενή φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση των βακτηρίων αυτών χρησιμοποιήθηκε ακινητοποιημένη τιτανία ως καταλύτης και διερευνήθηκαν οι παράμετροι λειτουργίας του αντιδραστήρα σε διάφορα ύψη υγρού υπό ηλιακή ακτινοβολία και υπό υπεριώδη ακτινοβολία τύπου Α (UV-A), τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές βακτηριακές συγκεντρώσεις. Η ανίχνευση και η καταμέτρηση του εκάστοτε βακτηρίου στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική των διαδοχικών αραιώσεων και την επίστρωση των δειγμάτων σε θρεπτικό υλικό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε διαγράμματα, όπου απεικονίζεται σε λογαριθμική κλίμακα η αδρανοποίηση των βακτηρίων σε CFU/mL, συναρτήσει του χρόνου. Ακόμη, υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές αδρανοποίησης των βακτηρίων και ελέγχθηκε η έκπλυση τιτανίου από την πλάκα γυαλιού μετά το πέρας της απολύμανσης.

Οι βέλτιστες συνθήκες για μια μονάδα φωτοκαταλυτικής απολύμανσης εξαρτώνται από την κινητική της αποδόμησης των βακτηρίων, την πηγή και την ένταση της ακτινοβολίας και τον όγκο του προς επεξεργασία υγρού μέσα στον αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ηλιακή ακτινοβολία ήταν αποτελεσματικότερη έναντι της τεχνητής ακτινοβολίας με λάμπα UV-A και τα μικρότερα ύψη υγρού απολυμάνθηκαν σε μεγαλύτερο βαθμό ή λιγότερο χρόνο.

ABSTRACT

A main condition for the development and preservation of life is water. Over the last few decades, the aggravation of water quality has made imperative not only the proper management of its reserves, but also its successful treatment in order to deal with adverse environmental effects and serious human health problems. Thus, it is necessary to find effective methods of environmental remediation of water, resolving pollution and contamination problems.

In this context, the study and application of Advanced Oxidation Processes AOPs is of particular interest. Among non-photochemical AOPs, we can distinguish oxidation with O_3/OH , O_2/H_2O_2 , Fenton processes, electrochemical oxidation, radiolysis, sonication, etc. Among the photochemical processes we can distinguish oxidation in subcritical and supercritical waters, photolysis with UVV, UV/H_2O_2 , UV/O_3 , $UV/H_2O_2/O_3$, photo-Fenton processes and heterogeneous photocatalysis ($TiO_2/UV-A$).

This diploma thesis focuses on the potential of photocatalytic technology for water disinfection. In particular, the disinfection of water from the pathogenic bacteria *Escherichia coli* and *Enterococcus faecalis* was examined in a pilot photocatalytic reactor. During the heterogeneous photocatalytic inactivation of these bacteria, immobilized titania was used as a catalyst. The operating parameters of the reactor were investigated in applying different liquid levels under solar irradiation and ultraviolet irradiation type A (UV-A). Experiments were conducted in both low and high bacterial concentrations. Detection and bacterial count in the solution were performed using the serial dilution streak plate agar technique. The results are shown in diagrams, in which the inactivation of the bacteria in CFU/mL is plotted against time on a logarithmic scale. Furthermore, the inactivation rate constants were calculated and the concentration of titania in the leachate after disinfection was evaluated.

The optimal conditions for a photocatalytic disinfection unit depend on the kinetics of the bacterial degradation, the source and intensity of the irradiation and the level of the liquid treated in the reactor. The results showed that solar irradiation was more effective against artificial UV-A light and shorter liquid heights were disinfected in a greater extend or short periods of time.

Πίνακας περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο:Τεχνολογίες Απολύμανσης	1
1.1 Η σημασία του νερού και η σπουδαιότητα της απολύμανσης	1
1.2 Ορισμός και μηχανισμοί απολύμανσης.....	2
1.3 Τύποι απολυμαντικών μέσων	2
1.3.1 Χημικά απολυμαντικά μέσα.....	2
1.3.2 Μη χημικά απολυμαντικά μέσα	3
1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη δράση των απολυμαντικών μέσων	4
1.4.2 Είδος και κατάσταση μικροοργανισμού.....	4
1.4.3 Συγκέντρωση απολυμαντικού	5
1.4.4 Χρόνος επαφής.....	5
1.4.5 pH.....	6
1.4.6 Θερμοκρασία	6
1.4.7 Θολερότητα.....	6
1.4.8 Διαλυτό οργανικό υλικό	7
1.4.9 Ύπαρξη βιολογικού υμενίου (βιοφίλμ).....	7
1.5 Χαρακτηριστικά του ιδανικού απολυμαντικού.....	7
1.6 Συμβατικές μέθοδοι απολύμανσης.....	8
1.6.1 Χλωρίωση	8
1.6.2 Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV).....	12
1.6.3 Οζόνωση	14
1.7 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι (Advanced Oxidation Processes)	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο:Φωτοκατάλυση	17
2.1 Ομογενής φωτοκατάλυση.....	17
2.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση.....	17
2.2.1 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	17
2.2.2 Ημιαγωγοί – Φωτοκαταλύτης TiO ₂	20
2.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ετερογενή φωτοκατάλυση	22
2.2.4 Εκτίμηση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο:Συστήματα Φωτοκαταλυτικών Αντιδραστήρων	27
3.1 Χαρακτηριστικά που καθορίζουν το σχεδιασμό του αντιδραστήρα	27
3.1.1 Πηγή ακτινοβολίας	27
3.1.1.1 Αντιδραστήρες ηλιακού φωτός	27
3.1.1.2 Αντιδραστήρες τεχνητού φωτός.....	28
3.1.2 Διαχείριση καταλύτη.....	29

3.1.2.1	Αντιδραστήρες υδατικών εναιωρημάτων και ιλυωδών διαλυμάτων.....	29
3.1.2.2	Αντιδραστήρες ακινητοποιημένης κλίνης.....	29
3.2	Φορείς καταλυτών.....	29
3.2.1	Γυαλί.....	30
3.2.2	Ενεργός άνθρακας	30
3.2.3	Υλικά πυριτίου.....	30
3.2.4	Οπτικές ίνες	31
3.2.5	Μονόλιθοι	31
3.2.6	Υλικά πολυμερισμού.....	31
3.3	Τεχνικές ακινητοποίησης καταλυτών	31
3.3.1	Μέθοδος sol-gel.....	32
3.3.2	Εναπόθεση ατμών (Vapor Deposition).....	32
3.3.3	Μέθοδος θερμικής επεξεργασίας	33
3.3.4	Ηλεκτροφορητική εναπόθεση.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο:Μικροβιολογικοί Δείκτες Μόλυνσης του Νερού.....		34
4.1	Γενικά	34
4.2	<i>Escherichia coli</i>	35
4.3	<i>Enterococcus faecalis</i>	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο:Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας.....		38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο:Υλικά και Πειραματική Διαδικασία		39
6.1	Υλικά.....	39
6.1.1	Θρεπτικά και χημικά υλικά.....	39
6.1.2	Διαλύματα	39
6.1.3	Πρότυπο στέλεχος <i>Escherichia coli</i> & <i>Enterococcus faecalis</i>	39
6.1.4	Όργανα και συσκευές.....	39
6.1.5	Ακινητοποιημένος καταλύτης και αντιδραστήρας.....	40
6.1.6	Πηγή φωτός.....	41
6.2	Πειραματική διαδικασία.....	42
6.2.1	Προετοιμασία πειραμάτων	42
6.2.1.1	Προετοιμασία θρεπτικών υλικών και μικροοργανισμών	42
6.2.1.2	Προετοιμασία εναιωρήματος.....	42
6.2.2	Φωτοκατάλυση.....	42
6.2.3	Καλλιεργητική μέθοδος	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο:Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση.....		44
7.1	Έλεγχος λειτουργίας με τεχνητό φως (λάμπα UV-A)	45
7.1.1	Φωτοκατάλυση της <i>E.coli</i> με τεχνητό φως.....	45

7.1.2	Φωτοκατάλυση του <i>E.faecalis</i> με τεχνητό φως.....	46
7.2	Έλεγχος λειτουργίας με φυσικό ηλιακό φως	47
7.2.1	Φωτοκατάλυση της <i>E.coli</i> με ηλιακό φως.....	48
7.2.2	Φωτοκατάλυση του <i>E.faecalis</i> με ηλιακό φως.....	50
7.3	Έλεγχος λειτουργίας με υψηλές συγκεντρώσεις αρχικών εναιωρημάτων	51
7.3.1	Φωτοκατάλυση της <i>E.coli</i> σε υψηλές συγκεντρώσεις.....	51
7.3.2	Φωτοκατάλυση του <i>E.faecalis</i> σε υψηλές συγκεντρώσεις.....	52
7.4	Έλεγχος για την επίδραση της απουσίας φωτός ή καταλύτη.....	53
7.5	Έλεγχος συγκέντρωσης καταλύτη στο διάλυμα.....	55
7.6	Σύγκριση πειραμάτων με πλήρη αδρανιοποίηση	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο:Συμπεράσματα		57
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		59

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1. Ανόργανα οξειδωτικά απολυμαντικά μέσα	3
Πίνακας 2. Οργανικά μη οξειδωτικά απολυμαντικά μέσα	3
Πίνακας 3. Μη χημικά απολυμαντικά μέσα.....	3
Πίνακας 4. Οδηγίες για τα παραπροϊόντα απολύμανσης νερού	11
Πίνακας 5. Πυκνότητα ισχύος ηλιακής ακτινοβολίας για τις ημερομηνίες διεξαγωγής πειραμάτων.....	41
Πίνακας 6. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης της <i>E.coli</i> κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL	46
Πίνακας 7. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης του <i>E.faecalis</i> κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL	47
Πίνακας 8. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης <i>E.coli</i> κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL.....	49
Πίνακας 9. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης <i>E.faecalis</i> κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL.....	50
Πίνακας 10. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης <i>E.coli</i> κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως και κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^8 CFU/mL.....	52
Πίνακας 11. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης <i>E.faecalis</i> κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως και κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^8 CFU/mL.....	53
Πίνακας 12. Συγκέντρωση Τί στο έκπλυμα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας	55

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Θάνατοι τυφοειδούς πυρετού από την αρχή της χλωρίωσης του νερού στις ΗΠΑ	9
Διάγραμμα 2. Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και φάσμα εκπομπής του ήλιου	21
Διάγραμμα 3. Αδρανοποίηση <i>E.coli</i> κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL	45
Διάγραμμα 4. Αδρανοποίηση <i>E.faecalis</i> κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL	47
Διάγραμμα 5. Αδρανοποίηση <i>E.coli</i> κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL	49
Διάγραμμα 6. Αδρανοποίηση <i>E.faecalis</i> κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL	50
Διάγραμμα 7. Αδρανοποίηση <i>E.coli</i> κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως και κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^8 CFU/mL	51
Διάγραμμα 8. Αδρανοποίηση <i>E.faecalis</i> κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως και κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^8 CFU/mL	52
Διάγραμμα 9. Έλεγχος για αδρανοποίηση βακτηρίων στον αντιδραστήρα σε συνθήκες σκότους για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL	54
Διάγραμμα 10. Έλεγχος για αδρανοποίηση βακτηρίων στον αντιδραστήρα σε συνθήκες τεχνητού φωτός με απουσία καταλύτη για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL	54
Διάγραμμα 11. Σύγκριση πειραμάτων τεχνητού και ηλιακού φωτός με πλήρη αδρανοποίηση	56
Διάγραμμα 12. Σύγκριση πειραμάτων <i>E.coli</i> και <i>E.faecalis</i> με πλήρη αδρανοποίηση	56

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1. Μηχανισμός δράσης της UV ακτινοβολίας.....	13
Εικόνα 2. Βασικές διεργασίες στη φωτοκατάλυση ημιαγωγών.....	19
Εικόνα 3. Κρυσταλλική δομή (α) μπρουκίτης (β) ρουτίλιο (γ) ανατάση.....	21
Εικόνα 4. Κατάταξη μικροοργανισμών ως προς την ανθεκτικότητά τους στην απολύμανση και αποστείρωση και ο βαθμός απολύμανσης ή αποστείρωσης	25
Εικόνα 5. Ανάπτυξη σε θρεπτικό υλικό των πολυάριθμων και διαφορετικών μικροβιακών ειδών που συναντώνται φυσιολογικά στο πόσιμο νερό.....	34
Εικόνα 6. Στελέχη της <i>E.coli</i>	35
Εικόνα 7. Δομή της <i>E.coli</i>	36
Εικόνα 8. Βακτήρια <i>E.faecalis</i>	37
Εικόνα 9. Γυαλί μετά την επικάλυψη με την «πάστα TiO ₂ ».....	40
Εικόνα 10. Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας.....	41
Εικόνα 11. Τρυβλίο με αποικίες <i>E.faecalis</i> σε Nutrient Agar.....	43
Εικόνα 12. Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα σε συνθήκες τεχνητού φωτός	45
Εικόνα 13. Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα σε συνθήκες ηλιακού φωτός	48
Εικόνα 14. Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα σε συνθήκες σκότους	53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Τεχνολογίες Απολύμανσης

1.1 Η σημασία του νερού και η σπουδαιότητα της απολύμανσης

Απαραίτητο συστατικό για την ύπαρξη και ανάπτυξη ζωής είναι το νερό, καθώς αποτελεί το 75% του βάρους του ανθρώπινου οργανισμού, συμμετέχει στη φωτοσύνθεση, επιδρά στις κλιματικές αλλαγές, συμβάλλει στη θερμορρύθμιση των οργανισμών και μεταφέρει ουσίες στο εσωτερικό τους διεκπεριώνοντας μεταβολικές αντιδράσεις. Ακόμη, η χρήση του νερού είναι απαραίτητη για τη βιομηχανία και την αγροτική παραγωγή (Φραγγεδάκη, 2014).

Από την συνολική ποσότητα του νερού στην υδρόσφαιρα το 94% βρίσκεται στη θάλασσα και μόνο το 6% είναι γλυκό νερό, από το οποίο ένα μικρό ποσοστό είναι δυνητικοί υδατικοί πόροι. Από το νερό που τελικά δεσμεύει ο άνθρωπος για τη χρήση του, περισσότερο από το 90% χρησιμοποιείται για την γεωργία και το υπόλοιπο 10% για τη βιομηχανία και την αστική κατανάλωση. Έτσι, είναι απαραίτητη η διατήρηση των υδάτινων πόρων σε αριστερές ποσότητες και υψηλή ποιότητα.

Η αύξηση της ζήτησης και η έλλειψη πηγών καθαρού νερού λόγω της ταχείας ανάπτυξης της βιομηχανίας, της αύξησης του πληθυσμού και της μακροχρόνιας ξηρασίας έχουν καταστεί παγκόσμιο ζήτημα (Chong et al., 2010). Εκτιμάται ότι περίπου 1.2 δισεκατομμύρια άνθρωποι δεν έχουν πρόσβαση σε ασφαλές πόσιμο νερό, 2.6 δισεκατομμύρια έχουν ελάχιστη ή καθόλου απολύμανση, ενώ εκατομμύρια άνθρωποι πεθαίνουν ετησίως –3900 παιδιά ημερησίως– από ασθένειες που μεταδίδονται μέσω μη ασφαλούς ύδατος (Malato et al., 2009). Σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες, μεγάλα ποσοστά του πληθυσμού αναγκάζονται να χρησιμοποιήσουν μολυσμένο νερό για πόση, αφού δεν έχουν πρόσβαση σε καθαρό πόσιμο νερό, αυξάνοντας τον κίνδυνο υδατογενών ασθενειών όπως ο τυφοειδής πυρετός, η ηπατίτιδα Α και Ε, η πολιομυελίτιδα, η διάρροια και η χολέρα (Vijay et al., 2013).

Οι κύριες αιτίες μόλυνσης των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων είναι οι βιομηχανικές απορρίψεις (ακόμη και σε χαμηλές ποσότητες), η υπερβολική χρήση φυτοφαρμάκων, μυκητοκτόνων και λιπασμάτων, αλλά και η απόρριψη οικιακών αποβλήτων (Didier & Malato, 2002).

Η απολύμανση είναι μία από τις πιο συνηθισμένες και σημαντικές μεθόδους για τον έλεγχο του αριθμού των παθογόνων παραγόντων στην αποστείρωση κρίσιμων οργάνων, την επεξεργασία των υδάτων, την παραγωγή τροφίμων, αλλά και σε νοσοκομεία ή εγκαταστάσεις υγειονομικής περίθαλψης (Liou & Chang, 2012). Επίσης, νερό προερχόμενο από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων που έχει υποστεί απολύμανση μπορεί να διατεθεί ασφαλέστερα σε κάποιον υδάτινο αποδέκτη κι έτσι να προασπιστεί η δημόσια υγεία (Πολίτη, 2012).

Ανάλογα με την τελική χρήση, οι προδιαγραφές του νερού, όπως Οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (World Health Organization –WHO) για το πόσιμο νερό, μπορεί να είναι πολύ αυστηρές. Το νερό που δεν πληροί αυτά τα πρότυπα πρέπει να απολυμαίνεται πριν από την κατανάλωσή του (Sichel et al., 2007).

1.2 Ορισμός και μηχανισμοί απολύμανσης

Με τον όρο απολύμανση αναφερόμαστε στις επεξεργασίες εκείνες που αφορούν την απομάκρυνση, απενεργοποίηση ή θανάτωση παθογόνων μικροοργανισμών. Οι μικροοργανισμοί καταστρέφονται ή απενεργοποιούνται, με αποτέλεσμα τον τερματισμό της ανάπτυξης και της αναπαραγωγής. Αν οι μικροοργανισμοί δεν αφαιρεθούν, το πόσιμο νερό θα μπορεί να προκαλέσει ασθένειες, βάζοντας σε κίνδυνο την δημόσια υγεία. Κατά τη διαδικασία της απολύμανσης, σκοπός είναι οι μικροοργανισμοί να διατηρηθούν σε τέτοια επίπεδα, ώστε το νερό να καθίσταται ασφαλές για κατανάλωση. Ωστόσο, θα πρέπει να γίνει διαχωρισμός μεταξύ απολύμανσης και αποστείρωσης, καθώς στην τελευταία όλοι οι παρόντες μικροοργανισμοί θανατώνονται, τόσο οι επιβλαβείς όσο και οι αβλαβείς. Η διαδικασία της απολύμανσης αποτελεί κατά βάση το τελικό στάδιο της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, πριν την τελική τους διάθεση (Metcalf and Eddy, 2007).

Η επίδραση των διάφορων απολυμαντικών μέσων στην κυτταρική λειτουργία σχετίζεται με τους παρακάτω βασικούς μηχανισμούς (Palaiologou et al., 2007; Φραγγεδάκη, 2014):

- ❖ Φθορά του κυτταρικού τοιχώματος με αποτέλεσμα τη λύση και το θάνατο του κυττάρου.
- ❖ Μεταβολή της κυτταρικής διαπερατότητας της πλασματικής μεμβράνης. Ορισμένες ουσίες, όπως τα απορρυπαντικά και οι φαινολικές ενώσεις, αναστέλλουν την εκλεκτικότητα της πλασματικής μεμβράνης επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο τη διαφυγή ζωτικών συστατικών όπως το άζωτο και ο φώσφορος.
- ❖ Μεταβολή της κολλοειδούς φύσης του πρωτοπλάσματος είτε μέσω θερμότητας που συνεπάγεται την πήξη των κυτταρικών πρωτεϊνών είτε μέσω ακτινοβολίας και ισχυρών οξέων ή αλκαλικών μέσων προκαλώντας μετουσίωση στις πρωτεΐνες.
- ❖ Μεταβολή του γενετικού υλικού των μικροοργανισμών. Η υπερϊώδης ακτινοβολία είναι ικανή να προκαλέσει το σχηματισμό διπλών δεσμών στις αλυσίδες του DNA με συνέπεια τη ρήξη ορισμένων κλώνων DNA. Έτσι, η διαδικασία της αντιγραφής διακόπτεται και ο μικροοργανισμός είναι ανίκανος να αναπαραχθεί.
- ❖ Παρεμπόδιση της ενζυματικής δράσης. Οξειδωτικά μέσα όπως το χλώριο είναι ικανά να μεταβάλλουν τη χημική διεύθετηση των ενζύμων και να απενεργοποιήσουν απαραίτητα ένζυμα για τους μικροοργανισμούς.

1.3 Τύποι απολυμαντικών μέσων

Οι δύο βασικές κατηγορίες των μέσων που χρησιμοποιούνται ως απολυμαντικά είναι τα χημικά και τα μη χημικά.

1.3.1 Χημικά απολυμαντικά μέσα

Οι πίνακες που ακολουθούν αναφέρουν τις ανόργανες ενώσεις με οξειδωτικό δυναμικό (Πίνακας 1), όσο και τις μη οξειδωτικές οργανικές ενώσεις (Πίνακας 2) που δρουν εναντίον διάφορων μικροβίων του νερού.

Πίνακας 1. Ανόργανα οξειδωτικά απολυμαντικά μέσα (Φραγγελδάκη, 2014)

Ανόργανα Οξειδωτικά Απολυμαντικά Μέσα
Ελεύθερο χλώριο (Cl_2)
Χλωριώδες νάτριο (NaOCl_2), υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl)
Διοξειδίο του χλωρίου (ClO_2)
Βρώμιο (Br_2)
Χλωριούχο βρώμιο (BrCl)
Όζον (O_3)
Ιώδιο (I_2)
Ιόντα χαλκού και αργύρου

Πίνακας 2. Οργανικά μη οξειδωτικά απολυμαντικά μέσα (Φραγγελδάκη, 2014)

Οργανικά Μη Οξειδωτικά Απολυμαντικά Μέσα
Μεθυλενοδιθειοκυάνιο (MBT)
Ισοθειαζόλες
Διβρωμονιτριλοπροπιοναμίδιο (DBNPA)
Διβρωμονιτριλοπροπανόλη
Διτριβουτυλοξείδιο του κασσιτέρου (TBTO)

Στην κατηγορία των χημικών απολυμαντικών μέσων μπορεί να ενταχθεί και το ισχυρά όξινο ή αλκαλικό νερό, καθώς πολύ χαμηλό $\text{pH}(<3)$ ή πολύ υψηλό (>11) είναι ικανά να καταστρέφουν παθογόνα μικρόβια.

Από τα παραπάνω, πιο διαδεδομένη είναι η χρήση του χλωρίου ως απολυμαντικού μέσου.

1.3.2 Μη χημικά απολυμαντικά μέσα

Τα μη χημικά απολυμαντικά μέσα περιλαμβάνουν τις μεθόδους του Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Μη χημικά απολυμαντικά μέσα (Φραγγελδάκη, 2014)

Μη χημικά απολυμαντικά μέσα
Θερμική επεξεργασία
Υπεριώδης ακτινοβολία
Υπέρηχοι
Παλμικό ηλεκτρικό πεδίο
Διαχωρισμός μέσω μεμβρανών
Ραδιενεργός ακτινοβολία

Τέλος, υπάρχουν μέθοδοι που χρησιμοποιούν τόσο χημικά όσο και μη χημικά απολυμαντικά μέσα όπως η ηλεκτροχημική απολύμανση και η φωτοκατάλυση (Φραγγελδάκη, 2014).

1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη δράση των απολυμαντικών μέσων

Ο υπολογισμός της αποτελεσματικότητας της εκάστοτε μεθόδου απολύμανσης μπορεί να γίνει με ένα λογαριθμικό δείκτη απομάκρυνσης του παθογόνου μικροοργανισμού (LRV) με βάση της ακόλουθη σχέση:

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

Όπου:

- C_{in} : η αρχική συγκέντρωση του μικροοργανισμού στο εναιώρημα
- C_{out} : η συγκέντρωση του μικροοργανισμού στο εναιώρημα μετά τη δράση του απολυμαντικού

Συνεπώς, για συγκεκριμένο μικροοργανισμό αν η τιμή του δείκτη LRV είναι 2, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 99% και για τιμή LRV ίση με 4, η απομάκρυνση θα είναι 99,99% (Bennett, 2008).

Η δράση των απολυμαντικών και κατ' επέκταση η αποτελεσματικότητά τους για την επίδραση στο κυτταρικό υλικό και την παρεμπόδιση στο μηχανισμό λειτουργίας του κυττάρου εξαρτάται κυρίως από τα παρακάτω (Φεσά, 2009; Φραγγεδάκη, 2014):

- Είδος απολυμαντικού
- Είδος και κατάσταση μικροοργανισμού
- Συγκέντρωση απολυμαντικού
- Χρόνος επαφής
- pH
- Θερμοκρασία
- Θολερότητα
- Διαλυτό Οργανικό Υλικό
- Ύπαρξη βιολογικού υμενίου (βιοφίλμ)

1.4.1 Είδος απολυμαντικού

Είναι προδηλό ότι το είδος του απολυμαντικού που χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση συγκεκριμένων μικροοργανισμών σχετίζεται άμεσα με την απόδοση της απολύμανσης. Το όζον, για παράδειγμα, είναι ικανό να επιτύχει θανάτωση κάποιων ιών σε μεγαλύτερο βαθμό σε σύγκριση με το χλώριο και τις διάφορες ενώσεις του (Φραγγεδάκη, 2014).

1.4.2 Είδος και κατάσταση μικροοργανισμού

Καθοριστικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης είναι ο τύπος, η φύση και η κατάσταση των μικροοργανισμών. Η κυτταρική δομή των πρωτοζώων καθιστά

δυσκολότερη την καταπολέμησή τους, ακολουθούμενα από τους ιούς και τα βακτήρια. Μικροοργανισμοί που παρουσιάζουν ανθεκτικές μορφές (π.χ. κύστες ή σπόρια) καταπολεμούνται δυσκολότερα (Πολίτη, 2012). Τέλος, μικροοργανισμοί, οι οποίοι έχουν υποστεί κάποιου είδους φθορά είναι πιο ευαίσθητοι στα απολυμαντικά μέσα (Φραγγεδάκη, 2014). Γίνεται κατανοητό ότι είναι απαραίτητη η επιλογή του κατάλληλου απολυμαντικού για την κάθε περίπτωση.

1.4.3 Συγκέντρωση απολυμαντικού

Το 1908 ο Herbert Watson εισήγαγε μια εμπειρική λογαριθμική σχέση που αφορά τον συσχετισμό της σταθεράς ρυθμού αδρανοποίησης k με την συγκέντρωση του απολυμαντικού C :

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

Όπου:

- k : η σταθερά ρυθμού αδρανοποίησης των μικροοργανισμών
- C : η συγκέντρωση του απολυμαντικού
- n : ο συντελεστής αραιώσης του απολυμαντικού
- t : ο χρόνος

Για τιμές του συντελεστή αραιώσης $n > 1$ η συγκέντρωση του απολυμαντικού είναι σημαντικότερη από το χρόνο επαφής.

Για τιμές του συντελεστή αραιώσης $n = 1$ η συγκέντρωση και ο χρόνος έχουν την ίδια βαρύτητα.

Για τιμές του συντελεστή αραιώσης $n < 1$ ο χρόνος επαφής είναι σημαντικότερος από την συγκέντρωση του απολυμαντικού.

Είναι σύνηθες να χρησιμοποιείται η σταθερά k που αντιστοιχεί σε 99% αδρανοποίηση των μικροοργανισμών.

Από την εξίσωση που αναφέρθηκε συνεπάγεται ότι για μεγάλες συγκεντρώσεις απολυμαντικού απαιτούνται μικροί χρόνοι επαφής, ενώ μικρές συγκεντρώσεις επιτάσσουν μεγάλους χρόνους επαφής και επομένως μεγάλες δεξαμενές απολύμανσης (Λέκκας, 2005).

1.4.4 Χρόνος επαφής

Βασικός συντελεστής της διαδικασίας της απολύμανσης είναι ο χρόνος επαφής του απολυμαντικού μέσου με το λύμα. Στις αρχές του 1900, η Βρετανίδα επιστήμων Δρ. Harriette Chick διαπίστωσε πως για δεδομένη συγκέντρωση απολυμαντικού η αύξηση του χρόνου επαφής μεταξύ απολυμαντικού και λύματος επιφέρει θανάτωση των παθογόνων μικροοργανισμών σε μεγαλύτερο βαθμό. Ο νόμος της Chick –όπως αργότερα διαμορφώθηκε από τον Watson– είναι (Metcalf and Eddy, 2007; Lambert and Johnston, 2000; Haas and Karra, 1984):

$$\frac{dN}{dt} = -k \cdot N$$

Όπου:

- $\frac{dN}{dt}$: ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών με το χρόνο
- k : η σταθερά ταχύτητας αδρανοποίησης των μικροοργανισμών [T^{-1}]
- N : ο αριθμός των μικροοργανισμών σε χρόνο t
- t : ο χρόνος

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

$$\frac{N}{N_0} = e^{-k \cdot t} \Rightarrow \ln \frac{N}{N_0} = -k \cdot t$$

Η τιμή της σταθεράς k λαμβάνεται από το διάγραμμα $-\ln \frac{N}{N_0}$ συναρτήσει του χρόνου t .

1.4.5 pH

Το pH έχει διαφορετική επίδραση στην απόδοση της απολύμανσης ανάλογα με το είδος του απολυμαντικού. Η απολυμαντική δράση των ενώσεων αμμωνίου ενισχύεται σε μεγάλες τιμές pH, ενώ αντίθετα η δράση των υποχλωριδών, των φαινολών και του ιωδίου υποβαθμίζεται (Φραγγεδάκη, 2014).

1.4.6 Θερμοκρασία

Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας προξενεί ταχύτερο θάνατο στους μικροοργανισμούς, με εξαίρεση ορισμένα χημικά μέσα τα οποία αλλοιώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό θανάτωσης των μικροοργανισμών μπορεί να υπολογιστεί από μια μορφή της εξίσωσης Van't Hoff-Arrhenius και αφορά τη σχέση του απαιτούμενου χρόνου t για την επίτευξη συγκεκριμένου ποσοστού θανάτωσης, η οποία διαμορφώνεται ως εξής (Metcalf and 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 ο χρόνος για δεδομένο ποσοστό θανάτωσης σε θερμοκρασίες T_1 και T_2 αντίστοιχα.

- E : η ενέργεια ενεργοποίησης $\left[\frac{J}{mol} \text{ ή } \frac{cal}{mol} \right]$

- R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων $\left[8,3144 \frac{J}{mol \cdot K} = 1,99 \frac{cal}{mol \cdot K} \right]$

1.4.7 Θολερότητα

Μέτρο της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στο νερό είναι η θολερότητα, η οποία αναχαιτίζει την διαδικασία της απολύμανσης καθώς τα αιωρούμενα σωματίδια είναι ικανά να

περιβάλλουν παθογόνους μικροοργανισμούς προφυλάσσοντάς τους από τη δράση του απολυμαντικού. Επιπλέον, το υλικό που συνιστά τα αιωρούμενα σωματίδια απαιτεί κάποια ποσότητα απολυμαντικού, η οποία αυξάνει τη συνολική του δόση (Πολίτη, 2012).

1.4.8 Διαλυτό οργανικό υλικό

Το υπό επεξεργασία υγρό περιέχει διαλυτό οργανικό υλικό το οποίο οδηγεί στη δημιουργία ενώσεων με μικρή ή καθόλου απολυμαντική ικανότητα και κατ' επένταξη σε κατανάλωση απολυμαντικού. Επιπρόσθετα, το υλικό αυτό δημιουργεί ανεπιθύμητα παραπροϊόντα απολύμανσης (Πολίτη, 2012).

1.4.9 Υπαρξη βιολογικού υμενίου (βιοφίλμ)

Η διαδικασία της απολύμανσης εμποδίζεται και από την ύπαρξη συσσωματωμάτων μικροοργανισμών που προσκολλώνται σε διάφορες επιφάνειες (π.χ. δίκτυο ύδρευσης, αντιδραστήρες). Οι διάφοροι μικροοργανισμοί δημιουργούν βιοφίλμ εκκρίνοντας πολυσακχαρίτες και έτσι τα απολυμαντικά μέσα δεν είναι ικανά να διεισδύσουν εύκολα στο εσωτερικό του υμενίου, με αποτέλεσμα οι μικροοργανισμοί να προφυλάσσονται. Η ανάπτυξη συμβιωτικών σχέσεων μεταξύ των διαφορετικών ειδών μικροοργανισμών, αλλά και η ύπαρξη καταλληλότερων συνθηκών (pH, θερμοκρασία) εντός του υμενίου σε σχέση με το εναιώρημα, ενισχύει την επιβίωση των μικροβίων δυσχεραίνοντας περισσότερο την απολύμανση. Τέλος, η δράση των μικροοργανισμών μπορεί να διαβρώσει τα υλικά των σωληνώσεων και το ελεύθερο χλώριο αντιδρά με τα προϊόντα διάβρωσης μειώνοντας το εναπομείναν απολυμαντικό (Farcas et al., 2012; Φραγγεδάκη, 2014).

1.5 Χαρακτηριστικά του ιδανικού απολυμαντικού

Οι μέθοδοι απολύμανσης νερού που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις για την επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων. Τα σημαντικότερα κριτήρια είναι η απολυμαντική ικανότητα, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και το κόστος. Ακολουθούν τα χαρακτηριστικά του ιδανικού απολυμαντικού (Μήτρακας, 2001; Φραγγεδάκη, 2014):

- υψηλός ρυθμός εξουδετέρωσης παθογόνων μικροοργανισμών ακόμα και σε μεγάλες αραιώσεις
- χαμηλή δραστηριότητα με ουσίες που περιέχονται στο νερό και χαμηλή παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων
- χαμηλή τοξικότητα στον άνθρωπο και στα οικόσιτα ζώα
- χαμηλή τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς
- μηδενικός κίνδυνος κατά το χειρισμό και τη χρήση του
- χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης
- εύκολη και αξιόπιστη ανιχνευσιμότητα στο νερό
- 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
- μη χρωστικό ώστε να μη λεικιάζει
- ικανότητα εξουδετέρωσης οσμών ταυτόχρονα με την απολύμανση
- ομοιογένεια στη σύσταση
- ικανότητα διείσδυσης διαμέσου επιφανειών
- ικανότητα διάλυσης στο νερό και στους κυτταρικούς ιστούς

Είναι φανερό ότι ένα απολυμαντικό είναι αδύνατο να συγκεντρώνει όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Ωστόσο, οι προαναφερθείσες ιδιότητες θα πρέπει να εξετάζονται κατά την αξιολόγηση των εναλλακτικών μεθόδων απολύμανσης, ώστε να επιλεγεί η κατάλληλη λύση.

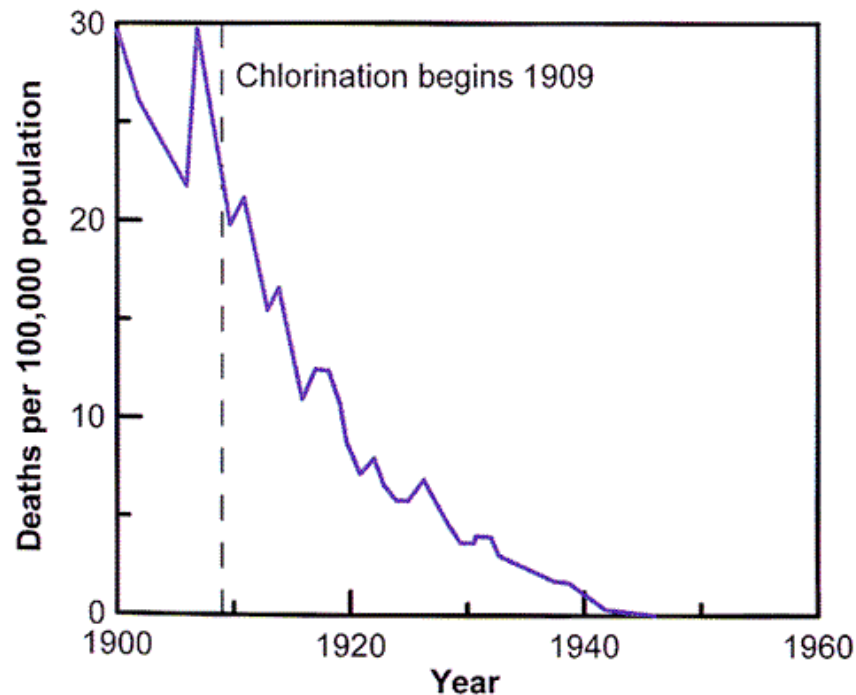
1.6 Συμβατικές μέθοδοι απολύμανσης

Η καταστροφή των βακτηρίων, ιών και άλλων μικροοργανισμών που πιθανότατα φέρουν ασθένειες ή μπορεί να εξελιχθούν σε παθογόνους είναι ο σκοπός των συμβατικών μεθόδων απολύμανσης. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι (Πολίτη, 2012):

- Χλωρίωση
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV)
- Οζόνωση

1.6.1 Χλωρίωση

Η πρώτη, αλλά και η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την απολύμανση υγρών αποβλήτων και πόσιμου νερού είναι η χλωρίωση. Η δυσάρεστη γεύση και οσμή του νερού στις αρχές της δεκαετίας του '40 στις Η.Π.Α. οδήγησαν σε προσπάθεια βελτίωσης της μεθόδου. Νέες μέθοδοι χλωρίωσης ή και παραλλαγές της απολύμανσης με χλώριο αναπτύχθηκαν όχι μόνο για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που αναφέρθηκαν, αλλά και τη διαχείριση θεμάτων που αφορούν την ασφαλή διαχείριση των εγκαταστάσεων απολύμανσης, την ελάττωση των επιπτώσεων των παραπροϊόντων απολύμανσης, τη μείωση του λειτουργικού κόστους και τη βελτίωση της απολυμαντικής δράσης (Parsons et al., 2004).



Διάγραμμα 1. Θάνατοι τυφοειδούς πυρετού από την αρχή της χλωρίωσης του νερού στις ΗΠΑ (<http://cierzo.sabra.arizona.edu/programs/akyn/disinfection.html>)

Παρ' ότι το χλώριο (Cl_2) είναι τοξικό για τον άνθρωπο και τα ζώα, οι χαμηλές συγκεντρώσεις που απαιτούνται για την καταστροφή των μικροβίων είναι ακίνδυνες. Επιπλέον, το χλώριο λειτουργεί και ως οξειδωτικός παράγοντας διασπώντας οργανικές ενώσεις.

Ως ελεύθερο διαθέσιμο χλώριο ή υπολειμματικό χλώριο ορίζεται το τμήμα του συνολικά υπάρχοντος ενεργού χλωρίου, το οποίο βρίσκεται σε μορφή υποχλωριώδους οξέως (HOCl) και υποχλωριωδών ιόντων (OCl^-). Το ενεργό χλώριο είναι το άθροισμα όλων των ενώσεων χλωρίου που υπάρχουν σε κάποια χρονική στιγμή στο νερό και έχουν απολυμαντική δράση.

Η περιεκτικότητα των οργανικών ενώσεων στο νερό καθορίζει την ποσότητα του χλωρίου που απαιτείται για απολύμανση. Εφόσον, η περιεκτικότητα του ελεύθερου διαθέσιμου χλωρίου μετά την ανάμειξη και οξείδωση είναι περίπου 0.2 ppm έχει επιτευχθεί πλήρης απολύμανση. Συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 0.2 ppm αποδίδουν στο νερό γεύση και οσμή, ενώ μικρότερες δεν εξασφαλίζουν πλήρη απολύμανση. Δεν είναι απολύτως σαφής ο τρόπος που το χλώριο θανατώνει τα μικρόβια, εντούτοις φαίνεται ότι διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη των βακτηρίων και αδρανοποιεί ορισμένα ένζυμα που είναι απαραίτητα για την επιβίωσή τους. Η αντίδραση αδρανοποίησης των ενζύμων από το χλώριο είναι αντιστρέψιμη, όποτε σε χαμηλές συγκεντρώσεις χλωρίου είναι πιθανό τα ένζυμα να επανασχηματιστούν και να συνεχίσουν τη λειτουργία τους. Τόσο για την ασφάλεια του αποδέκτη όσο και για την επιβεβαίωση της επαρκούς απολύμανσης, η περιεκτικότητα του χλωρίου θα πρέπει να ελέγχεται συχνά. Ελάχιστος χρόνος επαφής για την αδρανοποίηση των μικροοργανισμών θεωρούνται τα 15-30 min (Νταρακάς, 2009; Μάρακας, 2006).

Οι βασικές μορφές με τις οποίες το χλώριο προστίθεται στο νερό ως απολυμαντικό είναι:

i. Ελεύθερο χλώριο (Cl_2)

Κατά την προσθήκη *αέριου χλωρίου* στο νερό πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση:



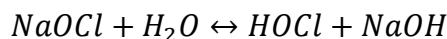
Στη συνέχεια, το υποχλωριώδες οξύ (HOCl) που σχηματίζεται —όντας ένα ασθενές οξύ— διασπάται κατά τον ακόλουθο τρόπο σε ιόντα υδρογόνου (H^+) και υποχλωριώδη ιόντα (OCl^-):



Για υψηλές τιμές pH υπερισχύουν τα υποχλωριώδη ιόντα (OCl^-), ενώ για χαμηλές υπερισχύει το υποχλωριώδες οξύ (HOCl) με το δεύτερο να έχει ισχυρότερη απολυμαντική δράση. Το μεγαλύτερο μέρος των μικροοργανισμών έχει αρνητικό φορτίο στο νερό, με αποτέλεσμα να απωθεί τα υποχλωριώδη ιόντα δυσκολεύοντας τη διείσδυση τους στα κύτταρα σε αντίθεση με το υποχλωριώδες οξύ που πλησιάζει και διεισδύει ευκολότερα (Μάρακας, 2006).

ii. Υποχλωριώδες Νάτριο (NaOCl)

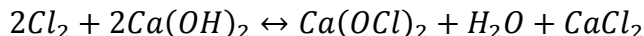
Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα με την προσθήκη υποχλωριώδους νατρίου είναι:



Για υψηλές τιμές pH, το υποχλωριώδες οξύ μετατρέπεται σε υποχλωριώδη ιόντα με χαμηλότερη απολυμαντική δράση, οπότε και είναι απαραίτητη η διόρθωσή του ώστε να πάρει τιμή μικρότερο του 7.5

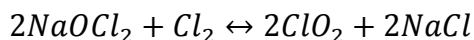
iii. Υποχλωριώδες Ασβέστιο (Ca(OCl)_2)

Το υποχλωριώδες ασβέστιο χρησιμοποιείται σε μικρότερες εγκαταστάσεις ως οικονομικότερη λύση έναντι του ελεύθερου χλωρίου. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι:



iv. Διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2)

Το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2) δε διατίθεται σε εμπορεύσιμη μορφή και πρέπει να παράγεται στο σημείο χρήσης κάτω από αυστηρές συνθήκες ασφαλείας σύμφωνα με την αντίδραση:



Έχει καλή απολυμαντική δράση και δημιουργεί πολύ λίγα παραπροϊόντα, όπως τριαλομεθάνια. Το ClO_2 είναι αέριο που παραμένει σαν υπόλειμμα στο νερό για μικρό χρονικό διάστημα και σε σύγκριση με το ελεύθερο χλώριο παρουσιάζει καλύτερη δράση έναντι παθογόνων βακτηρίων, αλλά μικρότερη έναντι ιών (Πολίτη, 2012).

Αξιολόγηση της μεθόδου:

Η ευκολία στην εφαρμογή, το χαμηλό κόστος, η ισχυρή δραστηριότητα σε μεγάλο φάσμα μικροβίων και η υπολειμματική δράση (το χλώριο παραμένει δραστικό για αρκετό χρονικό διάστημα μέσα στο νερό) είναι πλεονεκτήματα που οδήγησαν σε ευρεία χρήση της μεθόδου (Δρούμπαλη, 2010).

Παρ' όλα αυτά, η απολύμανση με χλώριο έχει προκαλέσει προβληματισμό λόγω των μειονεκτημάτων της. Συνήθως είναι η εμφάνιση δυσάρεστης γεύσης και οσμής εξαιτίας του χλωρίου ή παραπροϊόντων (Rook, 1974; Bellar et al., 1974).

Κατά την αντίδραση ορισμένων χημικών ενώσεων που περιέχονται στο νερό με το χλώριο δημιουργούνται επικίνδυνα παραπροϊόντα όπως τα τριαλογονομεθάνια, τα οποία βρέθηκε ότι προκαλούν καρκίνο σε εργαστηριακά ζώα. Γι' αυτό το λόγο θεσπίστηκαν όρια από διάφορες χώρες –όπως οι Η.Π.Α.– τόσο για τα τριαλογονομεθάνια, όσο και για άλλα παραπροϊόντα απολύμανσης, όπως τα αλογονωμένα οξικά οξέα που σχηματίζονται από το χλώριο και τις χλωραμίνες, ενώσεις που περιέχουν το χλωριώδες ανιόν (ClO_2^-) που σχηματίζεται κυρίως από το διοξείδιο του χλωρίου και ενώσεις που περιέχουν το βρωμικό ανιόν (BrO_3^-) το οποίο σχηματίζεται κυρίως κατά την οζόνωση. Εντούτοις, Ο Διεθνής Οργανισμός για την έρευνα στον Καρκίνο προχώρησε σε εξέταση της καρκινικής δράσης του χλωριωμένου πόσιμου νερού και των τριαλογονομεθανίων και αποφάνθηκε ότι το χλωριωμένο πόσιμο νερό δεν μπορεί να καταταχτεί ως καρκινογόνο ούτε στα ζώα ούτε στους ανθρώπους (Van Leeuwen, 2000). Σήμερα, εκτός των προαναφερθέντων, θεωρούνται μεγάλης σημασίας για την υγεία και άλλα παραπροϊόντα όπως τα ιωδιούχα οξέα, βρωμιούχα νιτρομεθάνια, ιωδιούχα τριαλογονομεθάνια, αλογονωμένα αμίδια, αλογονωμένες φουρανόνες, αλογονωμένες πυρόλες, αλογονωμένες κινόνες, αλογονωμένες κετόνες, αλογονωμένες αλδεΐδες, αλογονωμένα νιτρίλια και νιτροζαμίνες. Ακόμη, φαίνεται ότι τα παραπροϊόντα που περιέχουν άζωτο (“N-DBPs”), είναι πιο τοξικά για το γενετικό υλικό και τα κύτταρα εν συγκρίσει με εκείνα που δεν περιέχουν (Φραγγελδάκη, 2014). Ακολουθεί πίνακας με τα όρια των ενώσεων για τα οποία έχει θεσπιστεί σχετική ρύθμιση.

Πίνακας 4. Οδηγίες για τα παραπροϊόντα απολύμανσης νερού (Φραγγελδάκη, 2014)

<i>U.S. EPA regulations</i>	<i>MCL (mg/L)</i>
Total THMs (chloroform, bromodichloromethane, chlorodibromomethane, bromoform)	0.080
5 Haloacetic acids (chloro-, bromo-, dichloro-, dibromo-, trichloroacetic acid)	0.060
Bromate	0.010
Chlorite	1.0
<i>World Health Organization (WHO) guidelines</i>	<i>Guideline value^a (mg/L)</i>
Chloroform	0.3
Bromodichloromethane	0.06
Chlorodibromomethane	0.1
Bromoform	0.1
Carbon tetrachloride	0.004
Chloroacetic acid	0.02
Dichloroacetic acid	0.05 ^b
Trichloroacetic acid	0.2
Bromate	0.01 ^b
Chlorite	0.7 ^b
Dichloroacetonitrile	0.02 ^b
Dibromoacetonitrile	0.07
Cyanogen chloride	0.07
2,4,6-trichlorophenol	0.2
N-Nitrosodimethylamine (NMDA)	0.1
<i>European Union Standards</i>	<i>Standard value^a (mg/L)</i>
Total THMs	0.1
Bromate	0.01 ^c
<i>Other regulations</i>	<i>MCL (ng/L)</i>
NMDA	9 ^d , 10 ^e
^a World Health Organization (WHO) guidelines on THMs state that the sum of the ratio of the concentration of each THM to its respective guideline value should not exceed unity. WHO guidelines can be found at http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/ . European Union drinking water standards can be found at www.nucfilm.com/eu_water_directive.pdf	
^b Provisional guideline value	
^c Where possible, without compromising disinfection, EU member states should strive for a lower value	
^d Ontario, Canada	
^e California, U.S.	

Για την ελαχιστοποίηση των πιθανών τοξικών αντιδράσεων από υπολείμματα χλωρίου και των παραπροϊόντων του στους υδρόβιους οργανισμούς –ειδικά σε περιπτώσεις επαναχρησιμοποίησης νερού– απαιτείται αποχλωρίωση του χλωριωμένου νερού.

Τέλος, η ύπαρξη ανθεκτικών μικροοργανισμών στο χλώριο –όπως ορισμένοι ιοί και παθογόνα βακτήρια– ελλοχεύει κινδύνους μιας και το χλωριωμένο νερό δεν καθίσταται απολύτως καθαρό. Παράσιτα όπως η *Giardia* και το *Cryptosporidium* είναι υπεύθυνα για πολλές γαστρεντερικές παθήσεις και απαιτούν τη χρήση εναλλακτικών μεθόδων απολύμανσης (Δρούμπαλη, 2010).

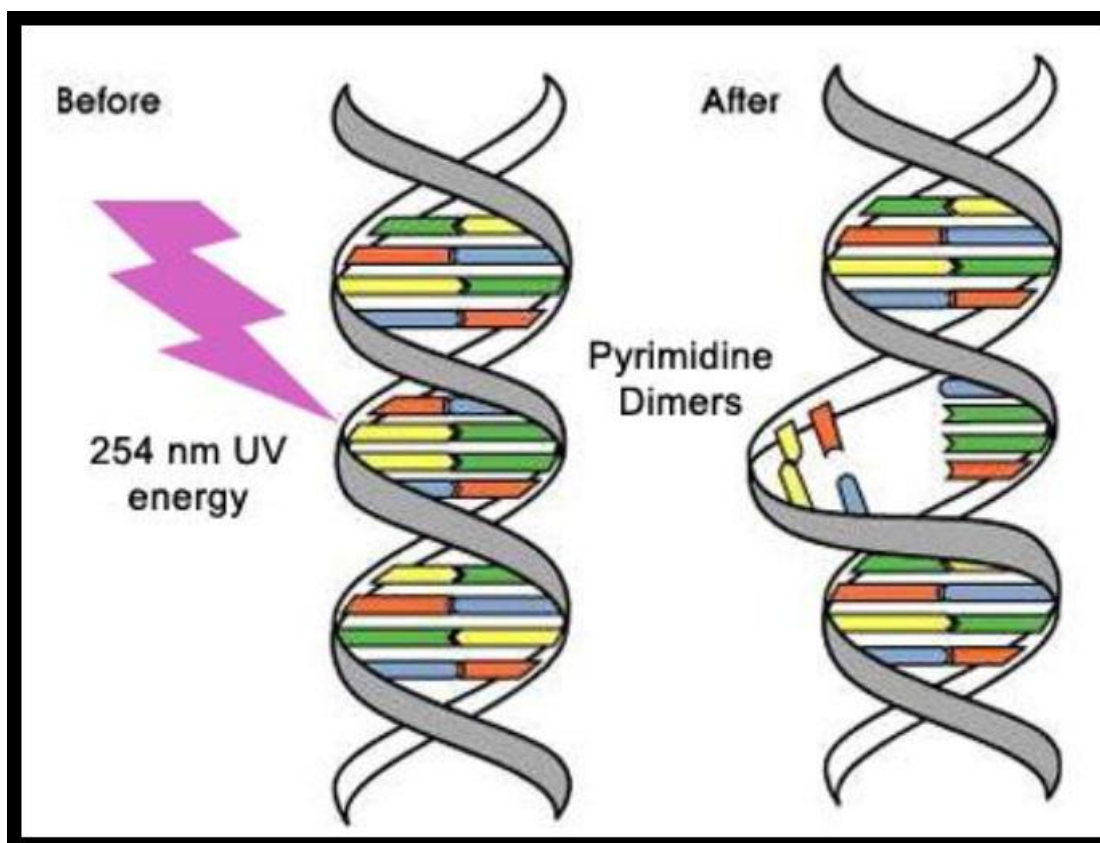
1.6.2 Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV)

Η ανάπτυξη της λάμπας ατμών υδραργύρου και του σωλήνα χαλαζία συντέλεσε στην καινοτόμο χρήση της υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας για την απολύμανση νερού το 1910 στη Μασσαλία (Henry et al., 1910). Από τη δεκαετία του '80, η Ευρώπη έκανε ευρεία τη χρήση αυτής της τεχνικής απολύμανσης για τον έλεγχο μόλυνσης υπογείων υδάτων. Η χλωρίωση και η οζόνωση –κατά τη χρήση χαμηλών τιμών CT για τον περιορισμό σχηματισμού ενώσεων με το βρωμικό ανιόν (BrO_3^-)– όντας μη αποτελεσματικές εναντίον του *Cryptosporidium* και της *Giardia* εν συγκρίσει με την υπεριώδη (UV) ακτινοβολία οδήγησε στην εφαρμογή της τελευταίας ως βασικής μεθόδου απολύμανσης (Hijnen et al., 2006).

Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι αόρατη ακτινοβολία, με το ηλεκτρομαγνητικό της φάσμα να βρίσκεται μεταξύ των ακτίνων X και του ορατού φωτός (Κυριακόπουλος, 2009) –δηλαδή 100 nm - 400 nm. Η μη ιονίζουσα ηλεκτρομαγνητική ενέργεια αυτή διακρίνεται σε 4 περιοχές, σύμφωνα με τη Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού, CIE (Paul Chen et al., 2007):

- UV-A (315-400 nm)
- UV-B (280-315 nm)
- UV-C (200-280 nm)
- V-UV (100-200 nm)

Η ζώνη με τη μείζονα σημασία είναι η UV-C, αφού παρέχει ισχυρή φωτοχημική δράση για την καταστροφή/αποδιάταξη του DNA και την παύση της λειτουργίας του αναπαραγωγικού μηχανισμού. Η μέγιστη απορρόφηση της UV ακτινοβολίας από τα νουκλεϊκά οξέα επιτυγχάνεται στα 250-265 nm. Όπως φαίνεται και στην εικόνα που ακολουθεί, κατά την απορρόφηση ενέργειας από το γενετικό υλικό σχηματίζονται δεσμοί διμερών πυριμιδίνης στην ίδια αλυσίδα DNA, εμποδίζοντας έτσι τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων. Έτσι, ο μικροοργανισμός γίνεται ακίνδυνος και θανατώνεται (Μήτρακας, 2001; Λέκκας, 2005).



Εικόνα 1. Μηχανισμός δράσης της UV ακτινοβολίας (Μήτρακας Μ., 2001)

Η ευαισθησία των διάφορων μικροοργανισμών στην υπεριώδη ακτινοβολία ποικίλλει και εξαρτάται από την αντίσταση των πρώτων στη διείσδυση της δεύτερης. Όσον αφορά στα βακτήρια, η αντίσταση αυτή καθορίζεται από την χημική σύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος και το πάχος του (Νταρακάς, 2009).

Η ποσότητα-δόση της UV ενέργειας που απορροφάται από τα μικρόβια επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Η δόση είναι ανάλογη της έντασης της παρεχόμενης ακτινοβολίας (ενέργεια, mW), του χρόνου έκθεσης του μικροοργανισμού σε αυτήν (διάρκεια ακτινοβολίας, sec) και αντιστρόφως ανάλογη με την επιφάνεια του υγρού στο οποίο εφαρμόζεται (cm^2). Επομένως, μονάδα μέτρησης της δόσης είναι $\left[\frac{\text{mW} \cdot \text{sec}}{\text{cm}^2} \right]$. Επιπλέον, για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα το νερό θα πρέπει να είναι απαλλαγμένο από αιωρούμενα στερεά και οργανικές ή ανόργανες ενώσεις που απορροφούν το φως, μιας και αύξηση της δόσης μπορεί να μειώσει την απολυμαντική δράση λόγω προσρόφησης των βακτηρίων στα αιωρούμενα σωματίδια (Νταρακάς, 2009).

Η συνηθέστερη πηγή ακτινοβολίας UV-C είναι οι λαμπτήρες ατμών υδραργύρου από χαλαζία ή παρεμφερές υλικό που 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 (Μάρακας, 2006).

Αξιολόγηση της μεθόδου:

Η ακτινοβολία UV είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απενεργοποίηση της πλειοψηφίας των ιών, σπορίων και κύστεων πρωτοζώων (Gerba et al., 2002; Okoh et al., 2007) εν

συγκρίσει με τη χλωρίωση, χωρίς την δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων –στις δοσολογίες που χρησιμοποιούνται– και την ύπαρξη υπολειμματικής δράσης (Δρόσου, 2007). Επιπρόσθετα, δεν συμβάλλει στην αύξηση των ολικών διαλυμένων στερεών (Total Dissolved Solids, TDS) στην επεξεργασμένη ροή, ενώ είναι ικανή να καταστρέψει ανθεκτικά οργανικά συστατικά όπως η Ν-νιτροσοδιμεθυλαμίνη (NDMA) (Metcalf & Eddy, 1991) –ουσία τοξική για το ήπαρ (George et al., 2001; Peto et al., 1991) που παράγεται κατά τις βιομηχανικές διαδικασίες και ανιχνεύεται σε επεξεργασμένα τρόφιμα καταλήγοντας στο νερό (Andrzejewski et al., 2005). Τέλος, απαιτεί μικρότερο χώρο συγκριτικά με την απολύμανση με χλώριο και είναι περισσότερο ασφαλής σε σχέση με τη χρήση χημικών απολυμαντικών (Metcalf & Eddy, 1991).

Στον αντίποδα, η απουσία υπολειμματικής συγκέντρωσης καθιστά αδύνατη την άμεση μέτρηση για τον έλεγχο απόδοσης της μεθόδου (Metcalf & Eddy, 1991). Ο κρίσιμος υδραυλικός σχεδιασμός του συστήματος κάνει τη διαδικασία αρκετά δαπανηρή και ενεργοβόρα (Hoyer, 2004), καθώς είναι αναγκασίως μεγάλος αριθμός λαμπτήρων, οι οποίοι χάνουν σε απόδοση κατά τη διάρκεια ζωής τους και απαιτούν συχνό καθαρισμό με οξύ για την απομάκρυνση επικαθίσεων αλάτων (Νταρακάς, 2009). Επιπλέον, η αδρανοποίηση των αδενοϊών που βρίσκονται στο νερό και που είναι αρκετά ανθεκτικοί απαιτούν επεξεργασία με πολυχρωματική ακτινοβολία μέσης πίεσης, σε αντίθεση με τη χαμηλής πίεσης μονοχρωματική ακτινοβολία που χρησιμοποιείται συνήθως (Linden et al., 2007). Παράλληλα, ορισμένοι μικροοργανισμοί –με προσβεβλημένο DNA, λόγω έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία– όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού γαλάζιου φωτός (310-510 nm) μπορούν να επανορθώσουν τη βλάβη που έχουν υποστεί. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φωτοενεργοποίηση και αφορά ορισμένους μικροοργανισμούς όπως η *Shigella* (Νταρακάς, 2009), η *E.coli* και άλλα ολικά κολοβακτηριοειδή (Okoh et al., 2007). Ωστόσο, αυτό δεν αφορά στους ιούς.

1.6.3 Οζόνωση

Την τελευταία 20ετία, η επεξεργασία νερού και λυμάτων με αέριο όζον (O_3) κερδίζει έδαφος έναντι της χλωρίωσης και ιδιαίτερα σε βιομηχανικές εφαρμογές και περιπτώσεις ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης. Το όζον –ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο συγκριτικά με άλλα οξειδωτικά όπως το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2) (Δελήμπασης, 2001) – είναι ένα άχρωμο αέριο με δριμύα οσμή που σχηματίζεται κατά την έκθεση του οξυγόνου σε ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης ή από την υπεριώδη ακτινοβολία.

Το όζον συνήθως ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στο επίπεδο της θάλασσας της τάξης του 0.1 ppm, καθώς είναι εξαιρετικά ασταθές κι επομένως δύσκολο να βρεθεί. Ο χρόνος ζωής του είναι περίπου 30 min πριν μετατραπεί σε οξυγόνο. Γι' αυτό το λόγο, το όζον παράγεται βιομηχανικά σε ειδικό αντιδραστήρα (οζονιστήρα) με ηλεκτρική εκκένωση ανάμεσα σε 2 ηλεκτρόδια τάσης 10-20 kV είτε από κατάλληλα επεξεργασμένο ατμοσφαιρικό αέρα είτε από καθαρό οξυγόνο (Κυριακόπουλος, 2009; Νταρακάς, 2009).

Η ποσότητα του όζοντος που απαιτείται ποικίλλει ανάλογα με την χρήση και ποιότητα του νερού. Για βιολογικά κατεργασμένα λύματα είναι απαραίτητα τα 15-20 g/m³ με διάρκεια αντίδρασης 15-30 min, ενώ για πλήρη καταστροφή των κυτταρικών δεσμών ακόμα και των ιών απαιτείται υπολειμματική συγκέντρωση 0.2-0.5 mg/L και χρόνο επαφής 6 min (Νταρακάς, 2009).

Αξιολόγηση της μεθόδου:

Η οζόνωση είναι αποδοτική σε διάφορους τύπους υδάτων όπως επιφανειακά και υπόγεια πόσιμα ύδατα, οικιακά και βιομηχανικά λύματα με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση ή απόθεση σε φυσικούς υδάτινους αποδέκτες αλλά και νερό πισίνας και πύργων ψύξης (Gottschalk et al., 2010) και ικανότατη να καταστρέψει ταχύτατα ανθεκτικούς μικροοργανισμούς σε άλλα απολυμαντικά (π.χ. χλώριο), όπως αμοιβάδες, κόκκους, μύκητες, μυξομύκητες, φύκη, σπόρους και κύστες πρωτοζώων. Η απολύμανση επιτυγχάνεται σχεδόν ακαριαία, αφού απαιτούνται μικροί χρόνοι εφαρμογής (~10 min) και η μέθοδος παρουσιάζει μικρή ευαισθησία σε αλλαγές pH και θερμοκρασίας εφόσον διατηρεί την αποτελεσματικότητά της για 2-30 °C και pH 6-10. Επίσης, βελτιώνεται η ποιότητα του υδάτινου αποδέκτη λόγω της υψηλής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου στο αέριο εξόδου και ταυτόχρονα επιτυγχάνεται μείωση του χρώματος και της θολερότητας των αποβλήτων, ενώ δεν προκαλείται αύξηση της συγκέντρωσης των ολικών διαλυμένων στερεών (Total Dissolved Solids, TDS). Τέλος, δεν δημιουργούνται προβλήματα στον υδάτινο αποδέκτη, αφού το υπολειμματικό όζον –παρ' ότι τοξικό– αποσυντίθεται ταχύτατα (Νταρακάς, 2009).

Μολαταύτα, η οζόνωση χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο στάδιο κατά την απολύμανση (Gottschalk et al., 2010), καθώς ο μικρός χρόνος ζωής απαιτεί την άμεση χρήση του όζοντος μετά την παραγωγή (Νταρακάς, 2009), ακολουθούμενη από απολυμαντικά με υπολειμματική συγκέντρωση. Είναι αξιοσημείωτο ότι κατά τη χρήση όζοντος σχηματίζονται επικίνδυνες ενώσεις όπως εποξειδία, βρωμικά και βρωμιωμένες οργανικές ενώσεις κυρίως όταν βρίσκονται βρωμιούχα άλατα σε υψηλά επίπεδα μέσα στο νερό και μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή βρωμονιτρομεθανίων, τα οποία ενοχοποιούνται για τοξικές επιδράσεις στο γενετικό υλικό αλλά και σε ολόκληρα τα κύτταρα (Plewa et al., 2004; Krasner et.al., 2006). Επιπλέον, η ανάγκη πιλοτικής εγκατάστασης καθιστά την οζόνωση μια διαδικασία με μεγάλο κόστος (πάγιο και λειτουργικό) (Νταρακάς, 2009).

1.7 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι (Advanced Oxidation Processes)

Οι συνήθεις μέθοδοι (φυσικές, χημικές, βιολογικές) που εφαρμόζονται για την αντιμετώπιση της ρύπανσης των επιβαρυνμένων επιφανειακών και υπογείων υδάτων εγείρουν προβληματισμούς –με κύριο τη δημιουργία μεταλλαξιογόνων ή και καρκινογόνων παραπροϊόντων χλωρίωσης (Lu et al., 2009)– και συνεπώς οδήγησαν στην εύρεση και ανάπτυξη νέων μεθόδων για τον καθαρισμό τους (Δραγανίγος, 2009).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη και εφαρμογή των «Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης» (Advanced Oxidation Processes – AOPs). Στις μη φωτοχημικές AOPs ανήκει η οξείδωση με O_3/OH^\cdot , O_2/H_2O_2 , οι διαδικασίες Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η ραδιόλυση, η επεξεργασία με υπερήχους κτλ. Ενώ, στις φωτοχημικές διαδικασίες διακρίνουμε τη φωτόλυση νερού σε UVV, UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ H_2O_2/O_3 , τις φωτο-Fenton διαδικασίες και την ετερογενή φωτοκατάλυση ($TiO_2/UV-A$). Η ανοργανοποίηση ανθεκτικών οργανικών ενώσεων και η αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών και παραπροϊόντων απολύμανσης οφείλονται στην παραγωγή δραστικών ενδιάμεσων ειδών (Reactive Oxygen Species – ROS) όπως H_2O_2 , HO^\cdot , $O_2^{\cdot-}$, O_3 (Δημητρακοπούλου, 2013)

Τα δραστικά ενδιάμεσα –κυρίως οι ρίζες υδροξυλίου (HO[•]) που αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο με δυναμικό οξείδωσης 2.8V– επιτυγχάνουν την καταστροφή των μικροβίων βλάπτοντας τις πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα και τις μεμβράνες των κυττάρων. Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τα διαλυτά συστατικά ξεκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης, δηλαδή αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H⁺ για τη δημιουργία υπεροξειδικών ριζών οι οποίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις για την πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ανόργανα άλατα (Carp et al., 2004). Επιπλέον, οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση.

Οι AOPs χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια και παρέχουν τη δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας. Εντούτοις, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι σχετικά ακριβά και η χρήση πηγών φωτός για την παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας αυξάνουν περαιτέρω το κόστος (Πούλιος, 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Φωτοκατάλυση

Στη Χημεία, η φωτοκατάλυση ορίζεται ως η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη, ο οποίος είναι ικανός να μειώσει την ενέργεια ενεργοποίησης χωρίς ο ίδιος να καταναλωθεί (Mills and Le Hunte, 1997), προσφέροντας έτσι έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την πραγματοποίηση της. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται από την ικανότητα του καταλύτη –όταν αυτός ενεργοποιείται από κατάλληλη ακτινοβολία– να δημιουργήσει ζεύγη ηλεκτρονίου οπής, τα οποία παράγουν ελεύθερες ρίζες (π.χ. HO[•]) που μπορούν να υποβληθούν σε δευτερεύουσες αντιδράσεις. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και σε ζωντανούς οργανισμούς ονομάζεται φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης.

Η φωτοκατάλυση μπορεί να διακριθεί σε ομογενή φωτοκατάλυση όπου ο καταλύτης και το εναιώρημα βρίσκονται στην ίδια φάση και σε ετερογενή όπου ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από το εναιώρημα.

2.1 Ομογενής φωτοκατάλυση

Στην ομογενή φωτοκατάλυση, τα αντιδραστήρια και οι φωτοκαταλύτες υπάρχουν στην ίδια φάση. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι ομογενείς φωτοκαταλύτες περιλαμβάνουν το όζον (O₃) και τα συστήματα φωτο-Fenton (Fe⁺ και Fe⁺/H₂O₂).

2.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η αποτελεσματικότητα που έχει επιδείξει η ετερογενής φωτοκατάλυση με τη χρήση ημιαγωγικών καταλυτών (π.χ. TiO₂, ZnO, SrTiO₃, WO₃, Fe₂O₃, ZnS, GaP, CdS, BiVO₄) απέναντι σε μη βιοδιασπώμενους ρύπους στα υγρά απόβλητα και στον αέρα, αλλά και στην απολύμανση νερού οδήγησε στη ραγδαία ανάπτυξή της την τελευταία δεκαετία.

2.2.1 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, κατά το οποίο φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική ή χημική. Κάθε μόριο ημιαγωγού που βρίσκεται σε επαφή με το εναιώρημα λειτουργεί –υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος– από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου άνοδος και κάθοδος συνυπάρχουν (Μανιός, 2003). Ειδικότερα, κατά το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοιχτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διφασική περιοχή (κλειστό

κύκλωμα) (Κωσταδήμα, 2013). Απαραίτητη προϋπόθεση για την εμφάνιση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου είναι η ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγωγικών υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να την μετατρέψουν σε φορέα του ηλεκτρικού ρεύματος (e^-/h^+) και η ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα (Παλαιολόγου, 2007).

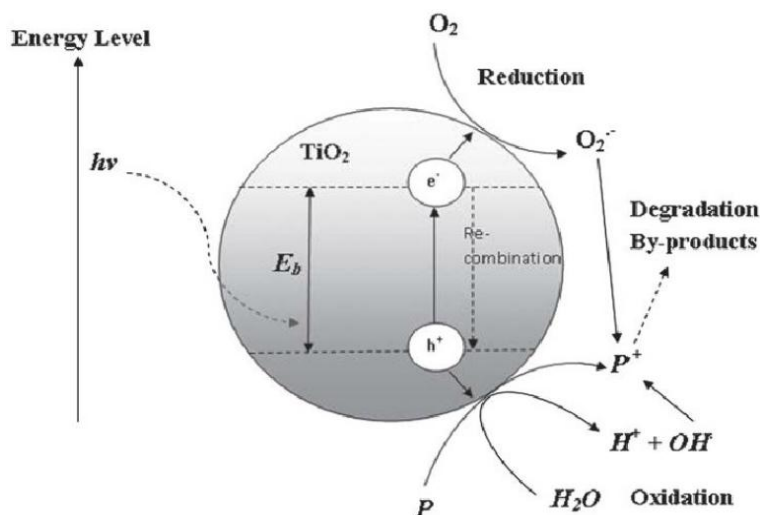
Όπως υποστηρίζει το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονική δομή των περισσότερων ημιαγωγικών υλικών –σε αντίθεση με τα μέταλλα που έχουν μια συνέχεια ηλεκτρονικών καταστάσεων– αποτελείται από δύο ενεργειακές στάθμες, ενώ παρεμβάλλεται μια κενή ενεργειακή περιοχή. Η ανώτερη στάθμη που είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια (e^-) ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band), ενώ η χαμηλότερη, ελεύθερη από ηλεκτρόνια στάθμη, ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conductivity band). Μεταξύ των δύο ζωνών παρεμβάλλεται η απαγορευμένη ζώνη και ενεργειακό κενό ανάμεσα τους ορίζεται ως ενεργειακό χάσμα (E_{bg} , band gap energy) (Ευγενίδου, 2010).

Όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα απορροφάται από τον ημιαγωγό, ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας μια θετική οπή στη ζώνη σθένους (Parsons, 2004). Αυτό το στάδιο αναφέρεται ως «φωτοδιεγερμένη» κατάσταση ημιαγωγού. Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο και η οπή μπορούν να ανασυνδυαστούν και να απελευθερώσουν την ενέργεια που αποκτήθηκε από τη διέγερση του ηλεκτρονίου ως θερμότητα. Ο ανασυνδυασμός είναι ανεπιθύμητος και σημαίνει αναποτελεσματικό φωτοκαταλύτη. Ο απώτερος σκοπός της διαδικασίας είναι να έχουμε μια αντίδραση μεταξύ διεγερμένων ηλεκτρονίων και ενός οξειδωτικού για να παραχθεί ένα ανηγμένο προϊόν, καθώς επίσης και μια αντίδραση μεταξύ των παραγόμενων οπών και ενός αναγωγικού για να παραχθεί ένα οξειδωμένο προϊόν. Λόγω της παραγωγής θετικών οπών και ηλεκτρονίων, αντιδράσεις οξειδοαναγωγής λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ημιαγωγών. Στην οξειδωτική αντίδραση, οι θετικές οπές αντιδρούν με την υγρασία που υπάρχει στην επιφάνεια και παράγουν μια ρίζα υδροξυλίου (Παλαιολόγου, 2007; Δημητράκοπούλου, 2013). Στην περίπτωση του TiO_2 που χρησιμοποιείται λόγω του μοναδικού ηλεκτρονίου του εξωτερικού του τροχιακού, το ενεργειακό χάσμα είναι 3.2 eV και το απαραίτητο μήκος κύματος για «φωτοδιέγερση» είναι: $\frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm} (\text{σταθερά του Planck}, h)}{3.2 \text{ eV}} = 388 \text{ nm}$. Η ακολουθία των αντιδράσεων οξειδωσης-αναγωγής που λαμβάνουν χώρα στη φωτοδιεγερόμενη επιφάνεια είναι η παρακάτω (Φραγγεδάκη, 2014):

- I. Φωτονιακή διέγερση του καταλύτη: $TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$
- II. Παγίδευση του e^- : $e_{cb}^- \rightarrow e_{tr}^-$
- III. Παγίδευση της h^+ : $h_{vb}^+ \rightarrow h_{tr}^+$
- IV. Ανασυνδυασμός ηλεκτρονίου-οπής: $e_{tr}^- + h_{vb}^+ (h_{tr}^+) \rightarrow e_{cb}^- + \text{Θερμότητα}$
- V. Παγίδευση φωτοδιεγερμένου e^- : $(O_2)_{ads} + e^- \rightarrow O_2^{\cdot -}$
- VI. Οξείδωση των υδροξυλίων: $OH^- + h^+ \rightarrow HO^{\cdot}$
- VII. Φωτοαποδόμηση από HO^{\cdot} : $R-H + HO^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + H_2O$
- VIII. Άμεσες οπές: $R + h^+ \rightarrow R^+ \rightarrow \text{Ενδιάμεσα/Τελικά προϊόντα αποδόμησης}$
- IX. Πρωτονίωση των υπεροξειδίων: $O_2^{\cdot -} + OH^{\cdot} \rightarrow HOO^{\cdot}$
- X. Αμφιπαγίδευση e^- : $HOO^{\cdot} + e^- \rightarrow HO_2^-$
- XI. Σχηματισμός H_2O_2 : $HOO^{\cdot} + H^+ \rightarrow H_2O_2$

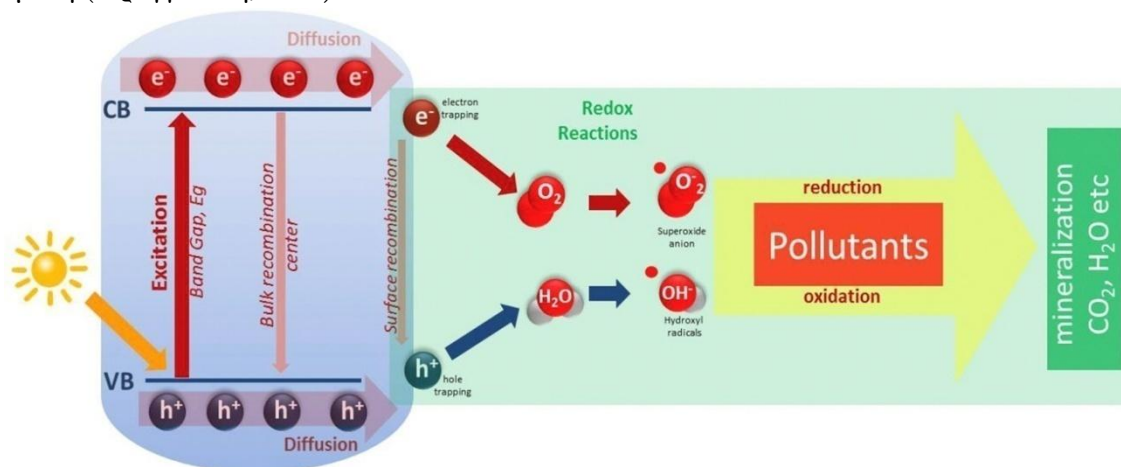
Οπότε συνολικά:

- XII. Οργανικές ενώσεις + $TiO_2 + h\nu \rightarrow \text{ενδιάμεσα} \rightarrow CO_2 + H_2O$



Εικόνα 2.1. Φωτοεπαγόμενος σχηματισμός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής στην επιφάνεια κόκκου TiO_2 παρουσία ρόπου (P) (Φραγγελδάκη, 2014)

Στην εξίσωση (IV) τα e_{tr}^- και h_{tr}^+ αναπαριστούν το ηλεκτρόνιο που παγιδεύεται στην επιφάνεια της ζώνης αγωγιμότητας και την οπή που παγιδεύεται στη ζώνη σθένους αντίστοιχα, τα οποία συνήθως περιβάλλονται από καταλύτη και δεν ανασυνδυάζονται αμέσως μετά τη διέγερση (Furube et al., 2001). Η παρουσία δεκτών ηλεκτρονίων είναι κρίσιμης σημασίας, καθώς χωρίς αυτούς το διεγερμένο ηλεκτρόνιο ανασυνδυάζεται με την οπή της ζώνης σθένους σε nanoseconds με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Ο ανασυνδυασμός του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής αποτρέπεται από την παρουσία οξυγόνου που επάγει το σχηματισμό ριζών υπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\bullet-}$), όπως φαίνεται στην εξίσωση (V). Στη συνέχεια, οι ρίζες υπεροξειδίου μπορούν να λάβουν πρωτόνια για το σχηματισμό ριζας υδροϋπεροξειδίου (HO_2^{\bullet}) και έπειτα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) κατά τις εξισώσεις (IX) και (X), αντίστοιχα. Η HO_2^{\bullet} μπορεί επίσης να αποτελέσει δέκτη ηλεκτρονίου κι έτσι η συνύπαρξη αυτών των ριζών είναι ικανή να επιμηκύνει ακόμη περισσότερο το χρόνο μέχρι τον ανασυνδυασμό. Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και μορίων νερού είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης, καθώς χωρίς αυτά οι δραστικές ρίζες υδροξυλίου δεν θα μπορούσαν να σχηματιστούν και η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων θα ήταν ανέφικτη (Φραγγελδάκη, 2014).



Εικόνα 2. Βασικές διεργασίες στη φωτοκατάλυση ημιαγωγών (Binas et al., 2017)

Ο ρυθμός φωτοαποδόμησης των οργανικών ενώσεων σχετίζεται άμεσα με την κάλυψη της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη (Vinodgopal et Kamat, 1992), κάτι που μαρτυρά τη σπουδαιότητα της προσρόφησης των μορίων ή της επιφανειακής επαφής με τον καταλύτη. Με παρόμοιο τρόπο, η επιφάνεια αλληλεπίδρασης των μικροοργανισμών με τον καταλύτη παίζει αποφασιστικό ρόλο στην ενίσχυση του ρυθμού αδρανοποίησής τους. Οι ενεργές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species – ROS) αρχικά «επιτίθενται» στη στιβάδα λιποσακχαριστών του εξωτερικού κυτταρικού τοιχώματος και εν συνεχεία προσβάλλεται η στιβάδα πεπτιδογλυκάνης, υπεροξειδώνεται η λιπιδική μεμβράνη και τέλος οξειδώνονται οι πρωτεΐνες της μεμβράνης. Συνέπεια των όσων αναφέρθηκαν είναι η απώλεια ιόντων καλίου από τα βακτηριακά κύτταρα που σημαίνει και ελάττωση της ζωτικότητας του κυττάρου, η οποία συνδέεται με την υπεροξειδωση πολυακυλρεστων φωσφολιπιδίων της πλασματικής μεμβράνης –ήτοι την απώλεια σημαντικών κυτταρικών λειτουργιών– και επομένως τον κυτταρικό θάνατο. Η δημιουργία οξειδωτικής καταπόνησης και οι επιδράσεις της στην κυτταρική μεμβράνη μπορούν να παρατηρηθούν με τη χρήση προηγμένης μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (Advanced atomic force microscopy) ή υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού κατά Fourier (attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy) (Chong et al., 2010).

2.2.2 Ημιαγωγοί – Φωτοκαταλύτης TiO_2

Οι ημιαγωγοί που έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως στις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι: TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , GaP , CdS , BiVO_4 .

Ο ιδανικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, φωτολυτικά ενεργός, εύκολος στην παραγωγή και τη χρήση και θα πρέπει να είναι ικανός να ενεργοποιηθεί από το ηλιακό φως (Parsons, 2004). Με τον όρο φωτοχημικά ενεργός εννοείται η ικανότητα ενεργοποίησης οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων –δηλαδή είναι απαραίτητο το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοδημιουργούμενης οπής να είναι επαρκώς θετικό ώστε να σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου που θα οξειδώσουν οργανικές ενώσεις και επιπρόσθετα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοδημιουργούμενου ηλεκτρονίου να είναι επαρκώς αρνητικό ώστε να μπορεί να ανάγει το προσροφημένο οξυγόνο. Το ενεργειακό χάσμα καθορίζει το ελάχιστο μήκος κύματος που απαιτείται για τη μεταπήδηση ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (Ξυνίδης, 2009).

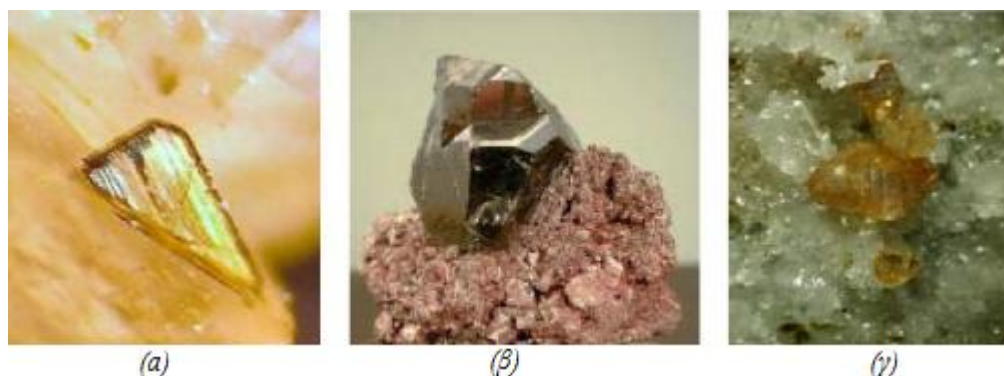
Το υλικό που προσεγγίζει περισσότερο τα ιδανικά χαρακτηριστικά είναι το διοξείδιο του τιτανίου (Titanium Dioxide – TiO_2), ένας ημιαγωγός τύπου n. Το TiO_2 συναντάται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές (Τσιτριγωτάκη, 2011; Φραγγεδάκη, 2014):

- Η **ανατάση**, η οποία είναι πιο σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες και ανήκει στο τετραγωνικό κρυσταλλικό σύστημα. Αυτή η μορφή παρουσιάζει και την υψηλότερη συνολικά φωτοκαταλυτική δράση, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των ανιόντων OH^- και του H_2O στην επιφάνειά της, και εξαιτίας του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων e^- και h^+ .

- Το **ρουτίλιο**, το οποίο είναι πιο σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες, γι' αυτό και συναντάται και σε πυριγενή πετρώματα. Το ρουτίλιο είναι η συνηθέστερη φυσική μορφή του TiO_2 και ανήκει, επίσης, στο τετραγωνικό κρυσταλλικό σύστημα.

▪ Ο **μπρουκίτης**, ο οποίος συναντάται σε διάφορα ορυκτά και ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα. Είναι σπανιότερος σε σχέση με την ανατάση και το ρουτίλιο και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 750 °C, ο μπρουκίτης μετατρέπεται σε ρουτίλιο.

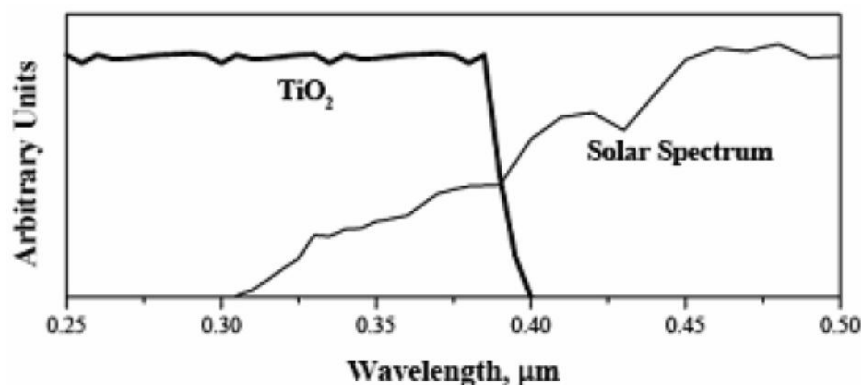
Η υψηλή οξειδωτική επίδραση του TiO_2 , το καθιστά κατάλληλο για την αποσύνθεση οργανικών και ανόργανων ενώσεων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 0.01 και 10 ppm, με χρήση κυρίως της μορφής της ανατάσης ή στη συνδυασμένη μορφή ανατάσης-ρουτιλίου.



Εικόνα 3. Κρυσταλλική δομή (α) μπρουκίτης (β) ρουτίλιο (γ) ανατάση (Τιφλίδου, 2013)

Εν συγκρίσει με άλλους ημιαγωγούς το TiO_2 παρουσιάζει υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε μήκη κύματος 300-390 nm και παραμένει σταθερό μετά από επαναλαμβανόμενη καταλυτική χρήση χωρίς να διασπάται σε τοξικά προϊόντα όπως το CdS και το GaP (Malato et al., 2009). Πέραν αυτών, εμφανίζει χημική και θερμική σταθερότητα (Chong et al., 2010), είναι βιολογικά αδρανής και ανθεκτικός στη φωτοδιάβρωση με δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης. Επιπλέον, το χαμηλό του κόστος καθιστά εύκολη την παραγωγή και τη χρήση του (Πούλιος, 2077). Τέλος, σημαντικό ρόλο παίζει ο χαμηλός ρυθμός επανασύνδεσης οπών (h^+) – ηλεκτρονίων (e^-), τόσο στο εσωτερικό όσο και στην επιφάνεια του κόκκου (Φραγγεδάκη, 2014).

Το μεγάλο ενεργειακό χάσμα του TiO_2 καθιστά αδύνατη την απορρόφηση στο ορατό φάσμα και η φωτοδιέγερση επιτυγχάνεται σε μήκη κύματος μικρότερα των 388 nm, με αποτέλεσμα την αδυναμία εκμετάλλευσης μεγάλου μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5-6%) (Parsons, 2004).



Διάγραμμα 2. Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και φάσμα εκπομπής του ήλιου (Rincón and Pulgarin, 2005)

Μετά το πέρας της διεργασίας, είναι αναγκαίος ο διαχωρισμός του καταλύτη από το εναιώρημα απαιτώντας χρόνο και κόστος. Ωστόσο, είναι δυνατή η ακινητοποίηση του καταλύτη σε ένα αδρανές μέσο με ταυτόχρονη –όμως– ελάττωση της λειτουργικής του επιφάνειας (Aguedach et al., 2005).

2.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ετερογενή φωτοκατάλυση

Οι παράμετροι που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της φωτοαναοργανοποίησης και της φωτοαπολύμανσης αναφέρονται στη συνέχεια:

i. Συγκέντρωση καταλύτη

Είναι γενικώς δεκτό ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη σημαίνει και αύξηση των διαθέσιμων ενεργών κέντρων, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της διαδικασίας της φωτοκατάλυσης. Ως ένα σημείο που αποτελεί και τη βέλτιστη τιμή, η συγκέντρωση του TiO_2 είναι ανάλογη με το συνολικό ρυθμό της αντίδρασης (Gaya and Abdullah, 2008). Με περεταίρω αύξηση της συγκέντρωσης ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται –στο οποίο συνεισφέρει και η αύξηση θολερότητας που μειώνει το συντελεστή απορρόφησης της ακτινοβολίας– μέχρι την επίτευξη κορεσμού (Chen et al., 2007) όπου και παρατηρείται καθίζηση του φωτοκαταλύτη (Gogate and Pendit, 2004). Τέλος, ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται και από τη γεωμετρία και τις συνθήκες λειτουργίας του φωτοαντιδραστήρα.

ii. Θερμοκρασία

Βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος για την φωτοκαταλυτική διαδικασία είναι 20-80 °C (Malato et al., 2009). Ειδικότερα, σε θερμοκρασίες μικρότερες των 20 °C που πλησιάζουν τους 0 °C προκαλείται αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης, ενώ αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 80 °C επιφέρει επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων και δυσκολία στην προσρόφηση των οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη (Gaya and Abdullah, 2008).

Για διαδικασίες απολύμανσης, αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται και αύξηση του ρυθμού αδρανοποίησης των μικροοργανισμών (Rincón and Pulgarin, 2003) όπως φαίνεται και από την εξίσωση Van't Hoff-Arrhenius:

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Όπου:

- k_1, k_2 : οι σταθερές της ταχύτητας της αντίδρασης για θερμοκρασίες T_1 και T_2 αντίστοιχα
- E_a : η ενέργεια ενεργοποίησης
- R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων

Ωστόσο, δεν υπάρχουν επαρκείς πληροφορίες για τη σύγκριση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην ετερογενή φωτοκατάλυση σε κάθε τύπο μικροοργανισμού (Herrmann, 2005)

και συνεπώς η διαδικασία πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου για την αποφυγή του κόστους θέρμανσης του νερού (Γσίμας, 2007).

iii. pH

Η τιμή του pH επηρεάζει το μέγεθος των συσσωματωμάτων του καταλύτη, το φορτίο των κόκκων του και τις θέσεις των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους με συνέπεια τη μεταβολή της προσρόφησης του υποστρώματος στον καταλύτη (Chong et al., 2010). Η επίδραση αυτή σχετίζεται άμεσα από το ισοηλεκτρικό σημείο του ημιαγωγού (Zero Point Charge – ZPC) εξαιτίας της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Στην περίπτωση του TiO_2 , το ισοηλεκτρικό σημείο εξαρτάται από την παραγωγή του και βρίσκεται μεταξύ 4.5-7.5 όπου λόγω απουσίας ηλεκτροστατικής δύναμης δεν υπάρχει η αλληλεπίδραση που προαναφέρθηκε (Malato et al., 2009). Για τιμές $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC-TiO}_2}$, η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά με και συνεπώς δημιουργείται ελκτική δύναμη προς τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια, ενώ για τιμές $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC-TiO}_2}$ η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά και απωθεί τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια (Dutta et al, 2004). Αξίζει να σημειωθεί ότι το αρχικό pH μπορεί να μεταβληθεί κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης με τη δημιουργία ενδιάμεσων προϊόντων από διάφορες λειτουργικές ομάδες (Stylidi et al., 2003).

iv. Μήκος κύματος

Ο τύπος του καταλύτη και το ενεργειακό του χάσμα ανάμεσα στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας καθορίζει το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη φωτοενεργοποίησή του (Gogate and Pendit, 2004; Γσίμας, 2007). Παραδειγματος χάριν, το κατάλληλο μήκος κύματος για τη φωτοενεργοποίηση του εμπορικού P25 TiO_2 με κρυσταλλική αναλογία ανατάσης 70/80:20/30 είναι χαμηλότερο των 388nm (Γσίμας, 2007; Bahnemann, 2004). Επιπρόσθετα, η ανατάση έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα από το ρουτίλιο ($E_B \sim 3.20$ eV έναντι $E_B \sim 3.02$ eV) (Gaya and Abdullah, 2008) πράγμα που σημαίνει ότι το δεύτερο ενεργοποιείται με μήκος κύματος μέχρι και 400 nm, ανάλογα με τον τύπο του ρουτίλιου που χρησιμοποιείται και κατ' επέκταση το όριο του ενεργειακού κενού (Φραγγεδάκη, 2014).

v. Ένταση φωτός

Σε προσπίπτουσα ακτινοβολία χαμηλής έντασης (έως 20 mW/cm²), η φωτοκαταλυτική αποδόμηση εξαρτάται γραμμικά από την ένταση φωτός. Με αύξηση της έντασης, η αποδόμηση εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της ακτινοβολίας και στη συνέχεια ανεξαρτητοποιείται εντελώς από αυτή (Malato et al., 2009). Αυτό συμβαίνει διότι καλύπτεται η επιφάνεια του καταλύτη περιορίζοντας τη μεταφορά μάζας κατά την προσρόφηση και εκρόφηση και αποτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την ακτινοβολία να εισέλθει. Η αύξηση της τυρβώδους ροής μπορεί να περιορίσει το πρόβλημα. Ακόμη, η εξάρτηση από την ένταση μπορεί να επηρεαστεί και με την απομάκρυνση τελικών προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη, αφού αυτά είναι ικανά να δεσμεύσουν τους δέκτες ηλεκτρονίων ευνοώντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών (Φραγγεδάκη, 2014).

Για την εξασφάλιση αποτελεσματικής απολύμανσης θα πρέπει η ακτινοβολήση να είναι συνεχόμενη χωρίς διακοπές (Rincón and Pulgarin, 2003). Συνεχόμενη ακτινοβολήση έντασης 400 και 1000 W/m² προκαλεί μη αναστρέψιμη βλάβη στην *E.coli*, ενώ σε διακοπόμενη ακτινοβολήση παρατηρείται επανεμφάνιση βακτηρίων εντός 24 έως 48 h. Αυτό μπορεί να είναι αποτέλεσμα των μηχανισμών επιδιόρθωσης σε συνθήκες σκότους ή μπορεί να οφείλεται σε επανάκτηση της ζωτικότητας των μη πλήρως απενεργοποιημένων κυττάρων μέσω επιδιορθώσεων σε συνθήκες φωτός κάτω από ακτινοβολία 300-500 nm (Φραγγεδάκη, 2014). Δεν υπάρχει τρόπος προσδιορισμού της βέλτιστης έντασης ακτινοβολίας, καθώς αποτελέσματα απολύμανσης με 400 W/m² για 2.5 h είναι πιθανό να διαφέρουν από την επίδραση 1000 W/m² σε 1 h. Είναι πρόδηλο πως είναι απαραίτητες οι προκαταρκτικές μελέτες για την απόδοση του φωτοαντιδραστήρα και τις μικροβιακές κοινότητες που μπορεί να παρουσιάζουν διαφορετικού βαθμού ανθεκτικότητα για την εύρεση της ελάχιστης απαιτούμενης προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Chong et al., 2010).

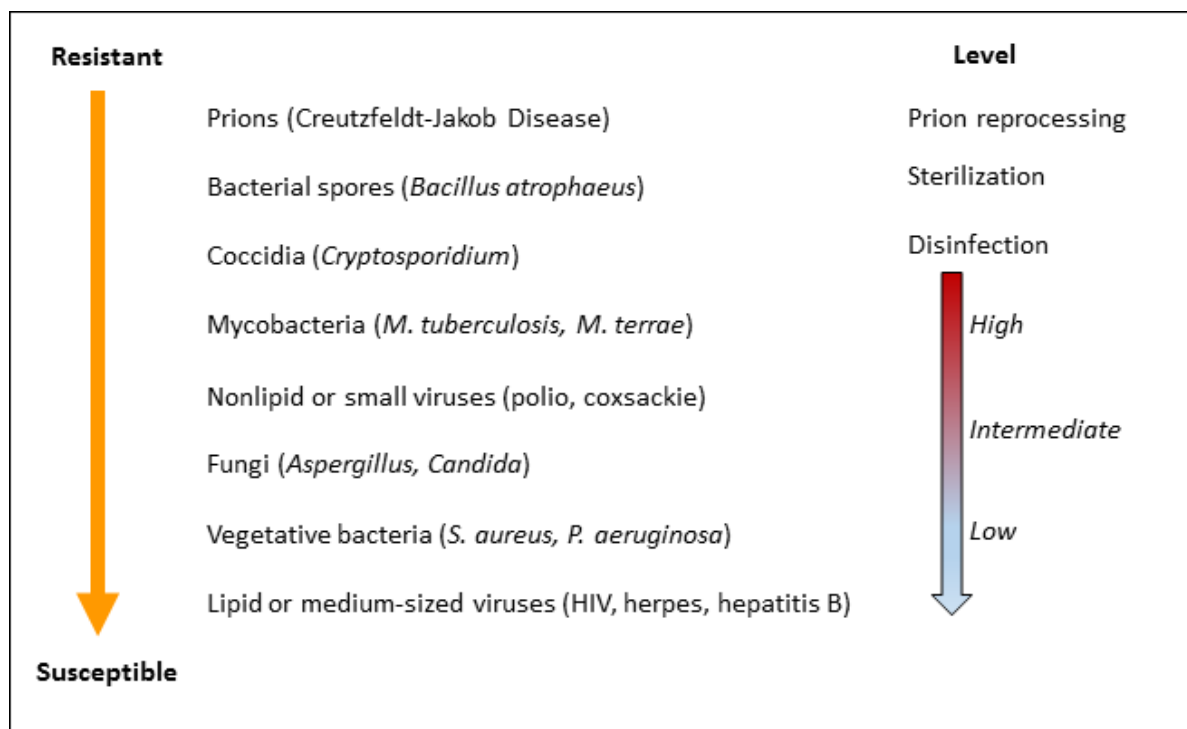
vi. Διαλυμένο οξυγόνο

Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου αποτρέπει τη διαδικασία της επανασύνδεσης των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, καθώς εγγυάται την ύπαρξη δεκτών ηλεκτρονίων τα οποία δεσμεύουν το διεγερμένο ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας (Malato, 2004).

vii. Αρχική συγκέντρωση ρύπου/μικροοργανισμού και είδος υποστρώματος

Η φωτοκαταλυτική διαδικασία ευνοείται από την αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου – ως ένα βαθμό– αφού αυξάνεται η πιθανότητα παραγωγής ριζών υδροξυλίου και επομένως η πιθανότητα αντίδρασης αυτών με το ρύπο (Konstantinou and Albanis, 2004). Ωστόσο, περεταίρω αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μείωση του ρυθμού αποδόμησης, αφού τα ενεργά κέντρα του καταλύτη που παράγουν τις ρίζες υδροξυλίου καλύπτονται από τον ρύπο (Τσίμας, 2007). Έτσι, καθίσταται απαραίτητη η αρραίωση σε ειροές με υψηλή συγκέντρωση.

Η χημική φύση των ενώσεων παίζει –επίσης– σημαντικό ρόλο στην ανταπόκριση του ρύπου στην ακτινοβολία (Bahnemann, 2004). Με ανάλογο τρόπο και οι μικροοργανισμοί κατατάσσονται ως προς την ανθεκτικότητά τους. Η φωτοκατάλυση με TiO₂ είναι αρκετά αποτελεσματική στην θανάτωση των περισσότερων στελεχών βακτηρίων. Όπως φαίνεται και από την εικόνα που ακολουθεί, οι πιο ανθεκτικές μορφές μικροοργανισμών είναι τα *prions*, ακολουθούμενα από τα βακτηριακά ενδοσπόρια (π.χ. *Bacillus*), τα κοκκίδια (*Cryptosporidium*), τα μυκοβακτηρίδια (*M. tuberculosis*), τους ιούς (π.χ. *poliovirus*), τους μύκητες (π.χ. *Aspergillus*), τα Gram-αρνητικά βακτήρια (π.χ. *Pseudomonas*) και τελικά τα Gram-θετικά βακτήρια (π.χ. *Enterococcus*) (Malato et al., 2009).



Εικόνα 4. Κατάταξη μικροοργανισμών ως προς την ανθεκτικότητά τους στην απολύμανση και αποστείρωση και ο βαθμός απολύμανσης ή αποστείρωσης(<https://www.cdc.gov/infectioncontrol/guidelines/disinfection/tables/figure1.html>)

Οι διαφορές στην ανθεκτικότητα εξηγούνται από τη διαπερατότητα του κυτταρικού τους τοιχώματος, το μέγεθος και την πολυπλοκότητα των εκάστοτε μικροοργανισμών. Τα περισσότερα βακτήρια φαίνεται ότι μπορούν να θανατωθούν εύκολα με φωτοκατάλυση με TiO_2 αλλά στόχος πρέπει να είναι η πλήρης αδρανοποίηση ώστε να διασφαλιστεί ότι δε θα υπάρχουν μετά την επεξεργασία στελέχη ζωντανά, ικανά να μολύνουν (Φραγγεδάκη, 2014) καθώς κάποιοι μικροοργανισμοί όπως τα πρωτόζωα είναι ιδιαίτερα μολυσματικοί ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις δημιουργώντας κίνδυνο επιδημιών από το επεξεργασμένο νερό (Chong et al., 2010).

viii. Παρουσία ιόντων

Αναφορικά με τα ιόντα αλάτων, η παρουσία τους σε –κατά κύριο λόγο– βιομηχανικά απόβλητα ενέχει προβλήματα για τη φωτοκαταλυτική διαδικασία της αποδόμησης, καθώς οι ρύποι μπορούν να προσροφηθούν πάνω στα ιόντα ή και τα ίδια τα ιόντα είναι ικανά να αντιδράσουν με τις ρίζες υδροξυλίου. Τέλος, τα ιόντα αλάτων απορροφούν κι αυτά ένα μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας (Gogate and Pendit, 2004).

ix. Τύπος αντιδραστήρα

Απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή λειτουργία του αντιδραστήρα είναι η ομοιόμορφη ακτινοβολήσή του, ειδικά σε περιπτώσεις ακινητοποιημένου καταλύτη και ακτινοβολίας με περιορισμένη ένταση (Gogate and Pendit, 2004).

2.2.4 Εκτίμηση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια πολύ καλή εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας νερού καθώς συγκεντρώνει μια πληθώρα θετικών χαρακτηριστικών. Οι ενεργές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species – ROS) όχι μόνο είναι ικανές να αδρανοποιήσουν μικροοργανισμούς, αλλά και να καταστρέψουν τοξικά οργανικά μόρια όπως τα φυτοφάρμακα (Μανιός, 2003). Στη συνέχεια, η διαδικασία της φωτοκατάλυσης έχει χαμηλό λειτουργικό κόστος αφού παρέχει τη δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, βασίζεται στη χρήση φθηνών καταλυτών με δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης μετά από ανάκτηση, ενώ το O_2 που απαιτείται για τη φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, το TiO_2 ως συνηθέστερος καταλύτης είναι μη τοξικό, χημικά σταθερό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο εύρος pH. Η μέθοδος της φωτοκατάλυσης δίνει μονιμότερα αποτελέσματα απολύμανσης, αφού οι ρίζες υδροξυλίου που παράγονται οξειδώνουν και καταστρέφουν τις κυτταρικές μεμβράνες των μικροοργανισμών. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται τόσο ο ρυθμός αναγέννησης των μικροβίων όσο και ο αναγεννημένος πληθυσμός (Μανιός, 2003; Chong et al., 2010). Τέλος, η φωτοκατάλυση μπορεί να εφαρμοστεί σε μια απλή διάταξη που έχει μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου, ενώ είναι αποτελεσματική και σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων (Ξεκουκουλωτάκης, 2008).

Στον αντίποδα, ο χαμηλός ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων απαιτεί μεγάλη ποσότητα φωτοκαταλύτη και η ομοιόμορφη ακτινοβολήση του τελευταίου είναι πρακτικώς αδύνατη εξαιτίας της διασποράς του φωτός, της θολερότητας του διαλύματος και της απορρόφησης του φωτός από αυτό (Gogate and Pundit, 2004). Ακόμη, μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης είναι απαραίτητη η απομάκρυνση του καταλύτη από το εναιώρημα, η οποία είναι αρκετά δαπανηρή και χρονοβόρα διαδικασία (Chong et al., 2010). Γι' αυτό το λόγο έχουν γίνει προσπάθειες αύξησης του μεγέθους του μορίου των καταλυτών για την ευκολότερη συγκράτησή τους σε φίλτρο, αλλαγής των μαγνητικών ιδιοτήτων των καταλυτών για την αβίαστη ανάκτησή τους και αικινητοποίηση του καταλύτη σε στερεές επιφάνειες –όπως ίνες πυριτίου, γυαλιού και άνθρακα, πλεγμένο ύφασμα ινών, κεραμικά υλικά ή γύρω από το περίβλημα της πηγής φωτός– ελαττώνοντας, όμως, τη διαθέσιμη λειτουργική επιφάνεια του καταλύτη (Dalrymple et al., 2007). Αξίζει να σημειωθεί ότι η ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται συνήθως για την προεπεξεργασία υδάτων, καθώς στερείται υπολειμματικής δράσης (Parsons, 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Συστήματα Φωτοκαταλυτικών Αντιδραστήρων

Γενικά, η φωτοκατάλυση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σχεδιασμό ενός αποδοτικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα. Οι φωτοαντιδραστήρες είναι δοχεία όπου παράγονται προϊόντα αντίδρασης από την επαφή μεταξύ των φωτοκαταλυτών, των αντιδραστηρίων και των φωτονίων (Schiavello, 1997). Η απομάκρυνση/αδρανοποίηση των ρύπων/μικροοργανισμών από τους φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες είναι μια διαδικασία επιφανειακής αντίδρασης που αποτελείται από τρία σημαντικά στάδια:

- i. οι ρύποι/μικροοργανισμοί πρέπει να μεταφερθούν στην επιφάνεια του καταλύτη
- ii. εμφανίζονται φαινόμενα προσρόφησης/εκρόφησης
- iii. οι ρύποι/μικροοργανισμοί αποσυντίθενται/αδρανοποιούνται

Έτσι, οι κύριες παράμετροι απόδοσης ενός φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα είναι ο ρυθμός μεταφοράς μάζας, ο κινητικός ρυθμός αντίδρασης και η επιφάνεια αντίδρασης.

3.1 Χαρακτηριστικά που καθορίζουν το σχεδιασμό του αντιδραστήρα

Δύο κύρια χαρακτηριστικά καθορίζουν το σχεδιασμό του αντιδραστήρα:

- ο τρόπος εναπόθεσης του καταλύτη
- η πηγή ακτινοβολίας

3.1.1 Πηγή ακτινοβολίας

3.1.1.1 Αντιδραστήρες ηλιακού φωτός

Η ηλιακή ακτινοβολία είναι μπορεί να συλλεχθεί με δύο τρόπους (Blanco and Malato, 2001). Αρχικά, μπορεί να γίνει χρήση ενός σταθερού αντιδραστήρα όπου μια μεγάλη επιφάνεια του διαλύματος ή του εναιωρήματος εκτίθεται στον ήλιο. Το εναιώρημα/διάλυμα μπορεί να σταλάζεται σε μια επίπεδη πλάκα που στηρίζει ένα πλέγμα καταλύτη, να ρέει μια ελικοειδής διαδρομή, να ρέει μέσα από μια συστοιχία σωλήνων έτσι ώστε να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής ή μέσω μιας επίπεδης σταθερής κλίνης (Gonzalez-Martin et al., 2000). Ακόμη, μπορεί να γίνεται έκθεση του διαλύματος/εναιωρήματος μέσα σε μια δεξαμενή όπως εκείνες που έχουν σχεδιαστεί για σταθμούς νερού, οι οποίες μπορούν να εξοπλιστούν με πετρωτές σχεδιασμένες για να εξασφαλίζουν καλή ανάμιξη και αερισμό του ρευστού (Giménez et al., 1999). Εναλλακτικά, η συλλογή της ακτινοβολίας μπορεί να γίνει με εστίαση με έναν καθρέφτη (παραβολική σιάφη) (Pacheco et al., 1993) ή με ένα πιο περίπλοκο σύστημα (φακοί Fresnel, ολογραφικός συλλέκτης) σε αντιδραστήρα μικρής διαστάσεως (Bouchy and Zahraa, 2003).

Κατά τη χρήση ενός συστήματος εστίασης, ο όγκος του ρευστού μειώνεται, γεγονός που καθιστά ευκολότερη την κατασκευή του συστήματος –κάτι που είναι αναγκαίο καθώς όλο το σύστημα (συλλέκτης και αντιδραστήρας) πρέπει να τοποθετηθεί σε μηχανοκίνητη υποστήριξη ώστε

να παρακολουθεί τον ήλιο. Ωστόσο, οδηγεί σε υψηλή ροή ακτινοβολίας, η οποία μπορεί να μειώσει την κβαντική απόδοση αποδόμησης. Επιπλέον, ανάλογα με τον καιρό, ένα σημαντικό κλάσμα του ηλιακού φωτός μπορεί να είναι διάχυτο αντί για άμεσο, πράγμα που μειώνει την αποτελεσματικότητα του συστήματος εστίασης (Pacheco et al., 1993).

Ένας ενδιαφέρων συνδυασμός μικρής εστίασης και μέτριας ροής ακτινοβολίας είναι ο σταθερός Σύνθετος Παραβολικός Συλλέκτης (Compound Parabolic Collector – CPC) (Pacheco et al., 1993).

3.1.1.2 Αντιδραστήρες τεχνητού φωτός

Σε αυτή την περίπτωση, υπάρχουν δύο βασικές λύσεις για την συλλογή της ακτινοβολίας. Αφενός, το εκπεμπόμενο φως μπορεί να αντικατοπτρίζεται ή να εστιάζεται σε έναν αντιδραστήρα (Martin et al., 1999) και αφετέρου ο αντιδραστήρας μπορεί να περιβάλλει την πηγή φωτός, όπως στο σύστημα ομοαξονικών αντιδραστήρων. Πρόσθετο πλεονέκτημα της δεύτερης λύσης είναι η οπίσθια διασπορά του φωτός, η οποία δεν είναι απώλεια καθώς αυτό το σκεδασμένο φως επανεισέρχεται στον αντιδραστήρα (Bouchy and Zahraa, 2003).

Οι κύριες πηγές τεχνητής ακτινοβολίας είναι λάμπες υδραργύρου, οι οποίες μπορούν να συνοψιστούν στις παρακάτω κατηγορίες (Bouchy and Zahraa, 2003):

- Λαμπτήρες χαμηλής πίεσης (254 nm), υψηλής απόδοσης (έως 0.5) και χαμηλής ισχύος (περίπου 30 W/m) που απαιτούν παράθυρα χαλαζία,
- Λαμπτήρες φθορισμού (περίπου 365 nm), δηλαδή λαμπτήρες χαμηλής πίεσης εξοπλισμένοι με φθορίζουσα επικάλυψη και μειωμένη ισχύ εκπομπής κατά περίπου 50% (λεγόμενες λάμπες μαύρου φωτός),
- Λαμπτήρας μεσαίας πίεσης (UV-ορατό εύρος), υψηλότερης ισχύος (περίπου 3 kW/m) αλλά χαμηλότερης απόδοσης
- Λαμπτήρας υψηλής πίεσης, σχεδόν ακριβής με χαμηλό μέρος της εκπομπής στην περιοχή UV.

Οι λαμπτήρες υψηλής πίεσης είναι ενεργοβόρες όσον αφορά το υπεριώδες φως. Από την άλλη πλευρά, οι λαμπτήρες μεσαίας πίεσης έχουν πολύ υψηλή ισχύ, η οποία οδηγεί σε χαμηλή κβαντική απόδοση αποικοδόμησης –εκτός εάν ο καταλύτης τοποθετηθεί σε αρκετά μεγάλη απόσταση για να εξασφαλίσει μια αρκετά χαμηλή ροή ακτινοβολίας, κάτι που απαιτεί χώρο. Σύμφωνα με τα παραπάνω, συνήθως προτείνεται η χρήση λαμπτήρων φθορισμού που λειτουργούν με συμβατικά γυάλινα δοχεία (Bouchy and Zahraa, 2003).

Μια εναλλακτική λύση είναι η κατανομή του φωτός πάνω σε μία μεγάλη περιοχή καταλύτη με τη χρήση επικαλυμμένων οπτικών ινών ή κοίλων σωλήνων (Periyathamby and Ray, 1999). Η δυσκολία στο σχεδιασμό αυτών των αντιδραστήρων είναι η συλλογή της μέγιστης ποσότητας φωτός από την πηγή και η εξασφάλιση καλής κατανομής της ακτινοβολίας στον καταλύτη κατά μήκος όλου του αγωγού φωτός (Bouchy and Zahraa, 2003).

3.1.2 Διαχείριση καταλύτη

3.1.2.1 Αντιδραστήρες υδατικών εναιωρημάτων και ιλυωδών διαλυμάτων

Όταν οι σκόινες τίθενται σε εναιώρηση σε ένα υγρό μέσο, η κβαντική απόδοση του καταλύτη, οι απορροφητικές ιδιότητες τόσο των αντιδραστηρίων όσο και των μη αντιδραστηρίων στο διάλυμα και η ένταση του επιφανειακού φωτός καθορίζουν το ρυθμό αντίδρασης (Ray and Beenackers, 1998). Βασικότερο πλεονέκτημα του συστήματος ρευστού είναι ότι –εάν το μέγεθος σωματιδίων του καταλύτη είναι μικρό– υπάρχει πλήρης φωτισμός εξωτερικής επιφάνειας κατά τη διάρκεια του χρόνου αντίδρασης, με το διαχωρισμό φάσης να μην συμβαίνει εάν το διάλυμα αναμειχθεί ομοιογενώς (Bideau, et al., 1995). Αν και τα συστήματα ρευστού (slurry systems) προσφέρουν ευκολία κατασκευής, όμως απαιτούν υψηλό φορτίο καταλύτη και ο διαχωρισμός των σωματιδίων του καταλύτη από το μείγμα αντίδρασης είναι ένα μείζον μειονέκτημα. Το μέγεθος των κρυστάλλων καταλύτη ή των συσσωματωμάτων (0.05 μm έως μερικά μm) θα καθορίσει τη φύση της απαιτούμενης διαδικασίας διαχωρισμού η οποία θα μπορούσε να είναι δαπανηρή και χρονοβόρα (Schiavello, 1997). Το βάθος διείσδυσης του υπεριώδους φωτός μέσα στο μέσο αντίδρασης μπορεί να περιοριστεί και από την ισχυρή απορρόφηση φωτός οργανικών ειδών και σωματιδίων καταλύτη (Ray and Beenackers, 1998). Ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας του καταλύτη μπορεί να είναι ανενεργό λόγω της χαμηλής ενέργειας φωτονίων που λαμβάνεται, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας φωτός χάνεται λόγω απορρόφησης από το υγρό όταν το φως πλησιάζει τον καταλύτη μέσω της χύδην υγρής φάσης (Ray, 1999).

Οι αντιδραστήρες με αιωρούμενο καταλύτη αποτέλεσαν το αντικείμενο θεμελιωδών μελετών με στόχο είτε την απόκτηση πραγματικών δεδομένων κινητικής είτε την κατασκευή μεγάλων αντιδραστήρων.

3.1.2.2 Αντιδραστήρες ακινητοποιημένης κλίνης

Το μειονέκτημα του διαχωρισμού του καταλύτη μπορεί να αποφευχθεί με το σχεδιασμό αντιδραστήρων σταθερής κλίνης όπου οι καταλύτες ακινητοποιούνται πάνω σε σταθερούς φορείς π.χ. πλάκες, χάντρες, ίνες, μονόλιθοι κλπ. Στα συστήματα αυτά, οι φωτοκαταλύτες καλύπτουν μία «μήτρα» στήριξης που τοποθετείται μέσα στον αντιδραστήρα γύρω από την πηγή φωτός ή καλύπτουν απευθείας τα τοιχώματα του φωτοαντιδραστήρα. Η κατανομή φωτός καθίσταται περιοριστικός παράγοντας σε αυτό το σύστημα, το οποίο επηρεάζεται από τη γεωμετρία της φωτεινής πηγής και της χωρικής απόστασης μεταξύ αυτής της πηγής φωτός και των φωτοκαταλυτών (Howe, 1998). Γενικά, τα συστήματα αέριας φάσης (gas phase) προσφέρουν μεγαλύτερη ευελιξία σε σύγκριση με τα συστήματα ρευστού (slurry phase), εάν κατά το σχεδιασμό και την επιλογή του μέσου που θα ακινητοποιηθεί ο καταλύτης έχει ληφθεί υπ' όψιν η χωρική σχέση μεταξύ του αντιδραστήρα και της πηγής φωτός.

3.2 Φορείς καταλυτών

Το TiO_2 μπορεί να συντεθεί στη μορφή σκόινες (νανοσφαίρες, μικροσφαίρες), κρυστάλλων, μεμβρανών, αλλά και να ακινητοποιηθεί πάνω σε φορείς. Πολλά υποστρώματα έχουν χρησιμοποιηθεί για την ακινητοποίηση TiO_2 καθώς η χρήση τους εξαλείφει την ανάγκη για διαχωρισμό μετά την επεξεργασία (Braham, and Harris, 2009). Η επιλεκτικότητα στα προϊόντα

κατά τις αντιδράσεις του, η δομή και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του TiO_2 μπορούν να τροποποιηθούν με τη χρήση κατάλληλων φορέων. Ο ιδανικός φορέας θα πρέπει να μπορεί να παρέχει ισχυρή προσκόλληση μεταξύ καταλύτη και φορέα, να μην αποικοδομείται από τη διαδικασία της αικινητοποίησης, να προσφέρει υψηλό εμβαδό επιφάνειας και να παρέχει ισχυρή έλξη ώστε να προσροφώνται οι ρύποι (Shan et al., 2010). Η μειωμένη μεταφορά μάζας και η χαμηλή απόδοση χρήσης φωτός λόγω της μικρής ή και μηδενικής απορρόφησης αυτού στους πόρους ή τα κανάλια των επικαλυμμένων με καταλύτη φορέων αποτελούν βασικούς περιορισμούς που έχουν συνδεθεί με τη χρήση υποστηρίγμάτων (Yu et al., 2011).

Οι φορείς που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν το γυαλί (Bideau, et al., 1955), τον ενεργό άνθρακα (Matos et al., 2007), τα υλικά πυριτίου (Chen et al., 2004) και τα πολυμερικά υλικά (Fabiya and Skelton, 2000). Επίσης, υποστρώματα μπορούν να αποτελέσουν ίνες, μεμβράνες (Braham, and Harris, 2009), ανοξείδωτος χάλυβας (Chen and Dionysiou, 2006), μονολιθικά κεραμικά και άργιλοι όπως ζεόλιθος, καολινίτης, μοντμοριλλονίτης κλπ (Ola and Maroto-Valer, 2015).

3.2.1 Γυαλί

Η χρήση αγωγίμων υλικών όπως το γυαλί ως υποστρώματα έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω της ικανότητάς τους να αποτρέπουν την ολική εσωτερική ανάκλαση μέσω της τραχύτητας επιφάνειας που διαθέτουν, η οποία επίσης παρέχει καλύτερη πρόσφυση καταλύτη στο γυάλινο υπόστρωμα και αυξάνει την ποσότητα αικινητοποιημένου καταλύτη ανά μονάδα επιφάνειας. Επιπλέον, με τη χρήση αγωγίμων υλικών το φως μπορεί να μεταδοθεί στο στρώμα καταλύτη το οποίο συνδέεται με ένα εξωτερικό δυναμικό που μπορεί να κινήσει τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και έτσι να μειώσει τον ανασυνδυασμό των οπών ηλεκτρονίων για να βελτιώσει την απόδοση (Ray and Beenackers, 1998). Το βοριοπυριτικό γυαλί συνήθως χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα επειδή μπορεί να διατηρεί υψηλή θερμοκρασία διαπύρωσης και είναι εξαιρετικά διαφανές. Γενικά, ο τύπος του εκάστοτε αντιδραστήρα καθορίζει και την καταλληλότητα της φύσης ή του σχήματος γυαλιού που θα χρησιμοποιηθεί (Shan et al., 2010).

3.2.2 Ενεργός άνθρακας

Ως φορέας, ο ενεργός άνθρακας μπορεί να αυξήσει τον ρυθμό φωτοαποδόμησης, επιτρέποντας σταδιακά την αύξηση της ποσότητας του υποστρώματος σε επαφή με το TiO_2 μέσω των προσροφητικών μέσων (Puma et al., 2008). Οι Matos et al. (1998) έδειξαν ότι η διαδικασία της φωτοαποδόμησης επιτυγχάνεται με αυξημένη προσρόφηση των μολυσματικών ουσιών στη φάση του ενεργού άνθρακα ακολουθούμενη από τη μεταφορά τους μέσω μιας μεσαίας φάσης στη φάση TiO_2 .

3.2.3 Υλικά πυριτίου

Τα υλικά πυριτίου έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως φορείς καταλυτών για την απλοποίηση της διαδικασίας διαχωρισμού του φωτοκαταλύτη μετά την φωτοκαταλυτική αντίδραση σε υδατικά συστήματα. Η πορώδης δομή του υποστρώματος πυριτίας μπορεί να ενισχύσει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και τις επιδόσεις του TiO_2 (López-Muñoz et al., 2005). Το υψηλό εμβαδό επιφάνειας που μπορεί να προσφέρει το SiO_2 είναι ικανό να βελτιώσει την καταλυτική

δραστηριότητα, δημιουργώντας περισσότερη επιφάνεια TiO_2 εύκολα διαθέσιμη για το αντιδραστήριο ενισχύοντας έτσι την προσρόφηση (Li and Kim, 2005). Επιπλέον, η διαφάνεια της πυριτίας επιτρέπει τη διείσδυση φωτονίων στην επιφάνεια του καταλύτη όταν χρησιμοποιείται ένας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (Shan et al., 2010).

3.2.4 Οπτικές ίνες

Γενικά, έχουν παρατηρηθεί αυξημένοι ρυθμοί αποικοδόμησης και μετατροπής όταν οι οπτικές ίνες χρησιμοποιήθηκαν ταυτόχρονα ως υπόστρωμα και ως οδηγός διανομής φωτός (Xu et al., 2008). Η ανθεκτικότητα και η απόδοση αυτών των ινών συνδέονται άμεσα με την προσκόλληση των επικαλύψεων καταλύτη στις ίνες και το πάχος του στρώματος επικάλυψης, το οποίο μπορεί να μην αντέχει σε σοβαρές συνθήκες συνεχούς ροής αερίου/υγρού. Αν και η τραχύτητα της επιφανείας των ινών αυξάνει την ανθεκτικότητα αυτών των επικαλύψεων, προέκυψαν προβλήματα ανομοιόμορφης κατανομής φωτός και καταλύτη (Guczi, 2012). Η συσσώρευση θερμότητας από τη συστοιχία ινών μπορεί να οδηγήσει σε απενεργοποίηση του καταλύτη (Marinangeli and Ollis, 1997).

3.2.5 Μονόλιθοι

Οι μονόλιθοι μπορούν να προσφέρουν καλύτερη μεταφορά μάζας, χαμηλή πτώση πίεσης, θερμική σταθερότητα και καλή μηχανική αντοχή έναντι των συμβατικών σφαιριδίων (pellet) καταλύτη ή σκονών (Cybulski and Moulijn, 1994). Οι μονόλιθοι αποτελούνται από παράλληλα κανάλια διαφορετικών σχημάτων και μεγεθών και διατίθενται κυρίως σε κεραμικές ή μεταλλικές μορφές (Tomasic and Jovic, 2006). Η γεωμετρία των καναλιών μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες μεταφοράς μάζας και θερμότητας και επομένως την καταλυτική απόδοση. (Cybulski and Moulijn, 1994). Οι μεταλλικοί μονόλιθοι συνήθως περιέχουν σίδηρο, χρώμιο, αλουμίνιο και σπάνια μέταλλα (Tomasic and Jovic, 2006). Ο σίδηρος και το αλουμίνιο προστέθηκαν για να επιτρέψουν στους μονόλιθους να λειτουργούν σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, ενώ άλλα μέταλλα συμπεριλαμβάνονται για να βοηθήσουν στην προσκόλληση του ενεργού στρώματος καταλύτη στον μεταλλικό μονόλιθο (Cybulski and Moulijn, 1994).

3.2.6 Υλικά πολυμερισμού

Μια μεγάλη ποικιλία πολυμερών υλικών έχει δοκιμαστεί ως υποστρώματα όπως για παράδειγμα, μεμβράνες πολυαιθυλενίου, σφαιρίδια πολυστυρενίου, φιάλες από πολυαιθυλένιο, σωλήνες πολυβινυλοχλωριδίου και πολυανθρακικές πλάκες. Τα σφαιρίδια πολυστυρενίου είναι θερμοπλαστικού τύπου, οπότε ο φωτοκαταλύτης TiO_2 μπορεί να τα επικαλύψει εύκολα με μία απλή μέθοδο θερμικής επεξεργασίας. Οι φιάλες από τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) έχουν χρησιμοποιηθεί παραγωγικά για την έκθεση πόσιμου νερού στο ηλιακό φως για ηλιακή απολύμανση και ηλιακή οξείδωση (Fostier et al., 2008). Το χαμηλό κόστος των φιαλών PET έχει προωθήσει τη χρήση τους ως ελκυστικά υποστρώματα, ιδιαίτερα στην *in situ* επεξεργασία νερού.

3.3 Τεχνικές ακινητοποίησης καταλυτών

Οι φωτοκαταλύτες μπορούν να ακινητοποιηθούν σε δομημένα υποστρώματα μέσω υδατικών ή αερίων μεθόδων. Ορισμένα παραδείγματα υδατικών τεχνικών περιλαμβάνουν τη

μέθοδο sol-gel και την ηλεκτροφορητική εναπόθεση, ενώ οι μέθοδοι αέριας φάσης περιλαμβάνουν εναπόθεση πυρόλυσης ψεκασμού, χημική εναπόθεση ατμών και φυσική απόθεση ατμών (Shan et al., 2010; Ola and Maroto-Valer, 2015).

3.3.1 Μέθοδος sol-gel

Η μέθοδος sol-gel έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους και της δυνατότητας ευελιξίας κατά την εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθών και σχημάτων φορέων. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη διασπορά κolloειδών σωματιδίων που αιωρούνται με κίνηση Μπράουν μέσα σε ένα υγρό πλέγμα. Τα κolloειδή εναιωρήματα σωματιδίων μπορούν ακολούθως να μετατραπούν πρώτα σε γέλες με μεγάλο ιξώδες και στη συνέχεια σε στερεά υλικά (Wright and Sommerdijk, 2001).

Πρόδρομα μόρια όπως το αλκοξείδιο του τιτανίου, το τετραχλωριούχο τιτάνιο και το αλογονίδιο του τιτανίου θερμαίνονται υπό πολύ υψηλή θερμοκρασία πυρακτώσεως για να ληφθούν οι επιθυμητές ιδιότητες κρυστάλλου και ισχυρή προσκόλληση στο υπόστρωμα (Aguedach et al., 2005). Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, οι ομάδες OH⁺ από την επιφάνεια του καταλύτη και το υπόστρωμα μπορούν να αντιδράσουν και να χάσουν ένα μόριο νερού, δημιουργώντας μια «γέφυρα» οξυγόνου, αυξάνοντας έτσι την προσκόλληση του καταλύτη στο υπόστρωμα (Alinsafi et al., 2007)

Γενικά, η επικάλυψη με επίστρωση (spread coating) και η επικάλυψη με εμβάπτιση (dip coating) (Ryu et al., 2003) είναι οι δύο μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως για σκοπούς ακινητοποίησης. Στη μέθοδο επικάλυψης με εμβάπτιση, μια συσκευή –εξοπλισμένη με έναν ρυθμιζόμενο κινητήρα για τον έλεγχο της ταχύτητας απομάκρυνσης– χρησιμοποιείται για να βυθίσει το υποστρώμα σε ένα διάλυμα (με μορφή γέλης) και στη συνέχεια να το απομακρύνει με μια συγκεκριμένη ταχύτητα (Endres et al., 1999). Βρέθηκε ότι η μέθοδος επικάλυψης με επίστρωση είναι κατάλληλη για την κατασκευή παχιού στρώματος, ενώ η επικάλυψη με εμβάπτιση είναι εφαρμόσιμη για την παραγωγή λεπτού στρώματος και στις δύο επιφάνειες. Ωστόσο, το πάχος του στρώματος εξαρτάται από τον αριθμό των περιόδων εμβάπτισης και από το ιξώδες του διαλύματος που παρασκευάζεται. Εάν η παρασκευή ενός στρώματος με επικάλυψη με εμβάπτιση γίνεται με ένα διάλυμα υψηλού ιξώδους, το στρώμα καταλύτη μπορεί εύκολα να αποκολληθεί από το υπόστρωμα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πυρόλυσης. Από την άλλη πλευρά, εάν το ιξώδες του διαλύματος είναι πολύ χαμηλό, απαιτούνται πολλές επαναλήψεις εμβάπτισης για να επιτευχθεί το κατάλληλο πάχος.

Εν συντομία, η μέθοδος sol-gel προσφέρει μια απλή και βολική διαδικασία για τη σύνθεση συστημάτων προηγμένων υλικών και για την εφαρμογή τους ως επιφανειακές επιστρώσεις (Brinker and Scherer, 1990). Η τεχνολογία sol-gel παρέχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως: (α) χαμηλό κόστος και (β) ισχυρή προσκόλληση της επικάλυψης στο υπόστρωμα λόγω χημικής σύνδεσης. Ωστόσο, ορισμένα μειονεκτήματα της μεθόδου sol-gel περιλαμβάνουν την μεγάλη διακύμανση στην κατανομή μεγέθους σωματιδίων και την αναγκαιότητα ενός σταδίου πύρωσης για κρυστάλλωση (Ryu et al., 2003) που μπορεί να οδηγήσει σε τήξη του υποστρώματος.

3.3.2 Εναπόθεση ατμών (Vapor Deposition)

Η μέθοδος χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD) είναι μια άλλη καλή πιθανή μέθοδος για την εναπόθεση καταλυτών σε μεγάλες επιφάνειες και σύντομο χρονικό διάστημα, ανεξάρτητα από το σχήμα του φορέα (Carp et al., 2004). Πολλές μέθοδοι CVD χρησιμοποιούνται ευρέως και διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του προδρόμου μορίου που

χρησιμοποιείται, τον τύπο του φορέα που χρησιμοποιείται, τον επιθυμητό βαθμό ομοιομορφίας λεπτού στρώματος καταλύτη (Puma et al., 2008) και τις συνθήκες αντίδρασης.

Σε μια τυπική CVD διαδικασία, ένας φορέας εκτίθεται σε έναν πτητικό πρόδρομο μόριο (αέριας μορφής) ενός ή πολλών συστατικών σε αδρανή ατμόσφαιρα με ελεγχόμενη υψηλή θερμοκρασία και πίεση (Puma et al., 2008). Το πτητικό πρόδρομο μόριο –στη συνέχεια– θα αποσυντεθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος, δημιουργώντας το επιθυμητό λεπτό στρώμα καταλύτη. Συνήθως, αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται ευρέως για την εναπόθεση φωτοκαταλύτη στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα (Ding et al., 2001).

Ο σχηματισμός υμενίων στη φυσική εναπόθεση ατμών (Physical Vapor Deposition – PVD) συμβαίνει όταν δεν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση. Η CVD περιγράφεται ως καλύτερη τεχνική σε σύγκριση με την PVD επειδή μπορεί να επιτύχει μεγαλύτερη αντοχή, προσκόλληση καταλύτη και ομοιομορφία. Η ανάγκη για γήρανση, ξήρανση και αναγωγή εξαλείφεται επίσης με τη CVD (Silija et al., 2012). Η πολυπλοκότητα της CVD είναι η κύρια διαφορά μεταξύ της CVD και της PVD λόγω των χημικών προδρόμων μορίων και των αντιδράσεων που χρησιμοποιούνται στην πρώτη.

3.3.3 Μέθοδος θερμικής επεξεργασίας

Η μέθοδος θερμικής επεξεργασίας είναι μια κοινή και βολική πρακτική για τον χειρισμό των φυσικών ιδιοτήτων ενός καταλύτη για τη βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας. Η θερμική επεξεργασία έχει καταστεί πλεονεκτική για την ακινητοποίηση του TiO_2 επειδή η σκόνη TiO_2 χρησιμοποιείται απευθείας, σε σύγκριση με τις μεθόδους sol-gel και CVD, οι οποίες χρησιμοποιούν πρόδρομες ουσίες για τη σύνθεση TiO_2 (Shan et al., 2010).

Τα ιζήματα που προκύπτουν από τη μέθοδο sol-gel τείνουν να είναι άμορφης φύσης και απαιτούν θερμική επεξεργασία για την απομάκρυνση οργανικών μορίων από τα τελικά προϊόντα και την επαγωγή κρυστάλλωσης. Η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων έχει αναφερθεί ότι συμβαίνει σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 673 K (Wu et al., 2001). Αντιστρόφως, καλώς κρυσταλλωμένα στρώματα ανατάσης TiO_2 μπορούν να συντεθούν με την επιμετάλλωση του τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου σε όξινες συνθήκες και χαμηλές θερμοκρασίες (Langlet et al., 2003). Κατά συνέπεια, πρέπει να επιλέγεται μια λογική θερμοκρασία πύρωσης έτσι ώστε να επιτυγχάνεται αυξημένη κρυσταλλικότητα με την επιφάνεια να παραμένει άθικτη και αμετάβλητη.

3.3.4 Ηλεκτροφορητική εναπόθεση

Η ηλεκτροφορητική εναπόθεση είναι πολύ ενδιαφέρουσα επειδή επιτρέπει τον σχηματισμό ενός λεπτού υμενίου ή πολυστρωματικών επιαλύψεων ελεγχόμενου πάχους, επιτρέποντας ταυτόχρονα τον σχηματισμό υμενίων σε φορείς σύνθετης γεωμετρίας (Djošić et al., 2006). Στην φωτοκαταλυτική οξείδωση χρησιμοποιώντας ένα φωτοχημικό κύτταρο, το ακινητοποιημένο ηλεκτρόδιο TiO_2 τοποθετείται στο «διαμέρισμα» ανόδου και βραχυκυκλώνεται σε ένα ηλεκτρόδιο συρμάτινου χάλκινου σύρματος στο διαμέρισμα «καθόδου». Στη συνέχεια, τα δύο διαμερίσματα διαχωρίζονται από υαλοπίνακα χαμηλού πορώδους ή μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων (Byrne et al., 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Μικροβιολογικοί Δείκτες Μόλυνσης του Νερού

4.1 Γενικά

Για τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας, έχουν οριστεί προδιαγραφές σχετικά με το μικροβιολογικό φορτίο που φέρουν όλα τα υδάτινα συστήματα (πόσιμο νερό, νερά αναψυχής, νερό άρδευσης) (Παπαδάκη Μ., 2011), αλλά και τα υγρά απόβλητα. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί που απαντώνται στα νερά που αναφέρθηκαν είναι κυρίως βακτήρια αλλά και πρωτόζωα και ιοί. Ωστόσο η χαμηλή τους συγκέντρωση και η μεγάλη ποικιλία ειδών καθιστά πρακτικά αδύνατη την ταυτοποίησή τους και τον ποσοτικό τους προσδιορισμό. Για το λόγο αυτό προσδιορίζονται ενδεικτικοί μικροοργανισμοί που η παρουσία τους σημαίνει και πιθανή μόλυνση από παθογόνους (Δρούμπαλη, 2010).



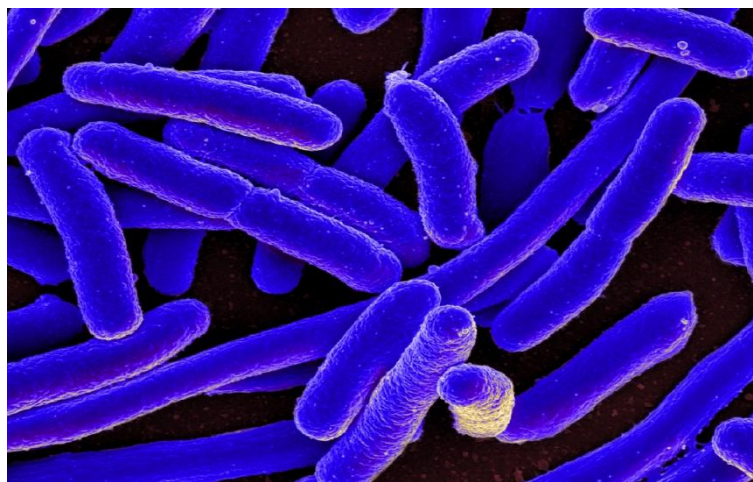
Εικόνα 5. Ανάπτυξη σε θρεπτικό υλικό των πολυάριθμων και διαφορετικών μικροβιακών ειδών που συναντώνται φυσιολογικά στο πόσιμο νερό(<http://www.indepanalysis.gr/analyseis/artbra/mikroviologikb-foiothta-tou-posimou-nerou-mikroviologikoi-deiktes>)

Οι μικροβιολογικοί δείκτες είναι αλλόχθονοι μικροοργανισμοί, οι οποίοι περνούν παροδικά στο υδάτινο οικοσύστημα, προερχόμενοι κυρίως από τα κόπρανα του ανθρώπου και των θερμόαιμων ζώων. Ιδανικά, οι δείκτες κοπρανώδους μόλυνσης θα πρέπει να είναι συνεχώς παρόντες στα κόπρανα, να μην πολλαπλασιάζονται εκτός του γαστρεντερικού σωλήνα, όταν δηλαδή διοχετεύονται σε υδάτινη συλλογή, να είναι ανθεκτικοί σε συνθήκες περιβάλλοντος αλλά και απέναντι στα εντεροπαθογόνα, να συσχετίζονται ισχυρά με την παρουσία παθογόνων, ώστε η ανίχνευσή τους να ειδοποιεί έγκυρα για την παρουσία των παθογόνων και να μπορούν να ελέγχονται με φθηνές και απλές τεχνικές (Νταρακάς, 2009).

Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι δείκτες για το πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης είναι το κολοβακτηρίδιο (*Escherichia coli*), οι εντερόκοκκοι, τα ολικά κολοβακτηριοειδή, το κλωστηρίδιο το διαθλαστικό (*Clostridium perfringens*), η ψευδομονάδα η πυοκυανική (*Pseudomonas aeruginosa*) και οι κοινοί αερόβιοι μικροοργανισμοί. Με βάση τη Νέα Οδηγία που εφαρμόζεται στην Ευρωπαϊκή ένωση για τον έλεγχο της μικροβιολογικής ποιότητας του νερού, οι παράμετροι διακρίνονται στις υποχρεωτικές που περιλαμβάνουν μικρόβια τα οποία επισημαίνουν την παρουσία παθογόνων, και στις ενδεικτικές παραμέτρους που περιλαμβάνουν μικρόβια τα οποία παρέχουν ενδείξεις για τη μεταβολή της μικροβιολογικής ποιότητας του νερού. Υποχρεωτικές παράμετροι για το πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης είναι το κολοβακτηρίδιο (*Escherichia coli* – *E.coli*) και οι εντερόκοκκοι, ενώ στις ενδεικτικές παραμέτρους ανήκουν οι κοινοί αερόβιοι μικροοργανισμοί στους 37 °C και στους 22 °C, τα ολικά κολοβακτηριοειδή και το κλωστηρίδιο το διαθλαστικό (*Clostridium perfringens*) (Οδηγία 98/83/EK; ΦΕΚ 892/τ. Β'/11-7-2001 ; ΦΕΚ 630/τ. Β'/26-4-2007).

4.2 *Escherichia coli*

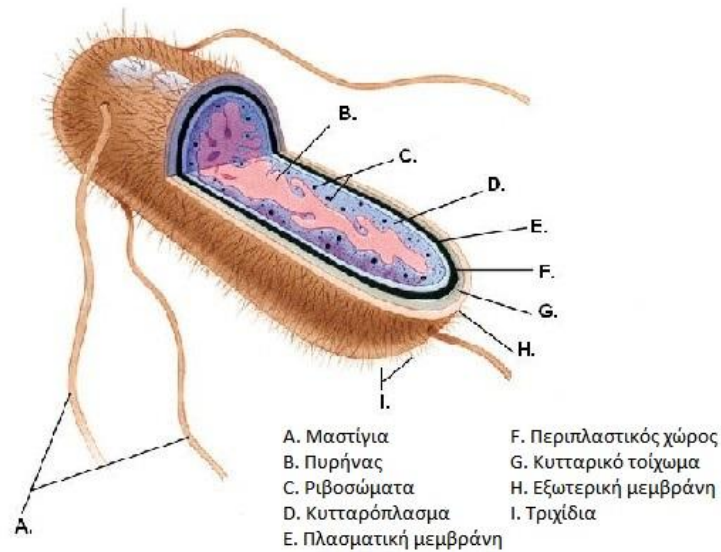
Το γένος *Escherichia* είναι μέλος της οικογένειας των εντεροβακτηριακών που περιέχει γενικά αρνητικά κατά Gram βακτήρια. Η *Escherichia coli* ανήκει στα κοπρανώδη κολοβακτηριοειδή και είναι το τυπικό είδος του γένους, αλλά και το αντιπροσωπευτικότερο της οικογένειας των εντεροβακτηριακών (Βενιέρη, 2005).



Εικόνα 6. Στελέχη της *E.coli* (http://health.hawaii.gov/docd/disease_listing/e-coli-escherichia-coli)

Η *E.coli* είναι το κυρίαρχο δυνητικά αναερόβιο βακτήριο της ανθρώπινης εντερικής χλωρίδας και εντοπίζεται σε αφθονία στο γαστρεντερικό σύστημα των ανθρώπων και των θερμόαιμων ζώων (βοοειδή, αιγοπρόβατα, σκύλοι κ.α.), ενώ αποβάλλεται με τα κόπρανα. Μπορεί να αντιπροσωπεύει το 95% των εντεροβακτηριακών στα κόπρανα και να υπάρχει σε μεγάλους αριθμούς, μέχρι και 10^9 CFU/g. Συνήθως, η *E.coli* δεν είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία, εκτός αν πρόκειται για εξασθενημένα άτομα ή όταν ο πληθυσμός του βακτηρίου υπερβεί κάποια ανώτατα όρια. Τα παθογόνα στελέχη του είδους είναι ικανά να προκαλέσουν μεγάλη ποικιλία εντερικών και εξωεντερικών λοιμώξεων που περιορίζονται στις βλεννογόνες επιφάνειες ή εξαπλώνονται σε ολόκληρο το σώμα. Η *E.coli* παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά επιβίωσης και ευαισθησία σε απολυμαντικά με εκείνα πολλών παθογόνων όπως η *Salmonella* και η *Shigella*, όμως βρίσκεται σε υψηλότερη συχνότητα από αυτά. Λόγω των ιδιοτήτων αυτών, το

κολοβακτηρίδιο αποτελεί τον καταλληλότερο βιολογικό δείκτη κοπρανώδους μόλυνσης (Πολίτη, 2012).

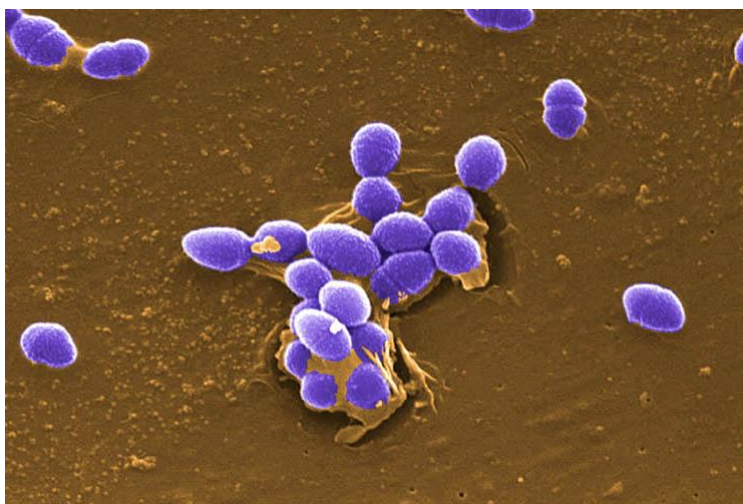


Εικόνα 7. Δομή της *E.coli* (<http://www.steadyhealth.com/articles/escherichia-coli-infection-symptoms-treatment>)

Η παρουσία του κολοβακτηριδίου σε δείγματα νερού αποδεικνύει την επιμόλυνση του νερού με περιττώματα ζώων ή ανθρώπων, υποδηλώνοντας ότι οποιοσδήποτε άλλος παθογόνος μικροοργανισμός μπορεί να έχει περάσει με τα κόπρανα στο νερό και θα μπορούσε να προκαλέσει νόσο. Η απουσία του, ωστόσο, δεν σημαίνει ότι το νερό είναι απαλλαγμένο από άλλες κατηγορίες μικροοργανισμών –όπως τα παράσιτα και οι ιοί– που είναι πιο ανθεκτικοί στη χλωρίωση από ό,τι τα βακτήρια. Η μολυσματική δόση για τον άνθρωπο ποικίλλει από 1 μικροβιακό κύτταρο μέχρι πολλές χιλιάδες και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του δέκτη (φύλο, ηλικία, φυσική κατάσταση κλπ.) (Δρούμπαλη, 2010). Το ανώτερο επιτρεπόμενο όριο στο πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης είναι 0 CFU/100 mL (ΦΕΚ 630/τ. Β’/26-4-2007).

4.3 *Enterococcus faecalis*

Οι εντερόκοκκοι είναι στρεπτόκοκκοι της ομάδας D. Πρόκειται για θετικά κατά Gram βακτήρια σφαιρικού σχήματος τα οποία παρουσιάζουν κινητικότητα και είναι ικανά να επιβιώσουν και σε αντίξοες συνθήκες της φύσης. Ανευρίσκονται στο έδαφος, στο νερό, σε φυτά καθώς και στα κόπρανα των ανθρώπων και των θερμόαιμων ζώων συνήθως σε ποσότητα μέχρι 10^6 CFU/g κοπράνων. Κάποια στελέχη μπορούν να προκαλέσουν απειλητικές λοιμώξεις για την ανθρώπινη ζωή τόσο μέσω κοινών όσο και μέσω νοσοκομειακών λοιμώξεων. Δεν πολλαπλασιάζονται στο νερό και, αν και ευαίσθητοι στη χλωρίωση, είναι περισσότερο ανθεκτικοί από ό,τι η *E.coli*. Παρουσιάζουν όμοια αντοχή στις περιβαλλοντολογικές συνθήκες με μερικά υδατογενή παθογόνα. Η παρουσία τους στο νερό σε συνδυασμό με την απουσία *E.coli* αποκαλύπτει παλιά κοπρανώδη μόλυνση του ύδατος (Πολίτη, 2012).



Εικόνα 8. Βακτήρια *E.faecalis* (<http://www.aalabs.com/Infectious-Disease>)

Το 80-90% των κλινικών στελεχών είναι *Enterococcus faecalis* (*E.faecalis*), παρ' ότι το γένος *Enterococcus* περιλαμβάνει πάνω από 15 είδη. Ειδικότερα, ο *E.faecalis* είναι ένα σφαιρικό, θετικό κατά Gram βακτήριο που δεν παρουσιάζει κινητικότητα και παρατηρείται μεμονωμένο, σε ζεύγη ή σχηματίζει αλυσίδες. Συνήθως δεν είναι παθογόνο για τον άνθρωπο, αλλά αποτελεί μέρος της φυσιολογικής μικροβιακής χλωρίδας και εντοπίζεται στο έντερο και το γεννητικό σύστημα των θηλυκών ατόμων. Ωστόσο, μια περιοχή παθογένειας στο γονιδίωμα του *E.faecalis* μπορεί να τον καταστήσει απειλητικό, ειδικά στο νοσοκομειακό περιβάλλον όπου τα φυσικά υψηλά επίπεδα αντοχής του στα αντιβιοτικά αλλά και η ικανότητα ανάπτυξης αντοχής σε άλλα συμβάλλουν στην παθογένεια του. Το βακτήριο μπορεί να προκαλέσει ενδοκαρδίτιδα και σηψαιμία, λοιμώξεις του ουροποιητικού συστήματος, μηνιγγίτιδα κ.α (Γεωργίου-Μπούφα, 2005).

Το ανώτερο επιτρεπόμενο όριο στο πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης είναι 0 CFU/100 mL (Οδηγία 98/83/EK).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας της απολύμανσης νερού με φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα ακινητοποιημένου καταλύτη TiO_2 . Επιπρόσθετα, επιχειρείται να ελεγχθεί η λειτουργία και η απόδοση του αντιδραστήρα υπό την επίδραση διαφόρων παραμέτρων. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιείται με τη μέτρηση της αδρανοποίησης των δεικτών κοπρανώδους μόλυνσης *E.coli* και *E.faecalis* υδατική μήτρα σε συνάρτηση με τον χρόνο απολύμανσης. Οι παράμετροι ως προς τις οποίες εξετάζεται η απόδοση είναι:

- το είδος του μικροοργανισμού που περιέχεται στο δείγμα
- το είδος της ακτινοβολίας (τεχνητή και ηλιακή)
- το ύψος νερού/δείγματος στον αντιδραστήρα
- η αρχική συγκέντρωση των μικροοργανισμών

Παράλληλα, γίνεται προσπάθεια ελέγχου των παραμέτρων λειτουργίας του αντιδραστήρα με την πραγματοποίηση πειραμάτων σε συνθήκες σκότους, αλλά και χωρίς την παρουσία καταλύτη.

Τέλος, ελέγχεται η πιθανόν υπολειμματική συγκέντρωση καταλύτη στην έκπλυση μετά την επεξεργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

Υλικά και Πειραματική Διαδικασία

6.1 Υλικά

6.1.1 Θρεπτικά και χημικά υλικά

- Nutrient agar (Lab M Limited)
- Αιθανόλη (Merck)
- Πολυαιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol – PEG) (Sigma)
- Χλωριούχο νάτριο, NaCl (Merck)

6.1.2 Διαλύματα

- Διάλυμα NaCl 0.7 % w/v
- Διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 70% v/v
- Διάλυμα PEG
δηλαδή 50% w/v PEG με 50% w/v H₂O
- Carbowax
δηλαδή 8.7 mL H₂O με 10.5 mL καθαρής αιθανόλης και 0.8 mL διαλύματος PEG

6.1.3 Πρότυπο στέλεχος *Escherichia coli* & *Enterococcus faecalis*

Στην πραγματοποίηση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν ως δείκτες τα βακτηριακά στελέχη *E.coli* ATCC 23716 και *E.faecalis* ATCC 14506 (American Type Culture Collection, Rockville, Md. USA).

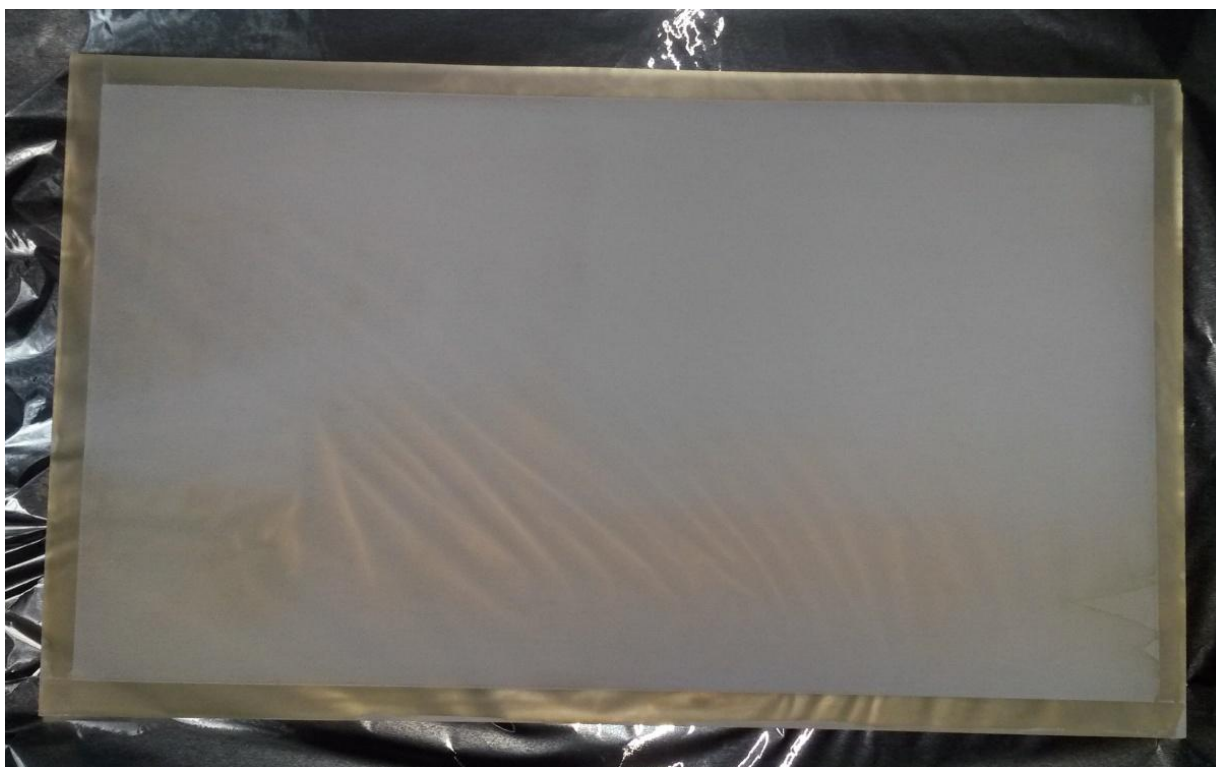
6.1.4 Όργανα και συσκευές

- Φασματοφωτόμετρο
- Ζυγός ακριβείας
- Αυτόκλιστο
- Αυτόματος καταμετρητής αποικιών
- Επωαστικός θάλαμος
- Orbital Shaker

6.1.5 Ακίνητοποιημένος καταλύτης και αντιδραστήρας

Το πρώτο στάδιο για την πραγματοποίηση της καταλυτικής κλίνης είναι η παρασκευή ενός διαλύματος πολυαιθυλενογλυκόλης που λαμβάνεται χρησιμοποιώντας PEG2000 και απιονισμένο νερό σε αναλογία 50:50. Στη συνέχεια, 4 mL από το διάλυμα αυτό αναμείχθηκαν με 43.5 mL απιονισμένου νερού και 52.5 mL καθαρής αιθανόλης για να ληφθεί CARBOWAX. Από το διάλυμα που προέκυψε, 30 mL αναμείχθηκαν, με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα, για πέντε λεπτά με 3 g TiO_2 , ώστε να προκύψει η «πάστα TiO_2 ».

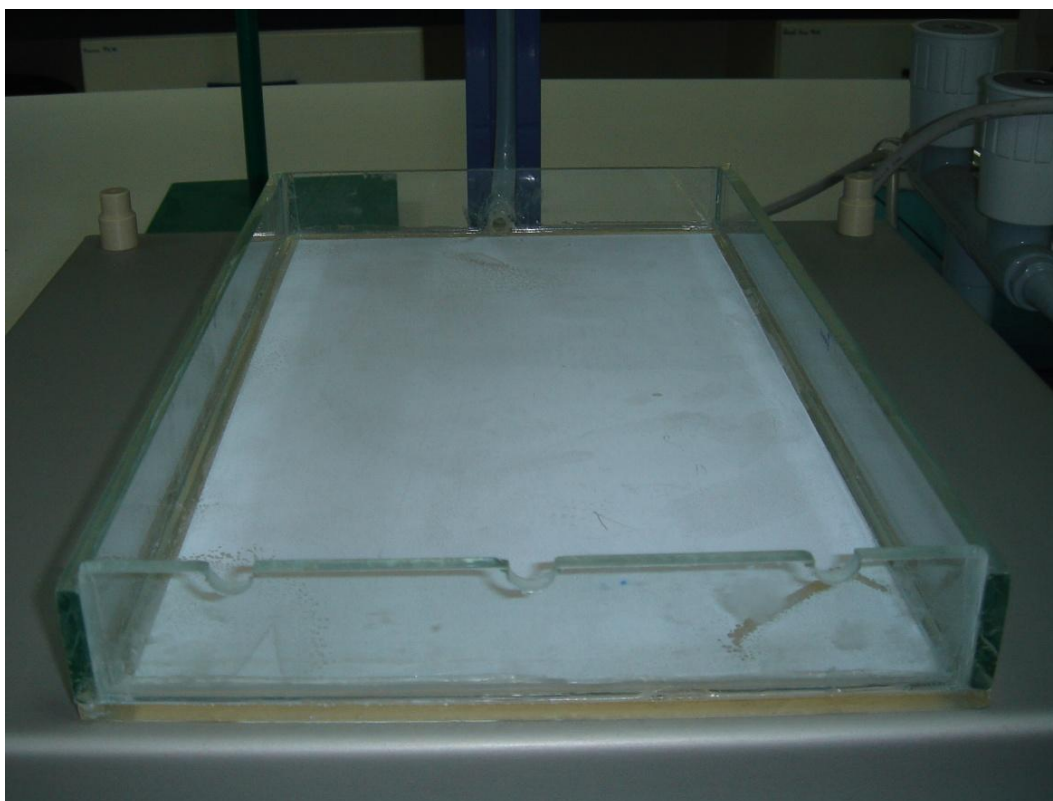
Η «πάστα TiO_2 » επιστρώθηκε σε πυρίμαχο γυαλί διαστάσεων 30 cm x 17.5 cm και απλώθηκε με ομοιογενή τρόπο χρησιμοποιώντας μια γυάλινη ράβδο (screen-printing technique).



Εικόνα 9. Γυαλί μετά την επικάλυψη με την «πάστα TiO_2 »

Κατόπιν, η επιφάνεια του γυαλιού παρέμεινε σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε κλίβανο 550 ° C για 30 min. Η πάστα TiO_2 που επικάθησε στο γυαλί είχε βάρος 4.242 g.

Στο γυαλί με την «πάστα TiO_2 », κολλήθηκε γυαλί ύψους 2.5 cm, ώστε να προκύψει δοχείο συνολικών διαστάσεων 30 cm x 17.5 cm x 2.5 cm, όπως φαίνεται και από την εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 10. Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας

6.1.6 Πηγή φωτός

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τεχνητό φως, χρησιμοποιήθηκε μια λάμπα ακτινοβολήσης UV-A (Radium Ralutec, 9W/78, 350–400 nm), ενώ στα υπόλοιπα χρησιμοποιήθηκε η φυσική ηλιακή ακτινοβολία. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται η πυκνότητα ισχύος της ηλιακής ακτινοβολίας για κάθε μέρα που διεξήχθη πείραμα.

Πίνακας 5. Πυκνότητα ισχύος ηλιακής ακτινοβολίας για τις ημερομηνίες διεξαγωγής πειραμάτων

Ημερομηνία	Πυκνότητα ισχύος ηλιακής ακτινοβολίας (W/m ²)
25/4/2017	785.32
27/4/2017	842.08
3/5/2017	796.2
4/5/2017	820.48
16/5/2017	629.92
24/5/2017	830.48
25/5/2017	843.56
31/5/2017	861.48
1/6/2017	865.92

6.2 Πειραματική διαδικασία

6.2.1 Προετοιμασία πειραμάτων

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν αναγκαία η παρασκευή του αρχικού εναιωρήματος και των θρεπτικών υλικών για την ανάπτυξη των αρχικών στελεχών της *E.coli* και του *E.faecalis*, αλλά και τον εμβολιασμό των δειγμάτων πριν τη φωτοκατάλυση. Τα στελέχη που χρησιμοποιήθηκαν προερχόταν από υγρή καλλιέργεια φυλασσόμενη στους -80°C . Επιπλέον, όλος ο εργαστηριακός εξοπλισμός είχε προηγουμένως αποστειρωθεί σε αυτόκαυστο στους 121°C και σε 1,1 atm για 30 min.

6.2.1.1 Προετοιμασία θρεπτικών υλικών και μικροοργανισμών

Το θρεπτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι Nutrient Agar –ένα μη επιλεκτικό θρεπτικό υπόστρωμα στο οποίο αναπτύσσονται λευκού χρώματος αποικίες– και παρασκευάστηκε σύμφωνα με τις αναγραφόμενες οδηγίες της συσκευασίας. Στη συνέχεια, το υπόστρωμα αυτό αποστειρώθηκε σε αυτόκαυστο σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 121°C για 30 min, επιστρώθηκε σε τρυβλία όπου και στερεοποιήθηκε. Τέλος, συσκευάστηκε κατάλληλα και φυλάχθηκε στους 4°C .

Επιπλέον, έγινε ανακαλλιέργεια των στελεχών που φυλασσόταν στους -80°C με επιστροφή των βακτηρίων σε τρυβλία με χρήση κρίων εμβολιασμού και ακολούθησε η επώασή τους σε επωαστικό θάλαμο στους 37°C , για 24 h και 48 h για την *E.coli* και τον *E.faecalis* αντίστοιχα. Τα τρυβλία με τις αποικίες υπόλευκου χρώματος που προκύπτουν φυλάσσονται στους 4°C , ώστε να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή εναιωρήματος αλλά και τη λήψη αποικίας για επόμενες ανακαλλιέργειες.

6.2.1.2 Προετοιμασία εναιωρήματος

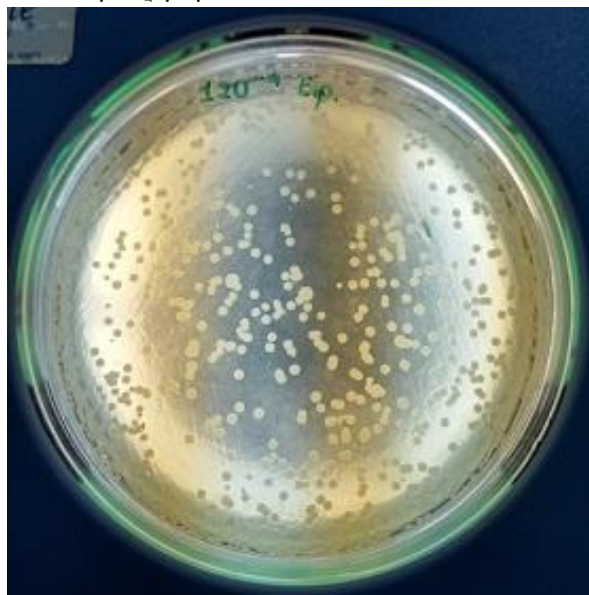
Αρχικά, παρασκευάστηκε διάλυμα NaCl 0.7% w/v με διαλύτη απιονισμένο νερό το οποίο αποστειρώθηκε στο αυτόκαυστο (1.1 atm, 121°C για 30 min). Από τρυβλίο ανακαλλιέργειας ελήφθη ποσότητα βακτηρίων με κρίκο εμβολιασμού με την οποία επιμολύνθηκε ποσότητα NaCl 0.7% w/v. Το διάλυμα που προέκυψε φωτομετρήθηκε στα 600 nm. Σύμφωνα με την κλίμακα McFarland, όταν η απορρόφηση του δείγματος που μετράται στα 600 nm είναι 0.132 η συγκέντρωση των μικροοργανισμών που περιέχει είναι περίπου $1.5 \cdot 10^8 \text{ CFU/mL}$. Με διαδοχικές αραιώσεις του παραπάνω βακτηριακού εναιωρήματος, προέκυπτε διάλυμα συγκέντρωσης 10^5 CFU/mL κατάλληλου όγκου ανάλογα με το πείραμα που είχε σχεδιασθεί κάθε φορά. Για τα πειράματα υψηλών συγκεντρώσεων (10^8 CFU/mL) παρασκευαζόταν εξ' αρχής μεγάλος όγκος αρχικού εναιωρήματος ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα 300 mL που απαιτούνταν.

6.2.2 Φωτοκατάλυση

Αρχικά, τοποθετούνταν ο όγκος του δείγματος στον αντιδραστήρα υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, ενεργοποιούνταν η λάμπα –στα πειράματα με τεχνητό φως– ενώ για τα πειράματα με ηλιακή ακτινοβολία επιλέχθηκαν μέρες με πλήρη ηλιοφάνεια. Κάθε πείραμα διαρκούσε 4h και γινόταν λήψη δείγματος 1.5 mL κάθε 30 min. Πιο συγκεκριμένα, οι χρόνοι δειγματοληψίας ήταν 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 & 240 min.

6.2.3 Καλλιερρητική μέθοδος

Σε κάθε πείραμα, μετά τη λήψη των δειγμάτων και την τοποθέτησή τους σε ψυγείο, ακολούθησε η καλλιερρητική διαδικασία για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των βακτηρίων. Από κάθε δείγμα έγινε λήψη 1 mL, ακολούθησαν διαδοχικές αραιώσεις σε NaCl 0.7% w/v και επίστρωση σε τρυβλία με θρεπτικό υλικό με χρήση κρίκου εμβολιασμού. Σε κάθε τρυβλίο επιστρώθηκαν 300 μ L. Στη συνέχεια, τα τρυβλία τοποθετήθηκαν για 24 h σε επωαστικό θάλαμο στους 37°C. Τέλος, γινόταν καταμέτρηση των αποικιών.



Εικόνα 11. Τρυβλίο με αποικίες *E.faecalis* σε Nutrient Agar

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

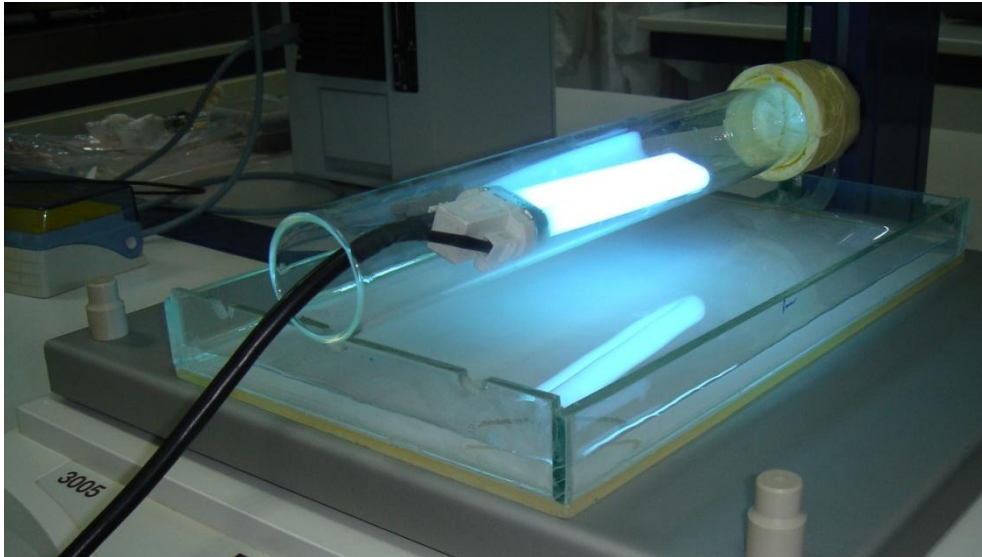
Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων λειτουργίας του αντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με στόχο τη διερεύνηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα κάτω από διαφορετικές συνθήκες.

Όπως είναι αναμενόμενο στη φωτοκαταλυτική απολύμανση με TiO_2 , η κινητική πρώτης τάξης μπορεί να θεωρηθεί ως η συνηθέστερη συμπεριφορά για όλα τα αποτελέσματα. Οι κινητικές σταθερές αδρανοποίησης μπορούν να συγκριθούν άμεσα για την αξιολόγηση των βέλτιστων αποτελεσμάτων απολύμανσης.

Από τα διαγράμματα αδρανοποίησης των βακτηρίων μέσα στον αντιδραστήρα είναι φανερή η ύπαρξη «πλατώ» συνήθως στην αρχή κάθε καμπύλης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στους μηχανισμούς αυτοάμυνας των μικροοργανισμών. Οι μηχανισμοί αυτοάμυνας και αυτόματης αποκατάστασης για την προστασία των βακτηρίων είναι πιο αποτελεσματικοί κατά την αρχική φάση, καθώς τα ενεργά είδη που δημιουργούνται αρχίζουν να επιτίθενται στην κυτταρική μεμβράνη. Σε αυτό το στάδιο, τα ενεργά είδη δεν επαρκούν για να προκαλέσουν σοβαρή βλάβη στην βακτηριακή εξωτερική μεμβράνη. Στη συνέχεια, σημαντική αύξηση του ποσοστού απενεργοποίησης επιτυγχάνεται με μαζική παραγωγή HO^\bullet που υπερνικά γρήγορα τους μηχανισμούς αυτοπροστασίας των βακτηρίων και ως εκ τούτου η συγκέντρωση βακτηρίων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Στο επόμενο στάδιο, η απενεργοποίηση των βακτηρίων γίνεται αργή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μεταβολίτες που απελευθερώνονται από τα νεκρά βακτήρια κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σχηματίζουν κατά κάποιο τρόπο προστατευτική ασπίδα των εναπομεινάντων ενεργών βακτηρίων (Vijay et al., 2013).

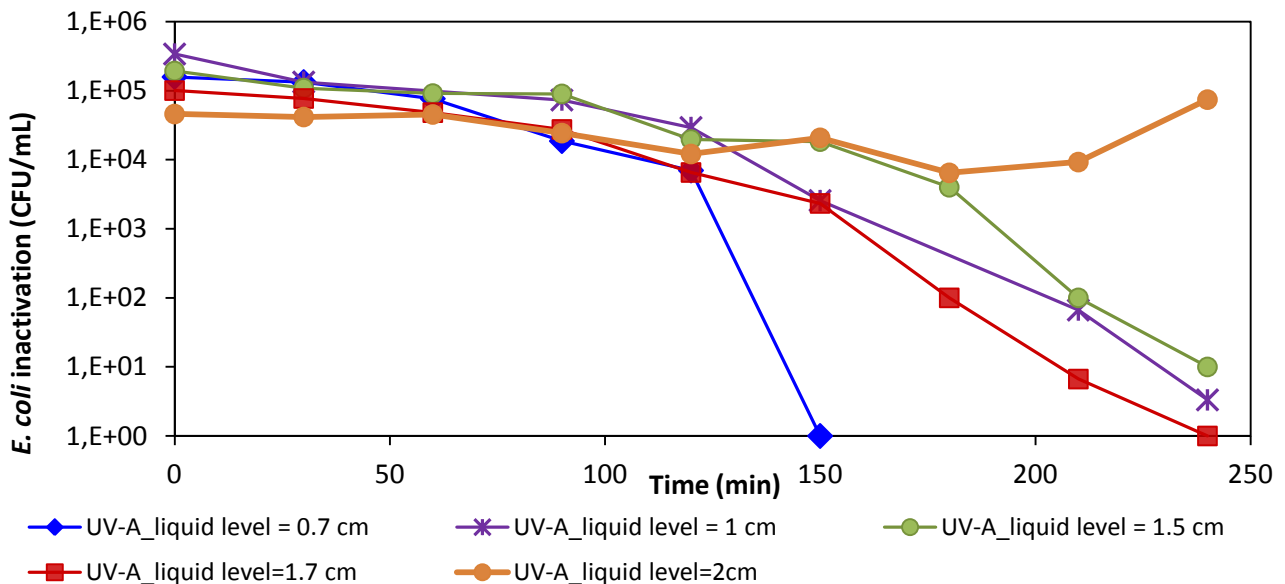
7.1 Έλεγχος λειτουργίας με τεχνητό φως (λάμπα UV-A)

Με τεχνητό φως, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με 5 διαφορετικά ύψη διαλύματος (ήτοι 0.7 cm, 1 cm, 1.5 cm, 1.7 cm και 2 cm) σε υδατική μήτρα μέσα στον αντιδραστήρα τόσο για την *E.coli* όσο και για τον *E.faecalis*. Η αρχική συγκέντρωση των μικροοργανισμών στην υδατική μήτρα ήταν σταθερή και ίση με 10^5 CFU/mL. Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζεται σε λογαριθμική κλίμακα η αδρανοποίηση των βακτηρίων αυτών, σε CFU/mL, συναρτήσει του χρόνου.



Εικόνα 12. Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα σε συνθήκες τεχνητού φωτός

7.1.1 Φωτοκατάλυση της *E.coli* με τεχνητό φως



Διάγραμμα 3. Αδρανοποίηση *E.coli* κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι φανερό ότι τα πειράματα με μικρότερου όγκου διαλύματος οδήγησαν σε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με πειράματα μεγαλύτερου όγκου διαλύματος. Ειδικότερα, σε ύψος διαλύματος 0.7 cm, πλήρης αδρανοποίηση γίνεται μέσα σε 2.5 h, ενώ στο πείραμα των 2 cm δεν πραγματοποιήθηκε απολύμανση. Ωστόσο, κάτι τέτοιο φαίνεται να είναι λογικό, αφού ο ακινητοποιημένος καταλύτης έχει περιορισμένη έκταση και τα πειράματα με μικρότερο όγκο διαλύματος επιτρέπουν καλύτερη επαφή με αυτόν.

Η αδρανοποίηση ακολουθεί κινητική ψευδοπρώτης τάξης και από τη μελέτη της προέκυψαν τα παρακάτω δεδομένα του πίνακα 6.

Πίνακας 6. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης της *E.coli* κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL

Βακτηριακός Δείκτης	Πειραματικές Συνθήκες	k (min ⁻¹) (κινητική σταθερά αδρανοποίησης)	R^2 (συντελεστής γραμμικής συσχέτισης)
<i>E. coli</i>	UV-A_liquid level=0.7 cm	0.048	0.61
	UV-A_liquid level=1 cm	0.039	0.87
	UV-A_liquid level=1.5 cm	0.029	0.76
	UV-A_liquid level=1.7 cm	0.038	0.84
	UV-A_liquid level=2 cm	0.008	0.83

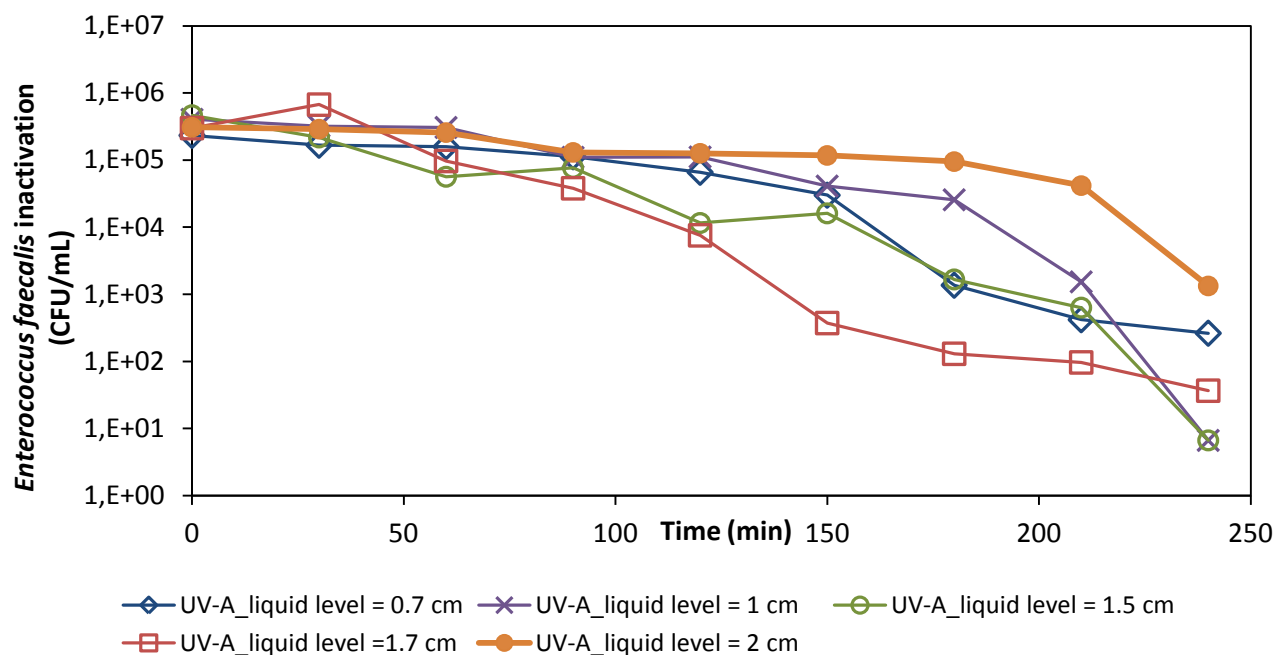
Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου απολύμανσης εκφράζεται μέσα από τον συντελεστή k . Η αύξηση του συντελεστή κινητικής σταθεράς οδηγεί και σε αύξηση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου. Αυτό μπορεί να εξακριβωθεί και από το πείραμα των 2 cm, όπου η κινητική σταθερά είναι σχεδόν μηδενική.

7.1.2 Φωτοκατάλυση του *E.faecalis* με τεχνητό φως

Σε κανένα από τα πειράματα με *E.faecalis* δεν επέρχεται πλήρης αδρανοποίηση του βακτηρίου (Διάγραμμα 4). Οι κινητικές σταθερές αδρανοποίησης (Πίνακας 7) είναι γενικώς μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές των πειραμάτων της *E.coli* με τεχνητό φως.

Ο *E.faecalis* φαίνεται να είναι περισσότερο ανθεκτικός στις δεδομένες πειραματικές συνθήκες σε σχέση με την *E.coli*, γεγονός που δηλώνεται και από το χαμηλότερο ρυθμό αδρανοποίησής του. Η διαφορά συνήθως αποδίδεται στη δομή του κυτταρικού τοιχώματος μεταξύ Gram-θετικών και Gram-αρνητικών βακτηρίων. Τα αρνητικά κατά Gram βακτήρια έχουν κυτταρικό τοίχωμα αποτελούμενο από ένα λεπτό στρώμα πεπτιδογλυκάνης και μία εξωτερική μεμβράνη, ενώ τα θετικά κατά Gram βακτήρια έχουν κυτταρικό τοίχωμα με παχύ στρώμα πεπτιδογλυκάνης χωρίς καμία εξωτερική μεμβράνη (Foster et al., 2011). Σύμφωνα με τις μελέτες, τα Gram-θετικά βακτήρια διατηρούν την βιωσιμότητά τους κατά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία χάρη στο συμπαγές και παχύ κυτταρικό τοίχωμα που διαθέτουν (Cho et al., 2011). Από την άλλη

πλευρά, το λεπτότερο κυτταρικό τοίχωμα της *E.coli* φαίνεται να την κάνει λιγότερο ανθεκτική σε σχέση με τον *E.faecalis* κι επομένως πιο ευάλωτη.



Διάγραμμα 4. Αδρανοποίηση *E.faecalis* κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL

Πίνακας 7. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης του *E.faecalis* κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL

Βακτηριακός δείκτης	Πειραματικές Συνθήκες	k (min ⁻¹) (κινητική σταθερά αδρανοποίησης)	R^2 (συντελεστής γραμμικής συσχέτισης)
<i>E. faecalis</i>	UV-A_liquid level=0.7 cm	0.022	0.74
	UV-A_liquid level=1 cm	0.027	0.65
	UV-A_liquid level=1.5 cm	0.029	0.94
	UV-A_liquid level=1.7 cm	0.037	0.92
	UV-A_liquid level=2 cm	0.012	0.59

7.2 Έλεγχος λειτουργίας με φυσικό ηλιακό φως

Με φυσικό ηλιακό φως, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με 4 διαφορετικά ύψη διαλύματος (ήτοι 0.7 cm, 1.5 cm, 1.7 cm και 2 cm) τόσο για την *E.coli* όσο και για τον *E.faecalis*

για να διαπιστωθεί ο ρόλος του είδους της πηγής ακτινοβολίας. Η αρχική συγκέντρωση των μικροοργανισμών στην υδατική μήτρα ήταν σταθερή και ίση με 10^5 CFU/mL. Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζεται σε λογαριθμική κλίμακα η αδρανοποίηση των βακτηριών αυτών, σε CFU/mL, συναρτήσει του χρόνου. Σε γενικές γραμμές, ο ρυθμός αδρανοποίησης είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τα πειράματα τεχνητού φωτός κάτι που είναι ευκόλως κατανοητό μιας και η προσπίπτουσα στον αντιδραστήρα ηλιακή ακτινοβολία τις μέρες των πειραμάτων ήταν αρκετά μεγάλης έντασης (Πίνακας 5). Η «φωτοδιέγερση» του καταλύτη επιτυγχάνεται με το υπεριώδες φως (UV-A ακτινοβολία) που αποτελεί μικρό ποσοστό της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας, ωστόσο η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε τους καλοκαιρινούς μήνες όπου παρατηρούνται μεγάλες τιμές έντασης ηλιακής ακτινοβολίας και σε μέρες που είχαν πλήρη ηλιοφάνεια, χωρίς σύννεφα, για την εξασφάλιση συνεχούς ακτινοβολήσης.



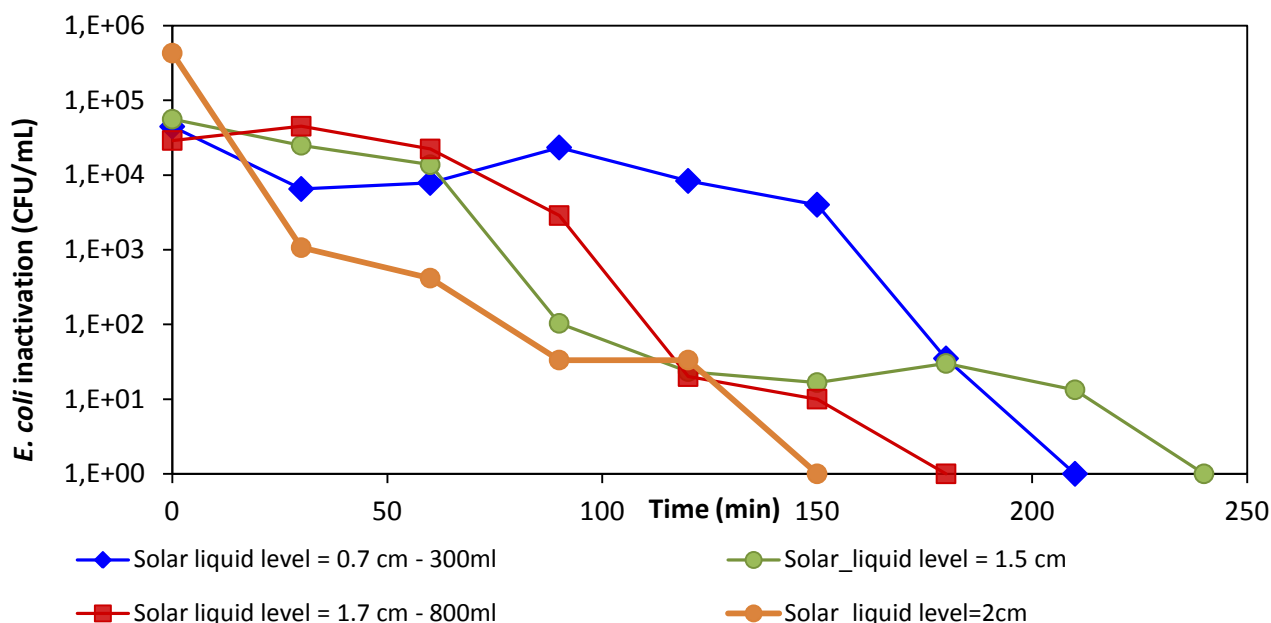
Εικόνα 13. Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα σε συνθήκες ηλιακού φωτός

Αν και στα πειράματα με ηλιακό φως η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ήταν υψηλότερη μιας και αυτά διεξήχθησαν τους καλοκαιρινούς μήνες, η απόδοση της απολύμανσης δεν μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της θερμότητας μιας και υπάρχει μόνο συνέργεια μεταξύ ηλιακής ακτινοβολίας και θερμοκρασίας πάνω από τους 45°C (McGuigan et al., 1998).

7.2.1 Φωτοκατάλυση της *E.coli* με ηλιακό φως

Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία της *E.coli* με ηλιακό φως φαίνεται να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, καθώς ο μικροοργανισμός θανατώθηκε σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με ηλιακή ακτινοβολία. Είναι βασικό να αναφερθεί ότι σχεδόν σε όλα τα πειράματα η αδρανοποίηση έγινε σε λιγότερο από 4 h. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αρχική

συγκέντρωση ακολουθεί γενικά πτωτική τάση και οι όποιες αυξομειώσεις οφείλονται πιθανόν σε σφάλμα της καλλιεργητικής μεθόδου.



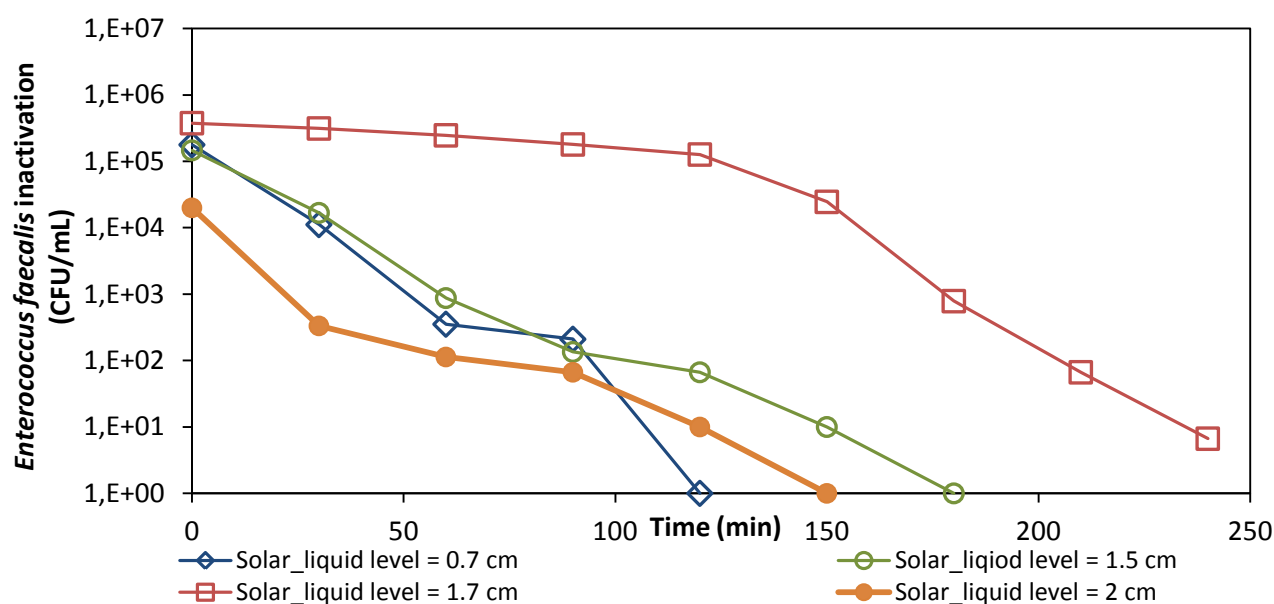
Διάγραμμα 5. Αδρανοποίηση *E.coli* κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL

Πίνακας 8. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης *E.coli* κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL

Βακτηριακός δείκτης	Πειραματικές Συνθήκες	k (min^{-1}) (κινητική σταθερά αδρανοποίησης)	R^2 (συντελεστής γραμμικής συσχέτισης)
<i>E. coli</i>	Solar_liquid level=0.7 cm	0.034	0.65
	Solar_liquid level=1.5 cm	0.046	0.87
	Solar_liquid level=1.7 cm	0.050	0.84
	Solar_liquid level=2 cm	0.091	0.82

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων για τη φωτοαπενεργοποίηση της *E.coli* με τεχνητό και ηλιακό φως (Πίνακες 6 και 8) είναι εμφανές ότι τα πειράματα με ηλιακό φως είχαν μεγαλύτερες αποδόσεις σε σύγκριση με εκείνα του τεχνητού φωτός. Οι αντίστοιχες τιμές της κινητικής σταθεράς αδρανοποίησης είναι μεγαλύτερες στα πειράματα ηλιακού φωτός και αυτό μπορεί να διαπιστωθεί συγκρίνοντας τις αντίστοιχες τιμές του συντελεστή k για τα πειράματα των 2 cm. Αξίζει να σημειωθεί ότι το πείραμα των 2 cm με ηλιακό φως έγινε στη 1/6/2017, όπου και υπήρξε η μεγαλύτερη ένταση ηλιακής ακτινοβολίας (Πίνακας 5).

7.2.2 Φωτοκατάλυση του *E.faecalis* με ηλιακό φως



Διάγραμμα 6. Αδρανοποίηση *E.faecalis* κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL

Μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα αποτελέσματα που λαμβάνονται είναι εντός των τυποποιημένων/αποδεκτών ορίων σφάλματος. Η επιβίωση τόσο των βακτηρίων μειώνεται με τον αυξανόμενο χρόνο όταν το βακτηριακό εναιώρημα που τοποθετείται στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα εκτίθεται σε ηλιακό φως. Από τα δεδομένα του Πίνακα 9, γίνεται κατανοητό ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του ύψους διαλύματος στον αντιδραστήρα και την απόδοση της φωτοαδρανοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, τα πειράματα με μικρότερο όγκο δείγματος μέσα στον αντιδραστήρα είχαν και υψηλότερες αποδόσεις. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στα πειράματα ηλιακού φωτός επετεύχθη πλήρης αδρανοποίηση του βακτηρίου σε αντίθεση με τα πειράματα τεχνητού φωτός.

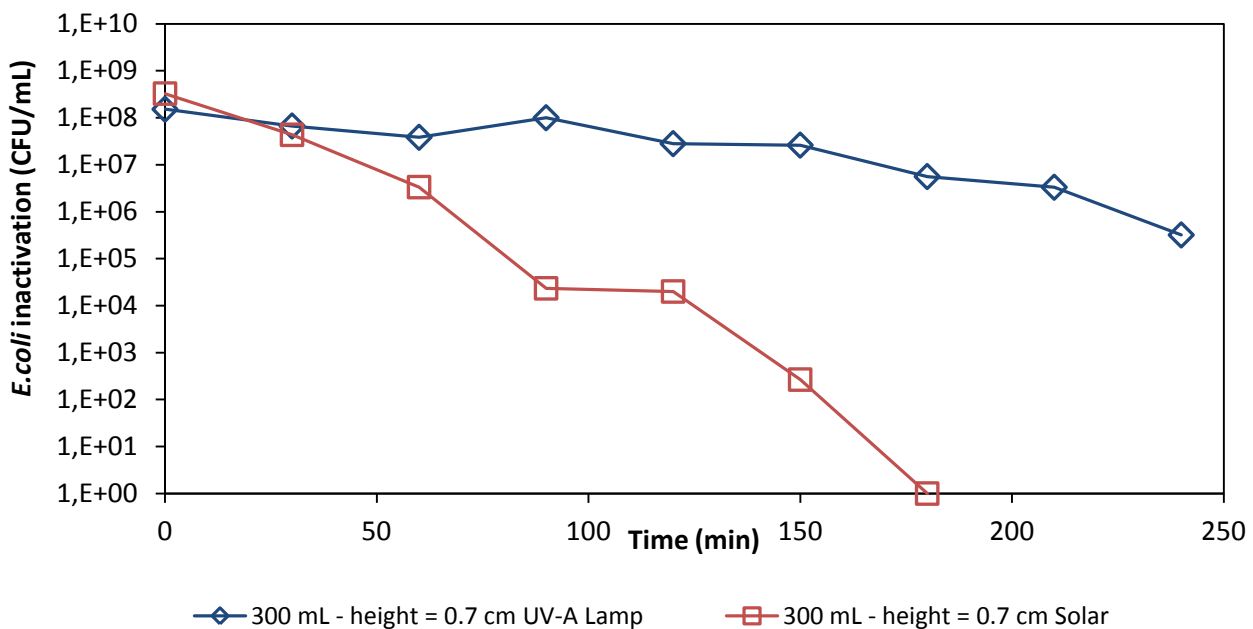
Πίνακας 9. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης *E.faecalis* κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL

Βακτηριακός δείκτης	Πειραματικές συνθήκες	k (min ⁻¹) (κινητική σταθερά αδρανοποίησης)	R^2 (συντελεστής γραμμικής συσχέτισης)
<i>E. faecalis</i>	Solar_liquid level=0.7 cm	0.065	0.74
	Solar_liquid level=1.5 cm	0.067	0.98
	Solar_liquid level=1.7 cm	0.033	0.75
	Solar_liquid level=2 cm	0.052	0.51

7.3 Έλεγχος λειτουργίας με υψηλές συγκεντρώσεις αρχικών εναιωρημάτων

Η λειτουργία του αντιδραστήρα ελέγχθηκε και μέσω πειραμάτων υψηλών συγκεντρώσεων μικροοργανισμών (10^8 CFU/mL), τόσο για την *E.coli* όσο και για τον *E.faecalis* με τεχνητό, αλλά και φυσικό ηλιακό φως σε χαμηλό ύψος διαλύματος στον αντιδραστήρα (0.7 cm). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις δείχνουν ότι η λειτουργία του αντιδραστήρα είναι αποτελεσματική ακόμα σε υψηλές συγκεντρώσεις μικροοργανισμών, με τα πειράματα ηλιακού φωτός να υπερτερούν έναντι εκείνων με τεχνητό φως. Όπως ήταν αναμενόμενο, η φωτοκαταλυτική αποδόμηση ήταν μεγαλύτερη στα πειράματα της *E.coli* λόγω της μεγάλης ευαισθησίας του συγκεκριμένου μικροοργανισμού στην φωτοαπενεργοποίηση.

7.3.1 Φωτοκατάλυση της *E.coli* σε υψηλές συγκεντρώσεις



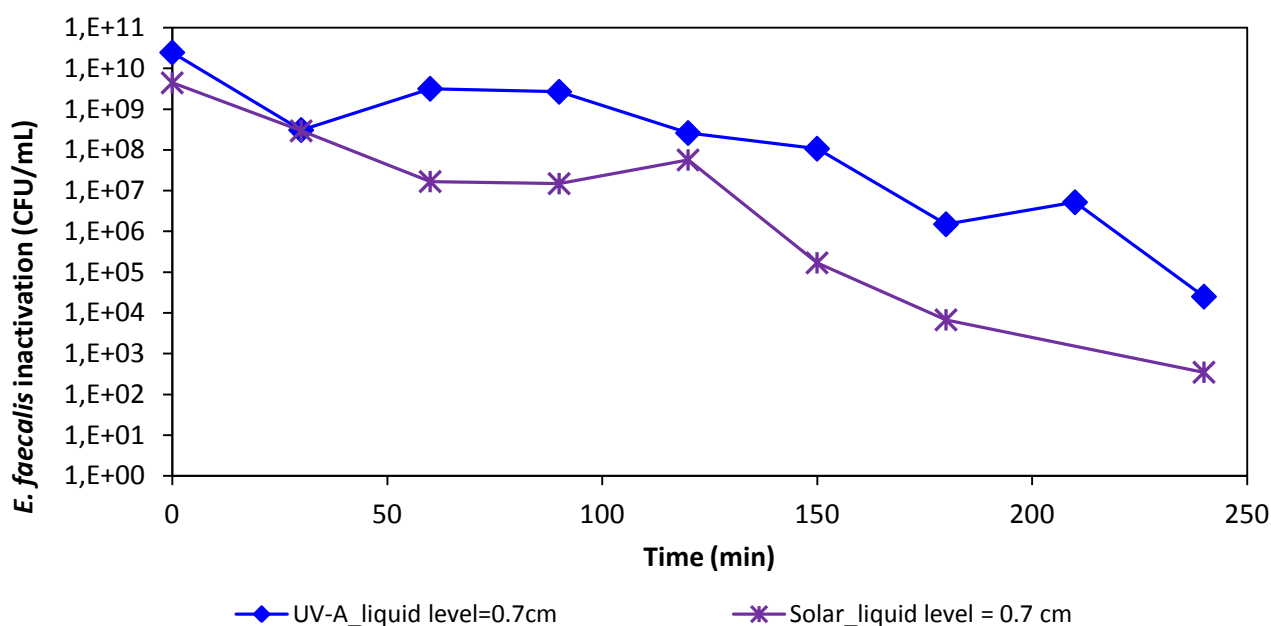
Διάγραμμα 7. Αδρανοποίηση *E.coli* κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως και κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^8 CFU/mL

Από το διάγραμμα 7 φαίνεται ότι η *E.coli* απενεργοποιείται μέσα σε διάστημα 3 h κατά τη φωτοκατάλυση με ηλιακό φως, σε αντίθεση με το τεχνητό φως κατά το οποίο δεν εμφανίζεται μεγάλη πτώση της τάξης μεγέθους του πληθυσμού του βακτηρίου. Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές της κινητικής σταθεράς αδρανοποίησης του πίνακα 10, γίνεται αντιληπτή η διαφορά στην απόδοση των πειραμάτων και ο καταλυτικός ρόλος της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στον αντιδραστήρα.

Πίνακας 10. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης *E.coli* κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως και κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^8 CFU/mL

Βακτηριακός δείκτης	Πειραματικές συνθήκες	k (min ⁻¹) (κινητική σταθερά αδρανοποίησης)	R^2 (συντελεστής γραμμικής συσχέτισης)
<i>E. coli</i>	UV-A_liquid level=0.7 cm	0,019	0,81
	Solar_liquid level=0.7 cm	0,098	0,96

7.3.2 Φωτοκατάλυση του *E.faecalis* σε υψηλές συγκεντρώσεις



Διάγραμμα 8. Αδρανοποίηση *E.faecalis* κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως και κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^8 CFU/mL

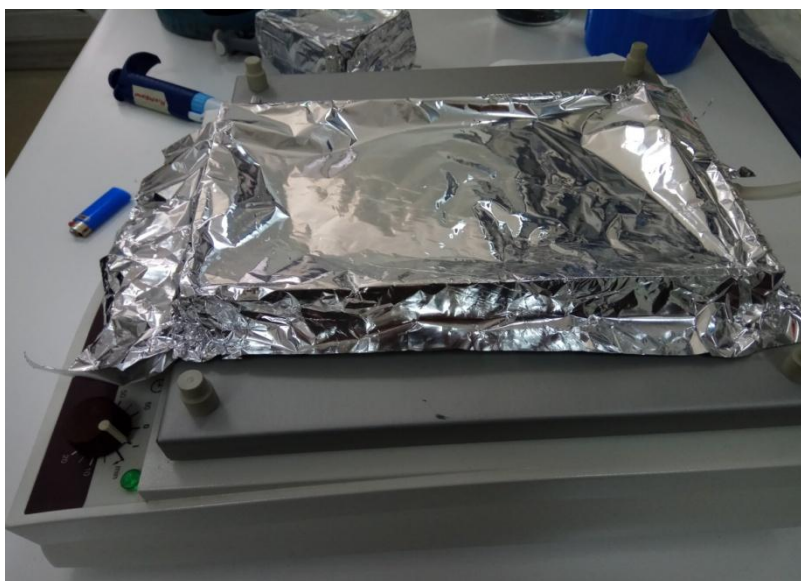
Ομοίως με τα πειράματα της *E.coli*, η απόδοση της φωτοαποδόμησης του *E.faecalis* με τεχνητό φως είναι μικρότερη συγκριτικά με εκείνη του ηλιακού φωτός. Ωστόσο, σε κανένα από τα δύο πειράματα δεν επιτυγχάνεται πλήρης απενεργοποίηση ακόμα και μετά το πέρας 4 h.

Πίνακας 11. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης *E.faecalis* κατά τη φωτοκατάλυση με φυσικό ηλιακό φως και κατά τη φωτοκατάλυση με τεχνητό φως σταθερής έντασης ακτινοβολίας για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^8 CFU/mL

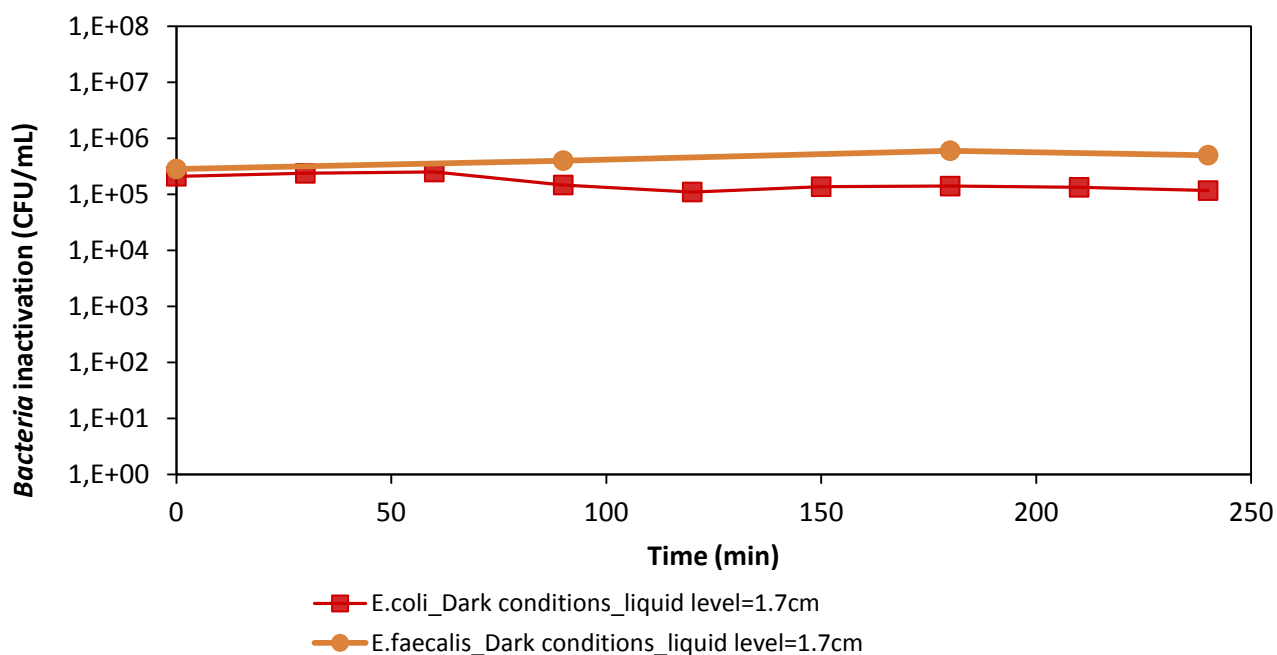
Βακτηριακός δείκτης	Πειραματικές συνθήκες	k (min ⁻¹) (κινητική σταθερά αδρανοποίησης)	R^2 (συντελεστής γραμμικής συσχέτισης)
<i>E. faecalis</i>	UV-A_liquid level=0.7 cm	0,047	0,82
	Solar_liquid level=0.7 cm	0,067	0,91

7.4 Έλεγχος για την επίδραση της απουσίας φωτός ή καταλύτη

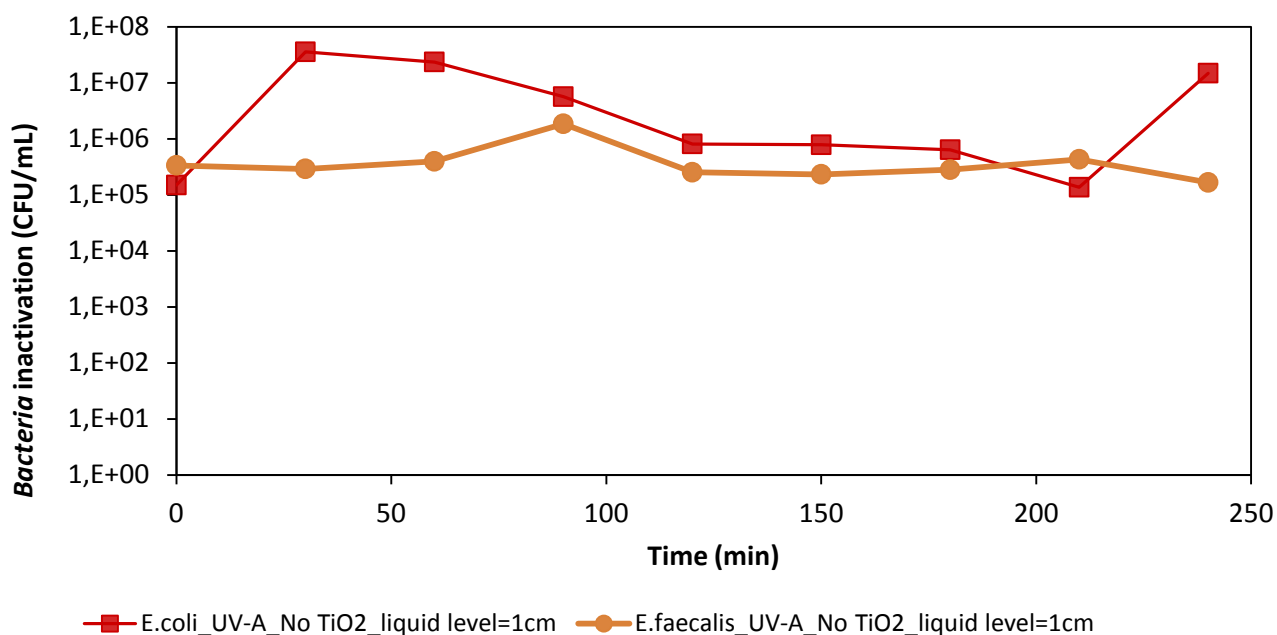
Πειράματα βακτηριακής αποικοδόμησης διεξήχθησαν, επίσης, σε βακτηριακό εναιώρημα χωρίς καταλύτη TiO₂, αλλά και σε βακτηριακό εναιώρημα με καταλύτη TiO₂ που διατηρείται στο σκοτάδι. Αν και παρατηρείται μια αυξομείωση στον πληθυσμό των βακτηρίων σε σχέση με το χρόνο, η διαφορά μεταξύ αρχικών και τελικών συγκεντρώσεων των βακτηρίων στο τέλος των πειραμάτων διαπιστώνεται ότι είναι ασήμαντη. Δεδομένου ότι το TiO₂ δεν είναι σε θέση να δημιουργήσει ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών που είναι υπεύθυνα για την παραγωγή ριζών HO[•] κάτω από συνθήκες σκότους, τα βακτήρια δεν μπορούν να θανατωθούν υπό αυτές τις συνθήκες (Διάγραμμα 9). Τα αποτελέσματα έδειξαν –ακόμη– ότι μόνο η ακτινοβολία από υπεριώδες φως στο βακτηριακό εναιώρημα δεν θα μπορούσε να καταστρέψει αποτελεσματικά τα βακτήρια (Διάγραμμα 10).



Εικόνα 14. Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα σε συνθήκες σκότους



Διάγραμμα 9. Έλεγχος για αδρανοποίηση βακτηρίων στον αντιδραστήρα σε συνθήκες σκότους για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL



Διάγραμμα 10. Έλεγχος για αδρανοποίηση βακτηρίων στον αντιδραστήρα σε συνθήκες τεχνητού φωτός με απουσία καταλύτη για αρχική συγκέντρωση βακτηρίων 10^5 CFU/mL

Η απενεργοποίηση των βακτηρίων *E. faecalis* και *E. coli* χρησιμοποιώντας TiO_2 οφείλεται σε διαδικασία φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Το φωτοκαταλυτικό TiO_2 παράγει ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών με απορρόφηση ενός φωτονίου που έχει ενέργεια μεγαλύτερη από ή ίση του ενεργειακού

χάσματος του TiO_2 . Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια αντιδρούν με μόρια οξυγόνου και παράγουν ρίζες υπεροξειδίου, ενώ οι παραγόμενες οπές αντιδρούν με μια χαλαρά συνδεδεμένη υδροξυλομάδα και παράγουν μια βραχύβια ρίζα υδροξυλίου (HO^\bullet) στην επιφάνεια των σωματιδίων TiO_2 . Η οξείδωση αυτών των ριζών με την εξωτερική μεμβράνη του βακτηριακού κυτταρικού τοιχώματος οδηγεί σε απώλεια αναπνευστικής δραστηριότητας και κυτταρικό θάνατο (Vijay et al., 2013).

7.5 Έλεγχος συγκέντρωσης καταλύτη στο διάλυμα

Για περαιτέρω έλεγχο της λειτουργίας του αντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε πείραμα χωρίς μικροοργανισμό, αλλά μόνο με απιονισμένο νερό που έφτανε το ύψος του 1 cm μέσα στον αντιδραστήρα. Ελήφθησαν δείγματα σε χρόνους όμοιους με τα υπόλοιπα πειράματα και ελέγχθηκε η συγκέντρωση του τιτανίου σε κάθε δείγμα με την τεχνική ICP-MS, ώστε να διαπιστωθούν τα επίπεδα του τελευταίου στο έκπλυμα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Ακολουθεί ο σχετικός πίνακας με τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

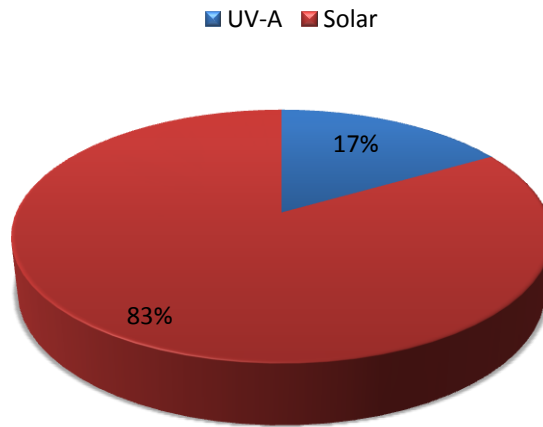
Πίνακας 12. Συγκέντρωση Ti στο έκπλυμα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας

Χρόνος (min)	Ti (ppb)
0	5.87
30	1.15
60	1.38
90	0.69
120	0.54
150	0.48
180	0.42
210	<DL
240	<DL

Όπως γίνεται κατανοητό και από τον πίνακα, οι συγκεντρώσεις του τιτανίου στο έκπλυμα είναι υπερβολικά μικρές. Ειδικότερα, μετά το πέρας 3 h, η συγκέντρωση του τιτανίου πέφτει κάτω από το όριο ανίχνευσης. Με αυτόν τον τρόπο, αποδεικνύεται η αποτελεσματικότητα της μεθόδου ακινητοποίησης του καταλύτη και η απουσία συγκέντρωσης καταλύτη μετά το πέρας της επεξεργασίας.

7.6 Σύγκριση πειραμάτων με πλήρη αδρανοποίηση

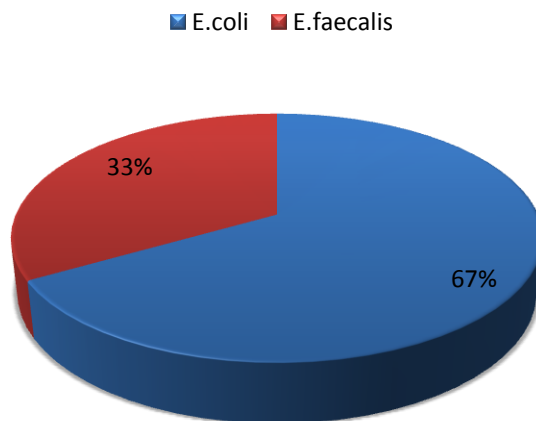
Πλήρης αδρανοποίηση με τεχνητό και ηλιακό φωτός



Διάγραμμα 11. Σύγκριση πειραμάτων τεχνητού και ηλιακού φωτός με πλήρη αδρανοποίηση

Η βέλτιστη απόδοση του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα παρατηρείται κατά τη διάρκεια πειραμάτων με ηλιακό φως, καθώς αυτά πραγματοποιούνται με μεγαλύτερη ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Διάγραμμα 11). Από τα συνολικά δώδεκα πειράματα με πλήρη αδρανοποίηση, μόνο δύο πειράματα ακτινοβολήθηκαν με τεχνητό φως, τα οποία περιελάμβαναν *E.coli* σε υδατική μήτρα. Επιπρόσθετα, η *E.coli* φαίνεται να αδρανοποιείται ευκολότερα συγκριτικά με τον *E.faecalis*, καθώς ο τελευταίος απενεργοποιήθηκε μόνο σε τέσσερα πειράματα, τα οποία πραγματοποιήθηκαν όλα σε συνθήκες ηλιακού φωτός.

Πλήρης αδρανοποίηση με *E.coli* και *E.faecalis*



Διάγραμμα 12. Σύγκριση πειραμάτων *E.coli* και *E.faecalis* με πλήρη αδρανοποίηση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

Συμπεράσματα

Οι μέθοδοι φωτοκατάλυσης με διοξείδιο του τιτανίου έχει κερδίσει σημαντική προσοχή από τη βιομηχανία. Με τη βοήθεια υπεριώδους ή ορατού φωτός οι μέθοδοι αυτοί διαθέτουν μοναδικές ιδιότητες που συνδέονται με ισχυρή οξειδωτική ισχύ και προσφέρουν τις μεγάλες δυνατότητες χρήσης του TiO_2 με διάφορους τρόπους για τη μείωση της μετάδοσης παθογόνων μικροοργανισμών στο περιβάλλον. Η χρήση φωτοκαταλύτη χαμηλού κόστους και η δυνατότητα ενεργοποίησης του με ηλιακό φως προσφέρει οικονομικά λογικές και φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις στη διαδικασία απολύμανσης.

Η μοντελοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων είναι σημαντική προκειμένου να εξαχθούν πραγματικές κινητικές παράμετροι και να πραγματοποιηθεί η προσομοίωση αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας, έτσι ώστε να επιλεγεί ή να βελτιωθεί ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα. Πολλά φαινόμενα εμπλέκονται στη μοντελοποίηση που οδηγεί στην ανάγκη για αποτελεσματικές παραμέτρους. Υπάρχει ακόμη ένα χάσμα μεταξύ της μοντελοποίησης και του πρακτικού σχεδιασμού, το οποίο θα μειωθεί σταδιακά με την ανάπτυξη μελετών στον τομέα της φωτοκατάλυσης.

Για να ενθαρρυνθεί η βιομηχανική χρήση των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων είναι απαραίτητο να βρεθεί ένας συμβιβασμός μεταξύ πολλών παραμέτρων για να επιτευχθεί ένα πρακτικό, ανθεκτικό, εγγενώς ασφαλές, ελεγχόμενο σύστημα, το οποίο είναι εύκολο να κλιμακωθεί.

Ακολουθούν τα κύρια συμπεράσματα που εξήχθησαν από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που έλαβαν χώρα:

- Η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας με τον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα φαίνεται να επηρεάζεται από την ένταση και την πηγή της ακτινοβολίας. Με αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας συνεπάγεται επιτάχυνση της βακτηριακής αδρανοποίησης, ενώ αντίθετα η μείωση της σήμαινε και μείωση της απολυμαντικής ικανότητας. Συμπερασματικά, γίνεται αντιληπτό ότι η ηλιακή ακτινοβολία ήταν αποτελεσματικότερη έναντι της ακτινοβολίας με τεχνητό φως (λάμπα UV-A).

- Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία ήταν αποτελεσματική και για τα δύο βακτηριακά στελέχη, ωστόσο η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης επηρεάζεται άμεσα από το μικροβιακό περιεχόμενο του δείγματος. Ειδικότερα, ο *E. faecalis* αποδείχθηκε πιο ανθεκτικός συγκριτικά με την *E. coli*, λόγω της πιο σύνθετης κυτταρικής δομής του. Αντίθετα, η *E. coli* αδρανοποιήθηκε ευκολότερα και σε μικρότερο χρόνο.

- Η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας του αντιδραστήρα φαίνεται να επηρεάζεται και από την αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε βακτηρίου στο εναιώρημα, αφού η μείωση του βακτηριακού πληθυσμού στα πειράματα με υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις δεν ήταν επαρκής για να θεωρηθεί ότι επήλθε απολύμανση. Θα μπορούσε να υποθεθεί ότι απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος επεξεργασίας για να επιτευχθεί καλύτερη ή πλήρης αδρανοποίηση.

- Κατά την επεξεργασία στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα κρίσιμο ρόλο παίζει τόσο ο καταλύτης όσο και η παρουσία πηγής ακτινοβολίας, χωρίς τα οποία είναι αδύνατη η απολύμανση. Ο συνδυασμός καταλύτη και ακτινοβολίας είναι η βασική παράμετρος που επιτρέπει την επίτευξη της μείωσης του βακτηριακού πληθυσμού.

- Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αντιδραστήρα δεν επιφέρει συγκεντρώσεις τιτανίου στην έκπλυση, καθώς οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν ήταν υπερβολικά χαμηλές παρέχοντας έτσι μια ασφαλής περιβαλλοντικά λύση για την απολύμανση νερού.

Για την προώθηση των τεχνολογιών φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας νερού πρέπει να αντιμετωπιστούν αρκετοί βασικοί τεχνικοί περιορισμοί που σχετίζονται από την ανάπτυξη καταλυτών μέχρι τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Αυτοί περιλαμβάνουν:

- i. τη βελτίωση του καταλύτη για υψηλή αποδοτικότητα που μπορεί να χρησιμοποιήσει ευρύτερα ηλιακά φάσματα

- ii. την ανάπτυξη στρατηγικής ακινητοποίησης καταλύτη για την παροχή ενός οικονομικά αποδοτικού διαχωρισμού στερεού-υγρού

- iii. τον αποτελεσματικό σχεδιασμό συστήματος φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα για μεγαλύτερη χρήση ηλιακής ενέργειας για τη μείωση του κόστους ηλεκτρικής ενέργειας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Βενιέρη, Δ. 2017, Σημειώσεις Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Βενιέρη, Δ., 2005. Προσδιορισμός της ανθρώπινης ή μη προέλευσης του κολοβακτηριδίου που απομονώνεται από το υδάτινο περιβάλλον με καλλιεργητικές και μοριακές τεχνικές, Διδακτορική διατριβή, Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών
- Γεωργίου-Μπούφα, Π., 2005. Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης – Σχετική νομοθεσία, Αθήνα: ΤΕΕ. Διαθέσιμο στον διαδικτυακό τόπο: (http://library.tee.gr/digital/m2077/m2077_georgiou.pdf)
- Δελήμπασης, Κ., 2001. Το όζον στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων. Διαθέσιμο στο διαδικτυακό τόπο: (<http://dromon-engineering.gr/news/articles/53-ozone-in-wastewater-treatment>)
- Δημητράκοπούλου, Δ., 2013. Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Της Αντιβιοτικής Ουσίας 'Αμοξικιλίνη' Σε Υδατικά Διαλύματα, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
- Δραγανίγος, Β., 2009. Ετερογενής φωτοκαταλυτική διάσπαση της συνθετικής ορμόνης EE2 στο νερό, Διπλωματική εργασία, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
- Δρόσου, Α., 2007 Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού παρουσία διοξειδίου του τιτανίου και υπεροξικού οξέος, Διπλωματική εργασία, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
- Δρούμπαλη, Α., 2010. Έλεγχος απολύμανσης νερού και υγρών αποβλήτων με χρήση UV-A και UV-C ακτινοβολίας, Διπλωματική εργασία, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
- Ευγενίδου, Ε., 2010. Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων σε υδατικά διαλύματα, Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας
- Κυριακόπουλος, Σ., 2009. Τριαλογονομεθάνια στο πόσιμο νερό της Αθήνας, Πτυχιακή εργασία, Κοζάνη: Τμήμα Τεχνολογιών Αντιρρύπανσης, ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας
- Κωσταδήμα, Μ.Α., 2013. Εφαρμογή Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης για την αδρανοποίηση της *E.coli* σε νερό και λύματα με χρήση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
- Λέκκας, Θ., 2005. Περιβαλλοντική Μηχανική, Διαχείριση υδατικών πόρων, Κόσμος ΠΕΜΕΡ ΕΠΕ, Αθήνα.

- Μανιός, Θ., 2003. *Φωτοκαταλυτική Απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων*, Ηράκλειο: ΤΕΙ Κρήτης
- Μάρακας Χ. (2006), *Απολύμανση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων με χρήση εξελιγμένων διεργασιών οξείδωσης και χλωρίωσης με συνδυασμό και σύγκριση των μεθόδων*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης
- Μήτρακας, Μ., 2001. *Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού*, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα
- Νταρακάς, Ε., 2009. *Βασικές παράμετροι ελέγχου ποιότητας νερού και λυμάτων*, Σημειώσεις μαθήματος, Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- Ξεκουκουλωτάκης, Ν., 2008. *Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων*, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις Μεταπτυχιακού μαθήματος, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης
- Ξυνίδης, Ν., 2009. *Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Του Αντιβιοτικού Ερυθρομυκίνη σε υδατικά διαλύματα*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης
- Παλαιολόγου, Α., 2007. *Εφαρμογές των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξείδωσης στην απολύμανση του νερού*, Διπλωματική Εργασία, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης
- Πολίτη, Ε., 2012. *Έλεγχος απολύμανσης νερού και λυμάτων με τη χρήση ηλεκτρόλυσης και φωτοηλεκτροκατάλυσης*, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
- Πούλιος, Ι., 2007. *Φωτοηλεκτροχημεία των Ημιαγωγών - Βασικές αρχές και Εφαρμογές*, Σημειώσεις του μεταπτυχιακού μαθήματος Φυσικοχημεία Υλικών, Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- Τιφλίδου Χ, 2013. *Ακτινοποίηση των πρωτεϊνών σε υμένα TiO_2 για την κατασκευή ηλεκτροχημικών βιοαισθητήρων*, Διπλωματική εργασία, Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών
- Τσίμας, Μ., 2007, *Ταυτόχρονη Επεξεργασία $As(III)$ και Χουμικών Οξέων με χρήση Ετερογενούς φωτοκατάλυσης*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης
- Τσιριγωτάκη, Ε, 2011, *Το διοξείδιο του TiO_2 ως φωτοκαταλύτης και η εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης
- Τσώνης, Σ., 2004. *Επεξεργασία Λυμάτων*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου
- Χατζησυμεών, Ε., 2009. *Επεξεργασία υγρών αποβλήτων κατεργασίας ελιάς με εφαρμογή χημικών και βιολογικών διεργασιών*, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Φεσά, Μ., 2009. *Τεχνικές απολύμανσης πόσιμου νερού*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Μυτιλήνη: Πανεπιστήμιο Αιγαίου

- Φραγγεδάκη, Α., 2014. *Απολύμανση νερού με τη χρήση φωτοκατάλυσης: Αδραναιοποίηση της Klebsiella pneumoniae και επίδραση στο γενετικό υλικό της*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης
- Metcalf and Eddy, 2007. *Μηχανική υγρών αποβλήτων, επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση*, Τόμος Β, Τέταρτη Έκδοση, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα

Ξένη Βιβλιογραφία

- Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., Lhadi, E.K., 2005. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental* 57(1), pp. 55-62
- Alinsafi, A., Evenou, F., Abdulkarim, E.M., Pons, M.N., Zahraa, O., Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nejmeddine, A., 2007. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis, *Dyes Pigments*, 74, pp. 439–445
- Andrzejewski, P., Kasprzyk-Hordern, B., Nawrocki, J., 2005. The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants *Desalination*, 176 (1–3), pp. 37–45
- Bahnemann, D., 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar Energy*, 77, pp. 445-459
- Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., Kroner, R.C., 1974. Occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters, *Journal of American Water Works Association*, 66(12), pp. 703–706
- Bennett, A., 2008. Drinking water: Pathogen removal from water-technologies and techniques, Filtration and separation, *Elsevier Ltd*, 45(10), pp. 14-16
- Bideau, M., Claudel, B., Dubien, C., Faure, L., Kazouan, H., 1995. On the immobilization of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 91 (2), pp. 137–144
- Binas, V., Venieri, D., Kotzias, D. & Kiriakidis, G., 2017. Modified TiO₂ based photocatalysts for improved air and health quality, *Journal of Materiomics*, 3, pp. 3-16
- J. Blanco & S. Malato, 2001. *Solar detoxification technology*, Part B, Chapter 6, UNESCO Publications
- Bouchy, M., & Zahraa, O., 2003. Photocatalytic reactors, *International Journal of Photoenergy*, 5, pp. 191-197
- Braham, R.J. & Harris, A.T., 2009. Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (19), pp. 8890–8905

- Brinker, C.J., & Scherer, G.W., 1990. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, San Diego, CA: Academic Press
- Buciuman, F.C. & Kraushaar-Czarnetzki, B., 2003. Ceramic foam monoliths as catalyst carriers. 1. Adjustment and description of the morphology, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, pp. 1863–1869
- Byrne, J.A., Davidson, A., Dunlop, P.S.M. & Eiggins, B.R., 2002. Water treatment using nano-crystalline TiO₂ electrodes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, pp. 365–374
- Byrne, J.A., & Eiggins, B.R., 1998. Photoelectrochemistry of oxalate on particulate TiO₂ electrodes, *Journal of electroanalytical chemistry*, 457(1-2), pp. 61-72
- Carp O., Huisman C.L. & Reller A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, pp. 33-177
- Chen, J.J. & Yeh, H.H., 2005. The mechanisms of potassium permanganate on algae removal, *Water Research*, 39 (18), pp. 4420–4428
- Chen, Y. & Dionysiou, D., 2006. TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of degussa P-25 in modified sol-gel methods, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, pp. 255–264
- Chen, Y., Wang, K. & Lou, L., 2004. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, pp. 281–287
- Cho, M., Cates, E.L. & Kim, J.H., 2011. Inactivation and surface interactions of MS-2 bacteriophage in a TiO₂ photoelectrocatalytic reactor, *Water Research*, 45(5), pp. 2104-2110.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K. & Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, 44(10), pp. 2997-3027
- Choy, K.L., 2003. Chemical vapour deposition of coatings, *Progress in Materials Science*, 48 (2), pp. 57–170
- Cybulski, A. & Moulijn, J.A. 1994. Monoliths in heterogeneous catalysis. *Catalysis Reviews*, 36, pp. 179–270

- Dalrymple, O.K., Yeh, D.H. & Trotz, M.A., 2007. Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82 (2), pp. 121-134
- Didier, R. & Malato, S., 2002. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification, *The Science of the Total Environment*, 291, pp.85-97
- Ding Z., Hu X., Yue, P.L., Lu, G.Q. & Greenfield P.F., 2001. Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition, *Catalysis Today* 68, pp. 173-182
- Djošić, M.S., Mišković-Stanković, V.B, Janačković, Dj. T., Kačarević-Popović Z.M. & Petrović, R.D., 2006. Electrophoretic deposition and characterization of boehmite coatings on titanium, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 274, pp. 185–191
- Dutta, P.K., Ray, A.K., 2004. Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification, *Chemical Engineering Science*, 59, pp. 5249 – 5259
- Endres, K., Mennig, M., Amlung, M., Gier, A., Schmidt, H., 1999. Enhancement of fracture strength of cutted plate glass by the application of SiO₂ sol-gel, *Thin Solid Films*, 351, pp.132-136
- Fabiyi, M.E., Skelton, R.L., 2000. Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 132, pp. 121–128.
- Farkas, A., Ciataras, D & Bocos, B., 2012. *Biofilms Impact on Drinking Water Quality. Ecological Water Quality - Water Treatment and Reuse*, Dr. Voudouris (Ed.), ISBN: 978-953-51-0508-4
- Foster, H.A., Ditta, I.B., Varghese, S. & Steele, A., 2011. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90, pp. 1847-1868
- Fostier, A.H., Socorro Silva Pereira, M., Rath, S., Guimarães, J.R., 2008. Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles, *Chemosphere*, 72, pp. 319–324
- Furube, A., Asahi, T., Masuhara, H., Yamashita, H., Anpo M., 2001. Direct observation of picoseconds charge separation process in photoexcited platinum-

loaded TiO₂ particles by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 336, pp. 424-430

- Gaya, U.I. & Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C, Photochemistry Reviews*, 9(1), pp. 1-12
- George, J., Rao, K.R., Stern, R., & Chandrakasan, G., 2001. Dimethylnitrosamine-induced liver injury in rats: the early deposition of collagen, *Toxicology*, 156 (2–3), pp. 129–138
- Gerba, C.P., Gramos, D.M. & Nwachuku, N., 2002. Comparative inactivation of enteroviruses and adenovirus 2 by UV light, *Applied and Environmental Microbiology*, 68, pp. 516–569
- Giménez, J., Curcó, D. & Queral, M.A., 1999. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up, *Catalysis Today*, 54, pp. 229-243
- 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 (3-4), pp. 501–551.
- Gottschalk, C., Libra, J. & Saupe, A., 2010. *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications*, 2nd edition, Wiley-VCH.
- Gonzalez-Martin, A., Murphy, O.J., & Salinas, C., 2000. Photocatalytic oxidation of organics using a porous titanium dioxide membrane and an efficient oxidant, US patent 6, 136, 186
- Gucci, L., 2012. *Catalysis for Alternative Energy Generation*, New York: Springer
- Haas, C.N. & Karra, S.A.B., 1984. Kinetics of Microbial Inactivation By Chlorine – I, Review of Results in Demand Free Systems, *Water research*, Vol. 18, No. 11, p.p. 1443-1449
- Herrmann, J.G., 2005. Research to protect water infrastructure: EPA's water security research program. *Proc. SPIE 5781*, 48
- Henry, V., Helbronner, A. & Recklinghausen, M., 1910. Inactivation of bacteriophage MS2 in wastewater effluent with monochromatic and polychromatic ultraviolet light, *Water Research*, 24(11), pp. 1387-1393.

- Hijnen, W.A.M., Beerendonk, E.F. & Medema, G.J., 2006. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review, *Water Research*, 40(1), pp. 3-22.
- Howe, R., 1998. Recent developments in photocatalysis, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 6 (1-2), pp. 55-84.
- Hoyer, O., 2004. Water disinfection with UV radiation-requirements and realization. In: *Proceedings of the European Conference UV Karlsruhe, UV radiation. Effects and Technologies*, Karlsruhe, Germany, September 22-24, 2003
- Konstantinou I.K. & Albanis T.A., 2004. TiO₂-assisted photo catalytic degradation of azo-dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, pp. 1-14
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad, G. & Thruston, A.D. Jr , 2006. The occurrence of a new generation of disinfection by-products, *Environmental Science and Technology*, 40(23), pp. 7175-7185.
- Lambert, R.J.W. & Johnston, M.D., 2000. Disinfection kinetics: a new hypothesis and model for the tailing of log-survivor/time curves, *Journal of Applied Microbiology*, 88, pp. 907-913
- Langlet, M., Kim, A., Audier, M., Guillard, C. & Herrmann, J.M., 2003. Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates, *Journal of Material Science*, 38 (19), pp. 3945-3953
- Li, Y., Kim, S.J., 2005. Synthesis and Characterization of Nano titania Particles Embedded in Mesoporous Silica with Both High Photocatalytic Activity and Adsorption Capability, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (25), pp. 12309-12315
- Linden, K.G., Thurston, J., Schaefer, R. & Malley, J.P., 2007. Enhanced UV inactivation of adenoviruses under polychromatic UV lamps, *Applied and Environmental Microbiology*, 73 (23), pp. 7571-7574
- Liou, J.W. & Chang, H.H., 2012. Bactericidal effects and mechanisms of visible-responsive titanium dioxide photocatalysts on pathogenic bacteria, *Archivum Immunologiae et Therapiae Experimentalis*, 60, pp. 267-275
- López-Muñoz, M.J., Grieken, R.V., Aguado, J. & Marugán, J., 2005. Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts, *Catalysis Today*, 101, pp. 307-314

- 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(21), pp. 8765-8768
- 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), pp. 1-60.
- Malato, S., 2004. Photocatalytic Reactors for the treatment of liquid wastewater in the presence of solar irradiation, *Platforma Solar de Almeria*, Thessalonica
- Marinangeli, R.E. & Ollis, D.F., 1977. Photoassisted heterogeneous catalysis with optical fibers: I. Isolated single fiber, *AIChE Journal*, 23 (4), pp. 415–426.
- Martin, C.A., Camera-Roda, G., & Santarelli, F., 1999. Effective design of photocatalytic reactors: influence of radioactive transfer on their performance, *Catalysis Today*, 48, pp. 307-313
- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.M., Uzcategui, D. & Brito, J.L., 2007. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, pp. 461-469
- Matos, J., Laine, J. & Herrmann, J.M., 1998. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon, *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, pp. 281-291
- McGuigan, K.G., Joyce, T.M., Conroy, R.M., Gillespie, J.B. & Elmore-Meegan M., 1998. Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process, *Journal of Applied Microbiology*, 84, pp. 1138-1148
- Metcalf, & Eddy, Inc., Revised by Tchobananoglous, G. & Burton, F.L. 1991. *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. McGraw-Hill, McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering, New York, USA.
- Mills, A., & Le Hunte, S., 1997. An overview of semiconductor photocatalysis Andrew Mills, Stephen Le Hunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, pp. 1-35
- Minero, C., Catozzo, F. & Pelizzetti, E., 1992. Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous titania suspensions *Langmuir*, 8 (2), pp 481–486

- Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J.J. & Zhao, R., 2009. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment*, 43(14), pp. 2229-2246
- Nizard, H., Kosinova, M.L., Fainer, N.I., Rumyantsev, Y.M., Ayupov, B.M. & Shubin, Y.V., 2008. Deposition of titanium dioxide from TTIP by plasma enhanced and remote plasma enhanced chemical vapor deposition, *Surface and Coatings Technology*, 202, pp. 4076-4085
- Nolan, M.G., Pemble, M.E., Sheel, D.W. & Yates, H.M., 2006. One step process for chemical vapour deposition of titanium dioxide thin films incorporating controlled structure nanoparticles, *Thin Solid Films*, 515, pp. 1956-1962
- Okoh, A.I., Odjadjare, E.E., Igbinsola, E.O., & Osode, A.N., 2007. Wastewater treatment plants as a source of microbial pathogens in receiving watersheds, *African Journal of Biotechnology*, Vol. 6 (25), pp. 2932-2944
- Ola, O., Maroto-Valer, M.M., 2015. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, pp. 16–42
- Pacheco, J.E., Prairie, M.R., & Yellowhorse, L., 1993. Photocatalytic Destruction of Chlorinated Solvents in Water With Solar Energy, *Solar Energy Engineering*, 115, pp. 123-129
- Palaiologou, A., Marakas, H., Xekoukoulotakis, N., Moya, A., Vergara, Y., Kalogerakis, N., Gikas, P. & Mantzavinos, D., 2007. Disinfection of water and wastewater by TiO₂ photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation, *Catalysis Today*, 129(1-2), pp. 136-142
- Parsons S., 2004. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, Iwa Publishing
- Paul Chen, 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. & Shamas N.K., Totowa, NJ: The Humana Press Inc., Vol. 4, pp. 317-365
- Periyathamby U. & Ray, A.K., 1999. Computer Simulation of a Photocatalytic Reactor Using. Distributive Computing, *Chemical Engineering & Technology*, 22, pp. 881-888

- Peto, R., Gray, R., Brantom, P. & Grasso, P., 1991. Dose and Time Relationships for Tumor Induction in the Liver and Esophagus of 4080 Inbred Rats by Chronic Ingestion of N-Nitrosodiethylamine or N-Nitrosodimethylamine, *Cancer Research*, 51 (23, Part 2), pp. 6452–6469.
- Plewa, M.J., Wagner, E.D., Jazwierska, P., Richardson, S.D., Chen, P.H. & McKague, A.B., 2004. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity, *Environmental Science and Technology*, 38(1), pp. 62–68
- Puma, G.L., Bono, A., Krishnaiah, D. & Collin, J.G., 2008. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper, *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3), pp. 209-19
- Ray, A.K., 1999. Design, modelling and experimentation of a new large-scale photocatalytic reactor for water treatment, *Chemical Engineering Science*, 54 (15), pp. 3113–3125.
- Ray, A.K., Beenackers, A.A., 1998. Development of a new photocatalytic reactor for water purification, *Catalysis Today*, 40 (1), pp. 73–83.
- Richardson, J.T., Peng, Y. & Remue, D., 2000. Properties of ceramic foam catalyst supports: Pressure drop, *Applied Catalysis A: General*, 204, pp. 19–32.
- Rincón, A.G., & Pulgarin, C., 2005. Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater, *Catalysis Today*, 101, pp. 331–344
- Rook, J.J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Journal of Water Treatment Examination*, 23, pp. 234-243
- Ryu, C.S., Kim, M.S. & Kim B.W., 2003. Photodegradation of alachlor with the TiO₂ film immobilized on the glass tube in aqueous solution, *Chemosphere*, 53, pp. 765-771
- Schiavello M., 1997. *Heterogenous Photocatalysis*, Chichester: John Wiley & Sons
- Shan, A.Y., Mohd Ghazi, T.I., Rashid, S.A., 2010. Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Applied Catalysis A: General*, 389, pp.1–8

- Sichel, C., Tello, J., de Cara, M., Fernández-Ibáñez, P., 2007. Effect of UV solar intensity and dose on the photocatalytic disinfection of bacteria and fungi, *Catalysis today*, 129, pp. 152-160
- Silija, P., Yaakob, Z., Suraja, V., Binitha, N.N. & Akmal, Z.S. 2012. An enthusiastic glance in to the visible responsive photocatalysts for energy production and pollutant removal, with special emphasis on titania, *International Journal of Photoenergy*, 2012, pp. 1–19
- Styliadi, M., Kondarides, D.I. & Verykios, X.E., 2003. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo-dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40(4), pp. 271–286
- Su, C., Hong, B.Y., Tseng, C.M., 2004. Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catalysis Today*, 96 (3), pp.119–126
- Tomasic, V. & Jovic, F., 2006. State-of-the-art in the monolithic catalyst/reactors, *Applied Catalysis A: General*, 311, pp. 112–121
- Van Leeuwen, F.X.R., 2000. Safe drinking water: the toxicologist's approach, *Food and Chemical Toxicology*, 38, pp. 51-58
- Vinodgopal, K., Kamat, P.V., 1992. Photochemistry on surfaces: photodegradation of 1,3-diphenylisobenzofuran over metaloxide particles, *Journal of Physical Chemistry*, 96(12), pp. 5053-5059
- 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(3), pp. 510-516.
- Wright, J.D., Sommerdijk, N.A.J.M., 2001. *Sol Gel Materials: Chemistry and Applications*, Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, pp. 33–36
- Wu, J.C.S., Tseng, I.H. & Chang, W.C., 2001. Synthesis of titania-supported copper nanoparticles via refined alkoxide Sol–gel process, *Journal of Nanoparticle Research*, 3 (2), pp. 113–118
- Xu, J., Ao, Y., Fu, D., Lin, J., Lin, Y., Shen, X., Yuan, C., Yin, Z., 2008. Photocatalytic activity on TiO₂-coated side-glowing optical fiber reactor under solar light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199 (2–3), pp. 165–169

- Yu, Y.H., Pan, Y.T., Wu, Y.T., Lasek, J., Wu., J.C.S., 2011. Photocatalytic NO reduction with C₃H₈ using a monolith photoreactor, *Catalysis Today*, 174 (1), pp. 141–147
- Zhang, J., Xu, Q., Feng., Z., Li, M. & Li, C., 2008. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (9), pp. 1766–1769\

Νομοθεσία

- Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3^{ης} Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης
- Υ.Α. Αριθ. Υ2/2600/2001 (ΦΕΚ 892/τ. Β'/11-7-2001) για την «Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης»
- Υ.Α. Αριθ. ΔΥΓ2/Γ.Π. οικ 38295 (ΦΕΚ 630/τ. Β'/26-4-2007) Τροποποίηση της Υγειονομικής Διάταξης κοινής υπουργικής απόφασης Υ2/2600/2001 για την «Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης»