



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑΣ

**Ηλιακή φωτοκατάλυση ως μέθοδος απολύμανσης:
παρασκευή καταλυτών και
έλεγχος αδρανοποίησης παθογόνων βακτηρίων**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
Τατιάνα Μακροπούλου

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ
Επικ. Καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη

Χανιά 2018



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑΣ

**Ηλιακή φωτοκατάλυση ως μέθοδος απολύμανσης:
παρασκευή καταλυτών και
έλεγχος αδρανοποίησης παθογόνων βακτηρίων**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΚΠΟΝΗΣΗ: Τατιάνα Μακροπούλου

ΕΠΙΒΛΕΨΗ: Δανάη Βενιέρη, Επικ. Καθηγήτρια

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Επικ. Καθηγήτρια
Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, Καθηγητής

Χανιά, 2018

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο «Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας» στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Περιβαλλοντική Μηχανική» και της κατεύθυνσης «Επεξεργασία Νερού και Αποβλήτων» της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν, με οποιονδήποτε τρόπο, στην ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής

Καταρχάς, θέλω να ευχαριστήσω κα Δανάη Βενιέρη Επίκουρη Καθηγήτρια και επιβλέπουσα της μεταπτυχιακής μου διατριβής, για την ανάθεση του θέματος και για τη άριστη συνεργασία μας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου για την πολύτιμη επιστημονική καθοδήγηση και την καθοριστική συνεισφορά της στην εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ την κα Ιωσηφίνα Γουνάκη, ΕΤΕΠ, για την εκπαίδευση και τις χρήσιμες συμβουλές που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια παραμονής μου στο εργαστήριο. Επίσης, ευχαριστώ πολύ τον Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, και την Δρ. Κωνσταντίνα Τυροβολά, ΕΔΙΠ, που μου επέτρεψαν επανειλημμένα τη χρήση του εργαστηρίου «Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας-Μικρορύπανσης». Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Δρ. Αθανασία Πεταλά, για την διεξαγωγή των πειραμάτων χαρακτηρισμού των καταλυτών στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης, του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή αλλά και για την παραχώρηση πειραματικού εξοπλισμού του εργαστηρίου «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος» στο οποίο είναι υπεύθυνος καθηγητής.

Ευχαριστώ πολύ τις φίλες μου Κασσάνδρα και Αλίκη για τις όμορφες στιγμές καθ' όλη τη διάρκεια του μεταπτυχιακού. Ακόμα, ευχαριστώ πολύ τους φίλους μου Ευτυχία, Μαίρη, Χριστίνα και Αδριανό που έκαναν τη παραμονή μου στα Χανιά αξέχαστη.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, Θανάση και Αλίκη, και στον αδερφό μου Νικόλα που είναι πάντα δίπλα μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Λόγω των σύγχρονων απαιτήσεων για παραγωγή νερού υψηλής ποιότητας απαλλαγμένου από παθογόνους μικροοργανισμούς, οι ερευνητές έχουν στρέψει την προσοχή τους στην ανάπτυξη βιώσιμων και αποδοτικών τεχνικών απολύμανσης. Σε αυτό το πλαίσιο, η παρούσα εργασία μελετά την ηλιακή φωτοκατάλυση ως μέθοδο απολύμανσης.

Σκοπός της εργασίας, είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός φωτοκαταλυτών ενισχυμένων με άζωτο και η αξιολόγηση τους ως προς την ικανότητα να αδρανοποιούν μικροβιακά στελέχη των *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* και *Bacillus cereus* σε υδατικά διαλύματα υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία.

Οι N-TiO₂ φωτοκαταλύτες παρασκευάστηκαν με μία μέθοδο που βασίζεται στην τεχνική λύματος-πηκτώματος (sol- gel) με διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις (ουρία, τριαιθυλαμίνη-TEA και αμμωνία-NH₃). Η ενίσχυση με άζωτο προσδίδει στους καταλύτες μειωμένο ενεργειακό χάσμα και βελτιωμένη απόκριση στην ορατή ακτινοβολία. Η ενεργότητα των N-TiO₂ φωτοκαταλυτών, επηρεάζεται από το είδος του υπό εξέταση μικροοργανισμού και υπερσχύει σε κάθε περίπτωση συγκριτικά με αυτήν των μη ενισχυμένων. Η απόδοση των φωτοκαταλυτών σύμφωνα με τη βακτηριοκτόνο δράση τους οδηγεί στην ακόλουθη ταξινόμησή τους: N-TiO₂ (UREA) > N-TiO₂ (NH₃) ~ N-TiO₂ (TEA) > (συντεθειμένος)TiO₂ > TiO₂-P25. Τα Gram-αρνητικά βακτήρια *E. coli* και *P. aeruginosa* αδρανοποιήθηκαν εύκολα καθώς παρατηρείται μείωση της τάξης 6 Log μέσα σε 60 min επεξεργασίας, με αρχική συγκέντρωση μικροβιακού πληθυσμού 10⁶ CFU mL⁻¹ και συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹. Ωστόσο, οι φωτοκαταλύτες έδειξαν διαφορετική απολυμαντική ικανότητα όσον αφορά στον κατά Gram θετικό *B. cereus*, ο οποίος εμφανίζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. Η μέγιστη απομάκρυνση, του εν λόγω βακτηρίου, είναι της τάξης 4 Log μετά από 60 min επεξεργασίας παρά τη μικρότερη αρχική συγκέντρωση του μικροβιακού πληθυσμού (10⁵ CFU mL⁻¹). Ολική αδρανοποίηση του *B. cereus*, στον ίδιο χρόνο επεξεργασίας, επιτυγχάνεται μόνο παρουσία του φωτοκαταλύτη N-TiO₂ (TEA) μετά από αύξηση της συγκέντρωσής του στην τιμή 100 mg L⁻¹. Σε κανέναν από τους τρεις επιλεγμένους βιοδείκτες δεν παρατηρείται σημαντική επανενεργοποίηση, μετά την απολύμανση.

Επιπρόσθετα, η αύξηση της συγκέντρωσης της τριαιθυλαμίνης (από 25 σε 50 και 89v/v %) κατά τη σύνθεση, δεν βελτιώνει τις οπτικές ιδιότητες των N-TiO₂ φωτοκαταλυτών και ως εκ τούτου δεν ενισχύει την απολυμαντική τους ικανότητα.

Οι λειτουργικές παράμετροι που εξετάστηκαν - όπως η συγκέντρωση καταλύτη, το είδος της πρόδρομης ουσίας, το είδος του μικροοργανισμού, η συγκέντρωση της πρόδρομης ουσίας και η πηγή ακτινοβολίας - μεταβάλλουν την απόδοση της διεργασίας σε διαφορετικό βαθμό, με το είδος του μικροοργανισμού να παίζει καθοριστικό ρόλο.

Το γενικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η ηλιακή φωτοκατάλυση με χρήση N-TiO₂ καταλυτών μπορεί να είναι μια αποτελεσματική μέθοδος απολύμανσης, αν ο σχεδιασμός και η ρύθμιση των λειτουργικών παραμέτρων γίνεται σύμφωνα με το κατά περίπτωση μικροβιακό φορτίο του νερού.

ABSTRACT

In order to meet today's water quality standards researchers are focused on finding sustainable and effective disinfection techniques. In this context, the objective of this thesis is the synthesis and characterization of N-TiO₂ photocatalysts and the investigation of their disinfection potential, in terms of *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus* inactivation in aqueous samples under artificial sun light.

N-TiO₂ photocatalysts were synthesized by a sol-gel method using various nitrogen precursors (urea, triethylamine -TEA and NH₃). Characterization results showed that the obtained materials exhibited narrow band gaps and improved visible light response. The photocatalytic activity depends highly on the type of microorganism tested but in all cases N-TiO₂ catalysts performed higher bacterial inactivation compared to the pure titania samples. The relative bactericidal activity of the catalysts followed the order N-TiO₂ (UREA) > N-TiO₂ (NH₃) ~ N-TiO₂ (TEA) > (synthesized) TiO₂ > TiO₂-P25. The Gram-negative indicators *E. coli* and *P. aeruginosa* were readily inactivated reaching reduction rates up to 6 Log within 60 min of treatment at an initial concentration of 10⁶ CFU mL⁻¹ and a catalyst concentration of 50 mg L⁻¹. Concerning *B. cereus* though, a well-known resistant pathogen, N-TiO₂ exhibited different activity with a maximum of a 4 Log reduction after 60 min of treatment, at a smaller initial concentration of 10⁵ CFU mL⁻¹ and the same catalyst concentration. Complete inactivation was achieved only in the presence of N-TiO₂ (TEA) in 60 min irradiation and after increasing the catalyst loading up to 100 mg L⁻¹. No substantial reactivation after disinfection was observed for all three indicators.

Increasing TEA concentration for the preparation of the of the catalysts from 25 to 89 v/v % did not improve catalysts optical characteristics and therefore did not enhance the process. Operating conditions, like catalyst concentration, nitrogen precursor and especially, bacterial species defined the disinfection efficiency up to certain extend.

Solar photocatalysis with N-TiO₂ catalysts may be effective disinfection technology if the operational conditions are established in relation to the microbial content in water, which includes opportunistic pathogens such as *P. aeruginosa* and *B. cereus*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1	Γενικά.....	1
1.2	Απολύμανση.....	3
1.3	Συμβατικές μέθοδοι απολύμανσης.....	4
1.3.1	Χλωρίωση.....	4
1.3.2	Οζόνωση.....	5
1.3.3	Απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία UV.....	6
1.4	Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης.....	7
1.5	Βιοδείκτες.....	8
1.6	Αξιολόγηση απολυμαντικών μεθόδων.....	8
1.6.1	<i>E. coli</i>	9
1.6.2	<i>B. cereus</i>	9
1.6.3	<i>P. aeruginosa</i>	10
1.7	Νομοθεσία.....	11
2	ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	13
2.1	Εισαγωγή.....	13
2.2	Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διεργασίας.....	13
2.3	Επανασύνδεση ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου και κβαντική απόδοση.....	16
2.4	Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.....	17
2.4.1	Συγκέντρωση καταλύτη.....	17
2.4.2	pH.....	18
2.4.3	Θερμοκρασία.....	18
2.4.4	Διαλυμένο οξυγόνο.....	19
2.4.5	Αρχική συγκέντρωση αντιδρώντων.....	19
2.4.6	Μήκος κύματος και ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας.....	20
2.4.7	Υδατική μήτρα.....	20
2.5	Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης.....	21
2.6	Κινητική απολύμανσης με φωτοκατάλυση.....	23
2.7	Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής απολύμανσης.....	24
2.8	Επανενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών.....	27
3	ΤΟ ΔΟΙΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ.....	28

3.1	Εισαγωγή.....	28
3.2	Δομή και χαρακτηριστικά της τιτάνιας.....	28
3.3	Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα του TiO_2	29
3.4	Μέθοδοι τροποποίησης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2	30
3.4.1	Ενίσχυση με αμέταλλα	30
3.4.2	Ενίσχυση με άζωτο	30
3.4.3	Ενίσχυση με άλλα αμέταλλα.....	32
3.4.4	Ενίσχυση με μέταλλα	32
4	ΣΚΟΠΟΣ.....	33
5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	34
5.1	Σύνθεση και Χαρακτηρισμός καταλυτών	34
5.1.1	Σύνθεση καταλυτών.....	34
5.1.2	Χαρακτηρισμός καταλυτών.....	35
5.2	Πειράματα Απολύμανσης	41
5.2.1	Υλικά και Πειραματικός Εξοπλισμός.....	41
5.2.2	Πειραματική διαδικασία απολύμανσης.....	42
6	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	44
6.1	Χαρακτηρισμός καταλυτών	44
6.1.1	Χαρακτηριστικά υφής	44
6.1.2	Δομικά χαρακτηριστικά	45
6.1.3	Οπτικές ιδιότητες.....	47
6.2	Αποτελέσματα απολύμανσης.....	54
6.2.1	Εισαγωγή.....	54
6.2.2	Μικροβιακή αδρανοποίηση - Επίδραση του είδους του καταλύτη.....	54
6.2.3	Επίδραση του είδους του βακτηρίου	59
6.2.4	Επίδραση της πηγής ακτινοβολίας.....	60
6.2.5	Έλεγχος επανενεργοποίησης των βακτηρίων μετά την απολύμανση	61
6.2.6	Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη.....	63
6.2.7	Επίδραση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης.....	66
7	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	69
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	73

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2-1: Σχηματική αναπαράσταση των κύριων διεργασιών των φωτοπαραγόμενων φορτίων σε σωματίδιο ημιαγωγού: (α) δημιουργία ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου, μεταφορά φορτίων σε (b) σε έναν δότη ηλεκτρονίων και (c) έναν δέκτη ηλεκτρονίων και (d,e) επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής (Carp, et al., 2004).....	14
Εικόνα 2-2: Οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη φωτοδιεγερμένη επιφάνεια του καταλύτη	15
Εικόνα 2-3: Μηχανισμοί φωτοκαταλυτικής απολύμανσης (Bitton:, 2005).....	26
Εικόνα 3-1: Κρυσταλλικές δομές του TiO_2 υπό τη μορφή α) ανατάση, b) ρουτιλίου και c) μπρουκίτη(O.Carp, 2004).	28
Εικόνα 3-2: Θέσεις του ενισχυτή στο πλέγμα του TiO_2 (a) substitutional, (b) interstitial.	31
Εικόνα 5-1: Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο.....	37

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 6-1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) που ελήφθησαν για τους φωτοκαταλύτες N- TiO_2 με διαφορετική πρόδρομη ένωση και των μη ενισχυμένων TiO_2 , TiO_2 -P25. Σύμβολο (°): Anatase, (*) : Rutile, (+): Brookite.	45
Σχήμα 6-2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) που ελήφθησαν για τους φωτοκαταλύτες N- TiO_2 με διαφορετική συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης και του μη ενισχυμένου TiO_2 . Σύμβολο (°): Anatase, (+): Brookite.....	46
Σχήμα 6-3: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) που ελήφθησαν από τους καταλύτες N- TiO_2 με διαφορετική πρόδρομη ένωση και των μη ενισχυμένων TiO_2 , TiO_2 -P25.	48
Σχήμα 6-4: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) που ελήφθησαν από τους καταλύτες N- TiO_2 με διαφορετική συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης και του μη ενισχυμένου TiO_2	48
Σχήμα 6-5: Φάσματα DRS που ελήφθησαν από τους καταλύτες N- TiO_2 με διαφορετική πρόδρομη ένωση και των μη ενισχυμένων TiO_2 , TiO_2 -P25 στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc.	50
Σχήμα 6-6: Φάσματα DRS που ελήφθησαν από τους καταλύτες N- TiO_2 με διαφορετική συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης και του μη ενισχυμένου TiO_2 στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc.....	51
Σχήμα 6-7: Αδρανοποίηση <i>E. coli</i> υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία N- TiO_2 φωτοκαταλυτών, συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L^{-1} , αρχική συγκέντρωση μικροβίου 10^6 CFU mL^{-1}	55
Σχήμα 6-8: Αδρανοποίηση <i>P. aeruginosa</i> υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία N- TiO_2 φωτοκαταλυτών, συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L^{-1} , αρχική συγκέντρωση μικροβίου 10^6 CFU mL^{-1}	57
Σχήμα 6-9: Αδρανοποίηση <i>B. cereus</i> υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία N- TiO_2 φωτοκαταλυτών, συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L^{-1} , αρχική συγκέντρωση μικροβίου 10^5 CFU mL^{-1}	58
Σχήμα 6-10: Πειράματα απολύμανσης με φωτοκατάλυση υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία και χρήση φίλτρου που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία (CUT ON 420 nm).	

Επίδραση της ορατής ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση των βακτηρίων *E. coli* και *P. aeruginosa* με αρχική συγκέντρωση 10^6 CFU mL⁻¹ και συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹.

..... 61

Σχήμα 6-11: Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη στη μικροβιακή αδρανοποίηση υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία..... 65

Σχήμα 6-12: Αδρανοποίηση *E. coli*, υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία καταλύτη N-TiO₂ (TEA) παρασκευασμένου με διαφορετικές συγκεντρώσεις τριαιθυλαμίνης (25, 50, 89 v/v %) αρχική συγκέντρωση πληθυσμού 10^6 CFU mL⁻¹, συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹ 67

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1-1: ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΝΕΡΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗΣ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ..... 12

Πίνακας 6-1: Ειδική επιφάνεια, κρυσταλλογραφική δομή και μέγεθος κρυσταλλιτών των φωτοκαταλυτών. 44

Πίνακας 6-2: Ενεργειακό χάσμα φωτοκαταλυτών 51

Πίνακας 6-3: Βακτηριακή επανενεργοποίηση μετά από απολύμανση με φωτοκατάλυση. Η αρχική βακτηριακή συγκέντρωση ήταν 10^6 CFU mL⁻¹ για τα βακτήρια *E. coli* και *P. aeruginosa* και 10^5 CFU mL⁻¹ για τον *B. cereus*. 62

Πίνακας 6-4: Κινητικές σταθερές και γραμμική προσαρμογή (R^2) των κινητικών της μικροβιακής αδρανοποίησης..... 66

Πίνακας 6-5: Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης και γραμμική προσαρμογή (R^2) *E. coli*, με χρήση N-TiO₂ ενισχυμένου με διαφορετικές συγκεντρώσεις τριαιθυλαμίνης, αρχική συγκέντρωση 10^6 CFU mL⁻¹ και συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹ 68

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Η κλιματική αλλαγή, η αύξηση του πληθυσμού και η ταχεία ανάπτυξη της εκβιομηχάνισης και της αστικοποίησης, έχουν οδηγήσει στην επείγουσα ζήτηση αλλά και στην οξεία έλλειψη καθαρού νερού. Αυτό το παγκόσμιο πρόβλημα αναμένεται να συνεχίσει να επιδεινώνεται στις επόμενες δεκαετίες λόγω της υπέρμετρης απόρριψης αστικών, βιομηχανικών και γεωργικών υγρών αποβλήτων στα υδάτινα οικοσυστήματα. Με στόχο τον περιορισμό αυτού του προβλήματος πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για την ανάπτυξη βιώσιμων τεχνολογιών επεξεργασίας νερού/υγρών αποβλήτων. Ωστόσο, αυτές οι τεχνικές συνήθως οδηγούν στην παραγωγή δευτερογενούς ρύπανσης, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει απειλητικούς για την υγεία μικροοργανισμούς και επίμονους οργανικούς μικρορύπους (Dong, et al., 2015).

Σύμφωνα με τις τελευταίες εκτιμήσεις, 844 εκατομμύρια άνθρωποι δεν έχουν ακόμη πρόσβαση σε μια βασική υπηρεσία πόσιμου νερού, συμπεριλαμβανομένων των 159 εκατομμυρίων ανθρώπων που εξαρτώνται από επιφανειακά ύδατα (WHO, 2014). Η κατανάλωση κακής ποιότητας νερού μολυσμένου από παθογόνους παράγοντες και χημικούς ρύπους συνδέεται με μια σειρά βραχυπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Σημαντικό παράδειγμα είναι η αφυδάτωση από διάρροια, η οποία σχετίζεται με την κατανάλωση παθογόνων από μολυσμένο νερό και προκαλεί το θάνατο σε 502.000 ανθρώπους ετησίως (WHO, 2014). Η έκθεση των ανθρώπων σε μολυσμένο νερό οφείλεται κυρίως στην ανεπαρκή επεξεργασία του νερού πριν διανεμηθεί και στη μόλυνση υδάτινων πηγών από ακατάλληλα ή από ανεπαρκώς επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Συνεπώς, η εφαρμογή νέων αποτελεσματικών μεθόδων επεξεργασίας τόσο για το πόσιμο νερό όσο και για τα υγρά απόβλητα είναι ένα ζήτημα που απαιτεί άμεση λύση, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες όπου ένα μεγάλο ποσοστό του πληθυσμού δεν έχει πρόσβαση σε βελτιωμένο πόσιμο νερό (Tsydenova, et al., 2015).

Η απολύμανση, είναι μία φυσική ή χημική διεργασία που αδρανοποιεί τους μικροβιακούς παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν ιογενείς ή μικροβιακές λοιμώξεις. Ο κύριος στόχος της δεν είναι η θανάτωση όλων των μικροοργανισμών που μπορεί να υπάρχουν στο νερό ή στα υγρά απόβλητα αλλά η διατήρηση των παθογόνων μικροοργανισμών σε όρια που εξασφαλίζουν την προστασία του περιβάλλοντος και τη δημόσια υγεία (Venieri & Mantzavinos, 2017).

Η προσθήκη χλωρίου, συνιστά την πιο διαδεδομένη μέθοδο απολύμανσης, η οποία διακρίνεται για την υψηλή αποτελεσματικότητα και το χαμηλό κόστος. Πολυάριθμες μελέτες όμως, επιβεβαιώνουν την παραγωγή καρκινογόνων και μεταλλαξιογόνων παραπροϊόντων που προκαλούνται όταν ενώσεις του χλωρίου αντιδρούν με την οργανική ύλη που υπάρχει φυσικά στο νερό (Constanza & Ricard, 2018). Μία από τις εναλλακτικές μεθόδους απολύμανσης, ο οζονισμός, οδηγεί επίσης στον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων ενώ απαιτεί πολύπλοκο και ακριβό εξοπλισμό (Huang, et al., 2005). Αντίθετα, η εφαρμογή της UV ακτινοβολίας σε διεργασίες απολύμανσης δεν παράγει παραπροϊόντα, αυξάνει όμως τη πιθανότητα της βακτηριακής επανάπτυξης μετά το πέρας της επεξεργασίας. Ακόμη,

η επεξεργασία με UV ακτινοβολία έχει πολύ υψηλές απαιτήσεις κόστους και ενέργειας (Daniela., et al., 2013). Μία επιπλέον καθιερωμένη μέθοδος, η διήθηση με μεμβράνες, επιφέρει την απομάκρυνση των μικροοργανισμών με την κατακράτηση τους στην επιφάνεια των φίλτρων. Εντούτοις, δεν τους αδρανοποιεί με αποτέλεσμα τα ίδια τα φίλτρα να συνιστούν μια νέα πηγή μόλυνσης (Mansouri, et al., 2010). Είναι σαφές, πως παρά την εκτεταμένη χρήση τους οι συμβατικές μέθοδοι απολύμανσης εμφανίζουν πολλά μειονεκτήματα ενώ δεν πρέπει να παραληφθεί η ανθεκτικότητα που παρουσιάζουν στη δράση τους πολλά παθογόνα είδη όπως οι σπόροι βακτηρίων, οι κύστες πρωτοζώων και οι ιοί (Dunlop, et al., 2008).

Όπως προκύπτει, κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή αποτελεσματικών, καινοτόμων και φθηνών μεθόδων απολύμανσης νερού και υγρών αποβλήτων, οι οποίες δεν επιβαρύνουν περαιτέρω το περιβάλλον και δεν θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία. Μεγάλη πρόκληση στην καθιέρωση τέτοιων τεχνολογιών αποτελούν τα σύγχρονα αυστηρά κριτήρια για νερό υψηλής ποιότητας απαλλαγμένο από ανθεκτικά και ιογενή είδη. Η χρήση του συνδυασμού της ηλιακής ακτινοβολίας και ενός φωτοκαταλύτη μπορεί να είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση, ειδικά σε περιοχές με άφθονη ηλιοφάνεια.

Οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες υιοθετήθηκαν ως ένας πολλά υποσχόμενος τρόπος για την παραγωγή νερού υψηλής ποιότητας από τους Matsunaga et al. το 1985. Σήμερα, η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης έχει δείξει ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση μεγάλου εύρους μικροοργανισμών και έχει εξελιχθεί ραγδαία προσφέροντας διαφορετικές μεθόδους απολύμανσης (Wang, et al., 2015). Η καινοτομία των εναλλακτικών μεθόδων επικεντρώνεται στη σύνθεση νέων φωτοκαταλυτών με βελτιωμένες ιδιότητες. Σε μια κατεύθυνση ανεύρεσης βιώσιμων και φθηνών εφαρμογών, τη μεγαλύτερη προσοχή έχουν τραβήξει οι καταλύτες οι οποίοι έχουν την ικανότητα να ενεργοποιούνται από την ακτινοβολία τους με ηλιακό φως. Το τελευταίο μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση της τιτάνιας (TiO_2), του πιο διαδεδομένου καταλύτη, μετά από την τροποποίηση των μορφολογικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων της και πιο συγκεκριμένα με την ενίσχυση της με μέταλλα ή αμέταλλα (Pelaez, et al., 2012).

Οι φωτοκαταλύτες ενισχυμένοι με άζωτο (N- TiO_2) έχουν δείξει υψηλή απόδοση στην απολύμανση νερού και υγρών αποβλήτων. Οι ιδιότητες τέτοιων υλικών έχουν ερευνηθεί αρκετά, με τη σύνθεσή τους από διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις και με διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (Rizzo, et al., 2014; Mamane, et al., 2014). Η όλο και βελτιωμένη ικανότητά τους να αξιοποιούν την απορροφημένη ηλιακή ακτινοβολία καθιστά τη χρήση τους πολύ ελκυστική. Ωστόσο, η απολυμαντική τους δράση δεν έχει δοκιμαστεί εκτενώς σε ανθεκτικά παθογόνα πάρα μόνο σε βασικούς βιοδείκτες όπως η *E. coli*.

Η συγκεκριμένη εργασία πραγματεύεται την ικανότητα των N- TiO_2 φωτοκαταλυτών να αδρανοποιούν διαφορετικά βακτηριακά είδη μέσω της ηλιακής φωτοκατάλυσης. Εξετάζονται αναλυτικά, η σύνθεση φωτοκαταλυτών, οι ιδιότητες τους και πως αυτές επηρεάζονται από τον τρόπο παρασκευής τους. Ακόμα, ερευνάται η απολυμαντική τους δράση και πως οι διαφορετικές λειτουργικές παράμετροι επηρεάζουν την αδρανοποίηση του κάθε βακτηριακού είδους.

1.2 Απολύμανση

Το νερό περιέχει πολλούς μικροοργανισμούς που αποτελούν μέρος της φυσιολογικής μικροβιακής του χλωρίδας. Τα υδάτινα οικοσυστήματα όμως σήμερα, χαρακτηρίζονται από αυξημένη συγκέντρωση αλλόχθονων μικροοργανισμών που οφείλουν τη παρουσία τους στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι μικροοργανισμοί χαρακτηρίζονται ως μη παθογόνοι, δυνητικά παθογόνοι ή παθογόνοι ανάλογα το είδος και τη συγκέντρωση στην οποία απαντώνται. Για την αποφυγή μετάδοσης ασθενειών μέσω του νερού κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή μεθόδων που ελέγχουν τα μικροβιολογικά του χαρακτηριστικά.

Η απολύμανση είναι μία φυσική ή χημική διεργασία που αδρανοποιεί παθογόνους μικροοργανισμούς ή ιούς. Η δράση της επιφέρει τη μερική θανάτωση των μικροοργανισμών και όχι την καταστροφή του συνολικού μικροβιακού φορτίου. Το γεγονός αυτό τη διαφοροποιεί από τη διεργασία της αποστείρωσης, που περιλαμβάνει τη χρήση ακραίων συνθηκών για την ολική καταστροφή των μικροοργανισμών. Κύριος στόχος της είναι, η αδρανοποίηση μικροοργανισμών που βρίσκονται στο νερό και στα υγρά απόβλητα οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν ασθένειες και η ρύθμιση της συγκέντρωσής τους σε ασφαλή όρια για τη δημόσια υγεία (Venieri & Mantzavinou, 2017).

Όσον αφορά στην επεξεργασία του νερού, ο μεγαλύτερος κίνδυνος για την υγεία του ανθρώπου είναι η μόλυνση κοπρανώδους προέλευσης. Οι κατηγορίες μικροοργανισμών με τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα στην πρόκληση ασθενειών είναι τέσσερις: τα βακτήρια, οι ωοκύστες, οι κύστες και οι ιοί (Metcalf & Eddy, 2003). Με την απολύμανση του πόσιμου νερού όμως - μια από τις πιο σπουδαίες εξελίξεις του τελευταίου αιώνα - έχουν μειωθεί τα περιστατικά σοβαρών ασθενειών όπως της χολέρας (κατά 90%), του τύφου (κατά 80%) και της αμοιβαδικής δυσεντερίας (κατά 50%) (Richardson, et al., 2007).

Ιδιαίτερης σημασίας επίσης κρίνεται και η απολύμανση των υγρών αποβλήτων πριν τη διάθεσή τους στο περιβάλλον. Με την εφαρμογή αυτή, μπορεί να περιοριστεί η υποβάθμιση των υδάτινων οικοσυστημάτων και η έμμεση επιβάρυνση της δημόσιας υγείας. Επιπλέον, η χρήση της απολύμανσης είναι απαραίτητη στην επεξεργασία αποβλήτων τα οποία προορίζονται για επαναχρησιμοποίηση προς άρδευση γεωργικών καλλιεργειών και άλλων τοπίων (Lazarova & Bahri, 2004).

Τα χημικά απολυμαντικά ωστόσο, έχουν πολλούς περιορισμούς στη χρήση τους. Η απολύμανση με χλωρίωση και οζονισμό παράγουν παραπροϊόντα που έχουν ενοχοποιηθεί για σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Αυτό οφείλεται στην αντίδραση των χημικών απολυμαντικών ουσιών με τα στοιχεία του νερού. Το φαινόμενο αυτό αυξάνεται στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων που έχουν πολύ πιο πολύπλοκη σύσταση και απαιτούν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις απολυμαντικών. Συνεπώς, η απολύμανση δεν συνίσταται για όλα τα υγρά απόβλητα. (Constanza & Ricard, 2018).

1.3 Συμβατικές μέθοδοι απολύμανσης

1.3.1 Χλωρίωση.

Η παραδοσιακή και πιο διαδεδομένη μέθοδος απολύμανσης νερού και υγρών αποβλήτων είναι η χλωρίωση. Τα κύρια χαρακτηριστικά της είναι η εύκολη εφαρμογή, το χαμηλό κόστος και η αποτελεσματικότητα της στα περισσότερα παθογόνα. Η αποδοτικότητά της οφείλεται στην ισχυρή οξειδωτική δράση του χλωρίου και των ενώσεών του, τα οποία επιφέρουν μεταβολές στη διαπερατότητα και τις λειτουργίες της κυτταρικής μεμβράνης, ενζυματική δυσλειτουργία, ακόμα και μετουσίωση του DNA (Venieri & Mantzavinos, 2017).

Οι κύριες ενώσεις του χλωρίου που χρησιμοποιούνται στην απολύμανση είναι το χλώριο (Cl_2), το υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl), το υποχλωριώδες ασβέστιο [$\text{Ca}(\text{OCl})_2$] και το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2). Το αέριο Cl_2 δεν χρησιμοποιείται πια σε μεγάλη κλίμακα λόγω της υψηλής τοξικότητάς του. Χρειάζεται πολύ μεγάλη προσοχή στην μεταφορά και το χειρισμό καθώς οποιαδήποτε απελευθέρωση του αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για τους χειριστές των μονάδων, το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Για λόγους ασφαλείας λοιπόν, στην απολύμανση χρησιμοποιούνται περισσότερο τα υποχλωριώδη άλατα. Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν υψηλή απολυμαντική δράση και απαιτούν προσοχή στο χειρισμό και την αποθήκευσή τους. Όταν τα υποχλωριώδη άλατα αντιδράσουν με το νερό σχηματίζουν υποχλωριώδες όξυ (HOCl) το οποίο στη συνέχεια ιονίζεται σε υποχλωριώδες ιόν (OCl^-). Η ολική ποσότητα των HOCl και OCl^- που βρίσκονται στο νερό αποτελούν το ελεύθερο χλώριο και η σχετική κατανομή των δύο αυτών μορφών (που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το pH) είναι πολύ σημαντική, γιατί η απόδοση θανάτωσης των μικροοργανισμών από HOCl είναι 40-80 φορές μεγαλύτερη από αυτή του OCl^- . Αν στο νερό υπάρχει αμμωνία τότε δημιουργούνται χλωραμίνες [μονοχλωραμίνη (NH_2Cl), διχλωραμίνης (NHCl_2), τριχλωριούχου αζώτου (NCl_3)]. Οι χλωραμίνες αποτελούν το δεσμευμένο χλώριο και συνιστούν απολυμαντικά μέσα με αργή δράση. Το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2) είναι ένα ακόμη ισχυρό βακτηριοκτόνο και έχει αποδειχθεί πως είναι ιδιαίτερα αποδοτικό στη θανάτωση και απενεργοποίηση ιών. Όμως, είναι πολύ ασταθές, διασπάται γρήγορα, πρέπει να παράγεται στους τόπους χρήσης του και χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλό κόστος (Metcalf & Eddy, 2003).

Η χλωρίωση μπορεί να εξασφαλίσει την προστασία της δημόσιας υγείας αδρανοποιώντας μεγάλο εύρος μικροοργανισμών και αποτρέποντας των πολλαπλασιασμό τους στις μονάδες επεξεργασίας και στα δίκτυα διανομής νερού. Έχει εύκολη εφαρμογή και χαμηλό κόστος σε σχέση με άλλες μεθόδους απολύμανσης. Επίσης, ένα σημαντικό πλεονέκτημα της είναι ότι εξασφαλίζει υπολειμματική δράση στο δίκτυο η οποία μπορεί να περιορίσει την εκ νέου ανάπτυξη των μικροβιακών ειδών που διαφεύγουν από τη μονάδα επεξεργασίας ή που εισέρχονται σε αυτήν από εξωτερική μόλυνση αποτρέποντας τη μετάδοση ασθενειών από το νερό (Cristo, et al., 2015).

Τα τελευταία χρόνια όμως έχουν δημιουργηθεί πολλά ερωτηματικά όσον αφορά στην αξιοπιστία αυτής της μεθόδου λόγω των δυσάρεστων επακόλουθων που μπορεί να έχει η παρατεταμένη χρήση της. Αρχικά, δεν πρέπει να παραληφθεί πως κάποια είδη παθογόνων όπως βακτηριακοί σπόροι, κύστες

πρωτοζώων και ιοί εμφανίζουν μεγάλη ανθεκτικότητα στο χλώριο με αποτέλεσμα να απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία (Venieri & Mantzavinos, 2017). Επίσης, πέρα από τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που μπορεί να αλλάξουν από τη χλωρίωση (δυσάρεστη οσμή και γεύση) έχει διαπιστωθεί και η παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων (disinfection byproducts, DBPs). Η παραγωγή αυτών των ενώσεων είναι υψηλής σημασίας λόγω των επιπτώσεων που μπορούν να έχουν στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία. Τα παραπροϊόντα δημιουργούνται από μια σειρά αντιδράσεων μεταξύ του ελεύθερου χλωρίου και των χουμικών οξέων. Τα πιο γνωστά DBPs είναι τα τριαλογονομεθάνια (THM) και τα αλογονοοξικά οξέα (HAA), έχει όμως προσδιοριστεί επιπλέον μια πολύ μεγάλη ποικιλία παραπροϊόντων. Οι ενώσεις αυτές έχουν χαρακτηριστεί ως καρκινογόνες (π.χ. χλωροφόρμιο) ή πιθανές καρκινογόνες ουσίες για τον ανθρώπινο οργανισμό και άλλες είναι γνωστό ότι προκαλούν χρωμοσωμικές διαταραχές. Αυτές οι ουσίες θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία όχι μόνο μέσω της κατάποσης αλλά και μέσω της εισπνοής και της δερματικής επαφής. (Constanza & Ricard, 2018). Γενικά, πολλές από τις επιπτώσεις που επιφέρουν τα DBPs είναι ακόμα άγνωστες, κάτι που πρέπει να ερευνηθεί εκτενέστερα για την περίπτωση της κάθε ουσίας ξεχωριστά αλλά και για τη δράση που έχουν μίγματα αυτών των ουσιών (Xiao, et al., 2017).

Για το λόγο αυτό, και ειδικά στα συστήματα διανομής νερού πρέπει πάντα να ελέγχεται ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών και η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου. Στην περίπτωση που βρεθούν συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών πάνω από τα καθορισμένα όρια είναι απαραίτητο να εφαρμοστεί αποχλωρίωση. Η αποχλωρίωση μπορεί να επιτευχθεί με αντιδραστήρια αναγωγής όπως το διοξείδιο του θείου ή το μεταθειώδες νάτριο και την προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα (Metcalf & Eddy, 2003).

1.3.2 Οζόνωση.

Η οζόνωση θεωρείται μια αξιόπιστη εναλλακτική μέθοδος απολύμανσης και προτιμάται έναντι της χλωρίωσης και την απολύμανσης με υποχλωριώδη ειδικά στις περιπτώσεις που χρειάζεται αποχλωρίωση. Επίσης, με την εφαρμογή της επιτυγχάνεται αδρανοποίηση πληθώρας μικροοργανισμών και η διάσπαση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων.

Αρχικά, το όζον είναι ένα ασταθές αέριο που παράγεται όταν μόρια οξυγόνου δίστανται σε άτομα οξυγόνου. Η μέθοδος της ηλεκτρικής εκκένωσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή του όζοντος στις εφαρμογές επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων και η παραγωγή του πρέπει να λαμβάνει χώρα στους τόπους χρήσης του.

Όταν το όζον αντιδρά με το νερό διασπάται και σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες όπως $\text{HO}_2\bullet$ και $\text{HO}\bullet$ οι οποίες έχουν υψηλή οξειδωτική ισχύ και μαζί με το μοριακό όζον αποτελούν την ενεργή μορφή στη διεργασία της απολύμανσης. Κατά συνέπεια η δράση του οφείλεται σε οξειδωτικές αντιδράσεις που καταστρέφουν το κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών (Metcalf & Eddy, 2003).

Ο οζονισμός φαίνεται να προτιμάται από τη χλωρίωση λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που εμφανίζει. Πρώτον, έχει ισχυρή απολυμαντική δράση σε είδη ανθεκτικά στη χλωρίωση όπως τα πρωτόζωα, οι βακτηριακοί σπόροι, οι ιοί και τα prions (Ding, et al., 2013). Ακόμα, το υπολειμματικό όζον δεν επηρεάζει τη ποιότητα του υδάτινου αποδέκτη καθώς αποσυντίθεται πολύ γρήγορα.

Επιπρόσθετα, παράγονται παραπροϊόντα σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις (όπως THM και HAA) σε σχέση με τη χλωρίωση. Τέλος, ενώ αρχικά το κόστος φαινόταν πολύ υψηλό, σήμερα είναι μία οικονομικά ανταγωνιστική μέθοδος λόγω της μεγάλης ανάπτυξης των τεχνικών παραγωγής και διάλυσης του όζοντος (Xi, et al., 2017).

Η μέθοδος αυτή ενώ εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τη χλωρίωση, η χρήση της σε μεγάλη κλίμακα συναντά πολλά εμπόδια. Η δράση του όζοντος μεταβάλλεται από την συγκέντρωση μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα και άλλων οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η ποιότητα της υδατικής μήτρας να επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της μεθόδου. Επίσης, αξιοποιείται ως ένα ενδιάμεσο βήμα στη διαδικασία της απολύμανσης. Η μικρή διάρκεια ζωής του διαλυμένου όζοντος απαιτεί ένα επιπλέον στάδιο με καλύτερη υπολειμματική δράση. Επισημαίνεται ότι η χρήση της οζόνωσης μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στη δημόσια υγεία καθώς παράγει επικίνδυνα παραπροϊόντα. Ειδικά όταν υπάρχουν σημαντικές ποσότητες βρωμιούχων ιόντων στο νερό που είναι προς επεξεργασία μπορούν να παραχθούν DBPs όπως το ανόργανο βρωμικό ιόν, το βρωμοφόρμιο, η βρωμοπυκρίνη κ.α. Αυτά τα DBPs δεν έχουν χαρακτηριστεί και ερευνηθεί εκτενώς όμως κάποια όπως το ανόργανο βρωμικό ιόν θεωρούνται ουσίες με αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου (Constanza & Ricard, 2018).

1.3.3 Απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία UV.

Οι μικροβιοκτόνες ιδιότητες της υπεριώδους (UltraViolet,UV) ακτινοβολίας πρωτοανακαλύφθηκαν το 1900. Με την ανάπτυξη και την εξέλιξη των λυχνιών και του βοηθητικού εξοπλισμού σήμερα είναι μία καθιερωμένη μέθοδος απολύμανσης νερού, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων.

Το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος στο οποίο λαμβάνει χώρα η υπεριώδης ακτινοβολία είναι μεταξύ των 100 nm και 400 nm και διαχωρίζεται σε 4 περιοχές,:

1. UV-A (315-400 nm)
2. UV-B (280-315 nm)
3. UV-C (200-280 nm)
4. V-UV (100-200 nm)

Η εκπομπή της UV ακτινοβολίας οφείλεται στη διέγερση ατμών υδραργύρου που περιέχονται στη λυχνία και φορτίζονται μέσω ενός ηλεκτρικού τόξου (Metcalf & Eddy, 2003). Οι πιο συνηθισμένες λάμπες που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης και χαμηλής ισχύος, οι οποίες εκπέμπουν σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία στη UVC περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος στα 254nm (Ξεκουκουλωτάκης, 2016). Αυτό είναι και το μήκος κύματος που επιτυγχάνεται η μέγιστη μικροβιοκτόνος δράση.

Η μικροβιοκτόνος δράση της διεργασίας στηρίζεται στην ικανότητα της να διαπερνά το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να απορροφάται από τα νουκλεϊκά οξέα, στα οποία προκαλεί βλάβες. Πιο συγκεκριμένα, σχηματίζονται διμερή πυριμιδίνης μεταξύ των αζωτούχων βάσεων ενός κλώνου DNA, με αποτέλεσμα τη διακοπή της αναπαραγωγής και το θάνατο του μικροοργανισμού.

Τομή στην εφαρμογή της UV ακτινοβολίας ως μεθόδου πρωτοβάθμιας επεξεργασίας ήταν η ανακάλυψη της ικανοποιητικής αδρανοποίησης των *Cryptosporidium parvum* και *Giardia lamblia* μετά από μείωση της δόσης του απολυμαντικού (Clancy, et al., 1998). Η ανακάλυψη αυτή ήταν ιδιαίτερης σημασίας γιατί τα είδη αυτά εμφανίζουν ανθεκτικότητα στις χημικές μεθόδους απολύμανσης. Η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας εξαρτάται από την ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας, του χρόνου έκθεσης του μικροοργανισμού σε αυτήν και αντιστρόφως ανάλογη με επιφάνεια του υγρού στο οποίο εφαρμόζεται. Η αύξηση της δόσης του απολυμαντικού όμως μπορεί να οδηγήσει και σε μειωμένη απολυμαντική δράση λόγω της προσρόφησης των βακτηρίων στα αιωρούμενα σωματίδια (Metcalf & Eddy, 2003).

Η απολύμανση με UV ακτινοβολία θεωρείται μια πολύ καλή εναλλακτική λύση της χημικής απολύμανσης. Το βασικό της πλεονέκτημα είναι πως δεν παράγει ανεπιθύμητα παραπροϊόντα και η ικανοποιητική απολυμαντική της απόδοση της σε διαφορετικά είδη μικροοργανισμών όπως στα σπόρια βακτηρίων και στις κύστες πρωτοζώων (Hijnen, et al., 2006).

Ωστόσο, η έλλειψη της υπολειμματικής δράσης της μεθόδου αυξάνει σημαντικά την πιθανότητα επανενεργοποίησης των μικροοργανισμών. Επιπλέον, η τυχόν μείωση στη ροή της UV ακτινοβολίας οδηγεί στην επανενεργοποίηση των μικροοργανισμών από τις αντιδράσεις της φωτονενεργοποίησης και της σκιεράς αποκατάστασης. Η μειωμένη ροή της ακτινοβολίας μπορεί να οφείλεται σε μεταβαλλόμενες παραμέτρους όπως η θολερότητα, τα ολικά αιωρούμενα στερεά και η δημιουργία βιοφίλμ στην επιφάνεια των quartz sleeves των UV λυχνίων (κάτι που ελατώνει σημαντικά το χρόνο ζωής των UV αντιδραστήρων). Ως εκ τούτου, αυτή η τεχνολογία απολύμανσης έχει περιορισμένη εφαρμογή για την αποκατάσταση των λυμάτων. Ωστόσο, προτείνεται ο συνδυασμός της με άλλες μεθόδους όπως η ηλεκτρόλυση για τη δημιουργία πολύ αποδοτικών συστημάτων (Daniela., et al., 2013). Τέλος, θεωρείται μια πολύ ενεργοβόρα και μέθοδος υψηλού κόστους σε σχέση με άλλες διεργασίες απολύμανσης και μπορεί να καταστεί επικίνδυνη για τους χειριστές της (Ratnayaka, et al., 2009).

1.4 Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης.

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes - AOPs) έχουν τραβήξει την προσοχή των ερευνητών και προτείνονται ως μία βιώσιμη εναλλακτική στην επεξεργασία νερού/υγρών αποβλήτων. Οι AOPs στηρίζονται στην επί τόπου παραγωγή ενεργών μορφών οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS) οι οποίες μπορούν να οξειδώσουν ρύπους και παθογόνους μικροοργανισμούς στο νερό. Πιο αναλυτικά, οι ROS που παράγονται (όπως H_2O_2 , OH^\bullet , O_2^\bullet , O_3) είναι εξαιρετικά ισχυρά μόρια με μη επιλεκτική δράση τα οποία έχουν την ικανότητα να οξειδώσουν και να ανοργανοποιήσουν σχεδόν όλα τα είδη ρύπων καθώς και να προκαλέσουν σημαντικές καταστροφές στην κυτταρική μεμβράνη και στις ενδοκυτταρικές δομές των μικροβίων. Γενικά, οι AOPs περιλαμβάνουν τεχνολογίες, όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση (O_3 , $O_3/UV-B$, O_3/H_2O_2), $H_2O_2/UV-B$, η ετερογενής φωτοκατάλυση ($TiO_2/UV-A$), η ομογενής κατάλυση και οι διεργασίες Fenton και Photo-Fenton, η υγρή οξείδωση και η ηλεκτροχημική οξείδωση. Κάποιες AOPs, όπως η

TiO₂ φωτοκατάλυση χρησιμοποιούν ηλιακή ή τεχνητή ακτινοβολία ως πηγή ενέργειας για την παραγωγή των ROS. Η χρήση της ανανεώσιμης ηλιακής ενέργειας σε τέτοιες διεργασίες μειώνει αισθητά το κόστος και το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα (Tsydenova, et al., 2015).

1.5 Βιοδείκτες

Το πόσιμο νερό όπως και όλα τα υδάτινα συστήματα πρέπει να πληρούν ορισμένες προδιαγραφές όσον αφορά το μικροβιολογικό φορτίο που φέρουν ώστε να διασφαλίζεται η δημόσια υγεία. Η ποιότητα του υδάτινου περιβάλλοντος σε ό,τι αφορά τη δημόσια υγεία και την παρακολούθηση των ασθενειών που μεταδίδονται στο νερό, αξιολογείται με την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό μικροβίων κοπρανώδους μόλυνσης. Ωστόσο, πρακτικά δεν είναι εφικτή η ανίχνευση όλων των παθογόνων που μπορεί να υπάρχουν σε ένα υδάτινο σύστημα. Για το λόγο αυτό, η μικροβιολογική ποιότητα των υδάτων αξιολογείται με τον έλεγχο της παρουσίας και της συγκέντρωσης συγκεκριμένων μικροοργανισμών-δεικτών. Η παρουσία τους σχετίζεται άμεσα με κοπρανώδες υλικό ποικίλης προέλευσης, υποδεικνύοντας την πιθανή ύπαρξη και άλλων παθογόνων όπως βακτήρια, πρωτόζωα και ιούς.

1.6 Αξιολόγηση απολυμαντικών μεθόδων

Για τη σωστή αξιολόγηση μιας απολυμαντικής μεθόδου, κρίσιμο σημείο αποτελεί η κατάλληλη επιλογή του μικροοργανισμού-βιοδείκτη που θα δοκιμαστεί. Σύμφωνα με την υπάρχουσα νομοθεσία υπάρχουν συγκεκριμένοι βακτηριακοί δείκτες που υποδηλώνουν το επίπεδο της κοπρανώδους μόλυνσης αλλά και το πόσο ασφαλής είναι η κατανάλωση νερού και η διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων στο περιβάλλον. Το πιο γνωστό Gram αρνητικό βακτήριο που χρησιμοποιείται ως δείκτης ποιότητας νερού και υγρών αποβλήτων είναι η *E. coli* (Malato, et al., 2009). Ωστόσο, για την εξαγωγή πιο αξιόπιστων συμπερασμάτων, κρίνεται απαραίτητο να δοκιμαστούν και άλλοι μικροοργανισμοί οι οποίοι χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. Τέτοια παραδείγματα, είναι οι ιοί, τα πρωτόζωα, οι φάγοι και τα ευκαιριακά παθογόνα βακτήρια όπως η *P. aeruginosa*. (Venieri & Mantzavinos, 2017).

Επίσης, τα βακτήρια χαρακτηρίζονται με τη χρώση Gram ανάλογα με τη δομή του κυτταρικού τοιχώματος. Στα θετικά κατά Gram βακτήρια, το κυτταρικό τοίχωμα περιλαμβάνει πολλά στρώματα πεπτιδογλυκάνης και τειχοϊκά οξέα τα οποία εμποδίζουν την διέλευση των ενεργών μορφών οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS) μέσα από την κυτταρική μεμβράνη και σύμφωνα με ορισμένες μελέτες, είναι πιο ανθεκτικά στην απολύμανση με φωτοκατάλυση. Τα αρνητικά κατά Gram, έχουν λεπτότερο στρώμα πεπτιδογλυκάνης όμως δεν είναι απαραίτητα λιγότερο ανθεκτικά, καθώς διαθέτουν μια επιπλέον εξωτερική μεμβράνη (Dalrymple, et al., 2010). Εφόσον, οι οξειδωτικές ουσίες "στοχεύουν" πρώτα στα περιβλήματα των βακτηρίων η πολυπλοκότητα του κυτταρικού τοιχώματος μπορεί να υποδηλώσει σε ένα βαθμό την ανθεκτικότητά τους. Για το λόγο αυτό, συνήθως προτείνεται για την αξιολόγηση μιας απολυμαντικής μεθόδου να εξετάζεται πάντα ένα βακτήριο από την κάθε βακτηριακή ομάδα (Venieri & Mantzavinos, 2017).

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω για την αξιολόγηση της απολυμαντικής ικανότητας της υπό εξέταση διεργασίας θα δοκιμαστούν το Gram-αρνητικό βακτήριο *E. coli* και το Gram-θετικό *B. cereus*. Επιπρόσθετα, θα δοκιμαστεί και ένας συμπληρωματικός δείκτης το ευκαιριακά παθογόνο βακτήριο *P. aeruginosa* (Gram-αρνητικό βακτήριο).

1.6.1 *E. coli*

Η *E. coli* ανήκει στα κοπρανώδη κολοβακτηριοειδή (Faecal coliforms, FC) και αποτελεί το πιο τυπικό είδος της ομάδας αυτής. Είναι ένα Gram-αρνητικό βακτήριο, ραβδοειδούς σχήματος, μέλος της οικογένειας Enterobacteriaceae.

Εντοπίζεται, στο γαστρεντερικό σωλήνα των θερμόαιμων ζώων και υπάρχει σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στα κόπρανα. Η παρουσία του αποτελεί ασφαλή δείκτη μόλυνσης κοπρανώδους προέλευσης υποδεικνύοντας τη πιθανή παρουσία και άλλων παθογόνων που μπορεί να προκαλέσουν κάποια νόσο. Συνήθως, δεν είναι παθογόνο για τον άνθρωπο και αποτελεί μέρος της φυσιολογικής μικροβιακής εντερικής χλωρίδας. Ακόμα, έχει μεγάλο χρόνο επιβίωσης στα συστήματα διανομής νερού αντίστοιχο με άλλα παθογόνα όπως η *Salmonella* και η *Shigella* (Allen, 2000). Μέχρι σήμερα έχουν γίνει γνωστά τα μορφολογικά του χαρακτηριστικά, η συμπεριφορά του σε διαφορετικά θρεπτικά υποστρώματα, ο μεταβολισμός του, η δομή του, το γονιδίωμα του κ.α. Ως εκ τούτου, έχει χρησιμοποιηθεί από τους περισσότερους ερευνητές ως ένα βακτήριο μοντέλο στην αξιολόγηση πολλών φωτοκαταλυτικών μεθόδων (Malato, et al., 2009). Τέλος, χαρακτηρίζεται από τον εύκολο και φθηνό χειρισμό που απαιτεί για την καλλιέργεια και την αναγνώριση του. Για όλους τους παραπάνω λόγους η *E. coli* περιλαμβάνεται στις περισσότερες οδηγίες για τον έλεγχο ποιότητας νερού, ως ένας αξιόπιστος βιοδείκτης (WHO, 2008).

1.6.2 *B. cereus*

Το *B. cereus* είναι ένα Gram-θετικό, αερόβιο και σπορογόνο βακτήριο, το οποίο είναι ευρύτατα διαδεδομένο στο περιβάλλον. Οι σπόροι του απομονώνονται από το έδαφος, τη σκόνη, τον αέρα, το νερό και από φυτά που βρίσκονται σε αποσύνθεση. Λόγω της δομής του χαρακτηρίζεται ως ένα πολύ ανθεκτικό βακτήριο όμως μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν στοιχεία για τη μετάδοση του μέσω της κατανάλωσης μολυσμένου νερού (WHO, 2008).

Η πρόκληση νόσου στον άνθρωπο από *B. cereus* οφείλεται συνήθως στη κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων. Δεδομένου ότι το *B. cereus* είναι ένα κοινό σαπρόφυτο του εδάφους, μπορεί εύκολα να εξαπλωθεί σε τρόφιμα φυτικής προέλευσης. Ωστόσο, το παθογόνο συνήθως βρίσκεται στα τρόφιμα ζωικής προέλευσης όπως το κρέας, τα αυγά και τα γαλακτοκομικά προϊόντα. Αιτία μόλυνσης μπορεί να είναι και η χρήση μολυσμένου νερού στις βιομηχανίες τροφίμων. Ο *B. cereus* παράγει τουλάχιστον πέντε διαφορετικές εντεροτοξίνες (HBL, Nhe, CytK, BceT και FM) και μια εμετική τοξίνη. Οι τοξίνες είναι οι αιτιολογικοί παράγοντες στην πρόκληση νόσου στους ανθρώπους. Κατά συνέπεια, αναγνωρίζεται ως ένα σημαντικό τροφιμογενές παθογόνο και έχει κατηγοριοποιηθεί ως μικροοργανισμός ομάδας κινδύνου 2 (European Commission Council Directive 93/88/ EEC 1993)

(Pexara & Govaris, 2010).

Παρόλο που ο *B. cereus* συνδέεται συνήθως με δηλητηρίαση από τρόφιμα, έχουν αναφερθεί πολλά περιστατικά δυνητικά θανατηφόρων λοιμώξεων που δε σχετίζονται με τον γαστρεντερικό σωλήνα και συνήθως αναφέρονται σε ανοσοκατασταλμένα άτομα. Ακόμα, έχει σχετιστεί και με σοβαρές οφθαλμικές λοιμώξεις (Bottone, 2010).

Επίσης, ο *B. cereus* μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του *B. anthracis*, λόγω της γενετικής ομοιογένειας των δύο βακτηρίων, με σκοπό την έρευνα της ανθεκτικότητας του *B. anthracis* στις απολυμαντικές μεθόδους. Αυτό, είναι ιδιαίτερης σημασίας καθώς ο *B. anthracis* είναι ένα γνωστό για την επικινδυνότητα του παθογόνο το οποίο σύμφωνα με το Κέντρο Ελέγχου και Πρόληψης Νοσημάτων έχει χαρακτηριστεί ως παράγοντας κατηγορίας Α με πιθανότητα σημαντικού αντίκτυπου στη δημόσια υγεία. Ο *B. anthracis* θεωρείται ένα ανθεκτικό βακτήριο με επίμονη παρουσία στο νερό, ενώ οι σπόροι του μπορούν να επιβιώσουν είτε σε θαλάσσιο είτε σε απιονισμένο νερό (Venieri, et al., 2013).

1.6.3 *P. aeruginosa*

Η *P. aeruginosa* ανήκει στην οικογένεια Pseudomonadaceae και είναι ένα αερόβιο, Gram-αρνητικό βακτήριο ευρέως διαδεδομένο στο περιβάλλον. Βρίσκεται στο χώμα, στα φυτά, στο έντερο των θηλαστικών, στο νερό, στα λύματα και σε άλλα υγρά περιβάλλοντα.

Είναι ένας ευκαιριακά παθογόνος μικροοργανισμός, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει λοιμώξεις αλλά όχι σοβαρές ασθένειες σε υγιή άτομα. Κατά κύριο λόγο σχετίζεται με ενδονοσοκομειακές λοιμώξεις και με ομάδες ασθενών όπως τα ανοσοκατασταλμένα άτομα. Ακόμα, δύναται να προκαλέσει λοιμώξεις του δέρματος, των αυτιών και των ματιών σε άτομα που κολυμπούν σε μολυσμένα νερά αναψυχής. Η ικανότητα του να προκαλέσει ασθένειες ενισχύεται από τη φυσική και επίκτητη ανθεκτικότητα που εμφανίζει σε αντιμικροβιακές ουσίες (π.χ. αντιβιοτικά) και σε απολυμαντικά, αλλά και από την ευκολία του να προσαρμόζεται σε διαφορετικά περιβάλλοντα.

Είναι ένας πανταχού παρών μικροοργανισμός καθώς επιβιώνει σε πολύ διαφορετικές συνθήκες. Υπάρχει στα ολιγοτροφικά υδάτινα περιβάλλοντα όπως τα φυσικά νερά αλλά μπορεί να επιβιώσει για μεγάλο χρονικό διάστημα ακόμα και σε απιονισμένο νερό. Η ικανότητα του να αναπτύσσει βιοφίλμ έχει ως αποτέλεσμα να ανιχνεύεται στα συστήματα διανομής πόσιμου νερού, στα εμφιαλωμένα νερά αλλά και σε διάφορες επιφάνειες υγιεινής. Η παραγωγή βιοφίλμ στα συστήματα διανομής νερού είναι και η κύρια αιτία μόλυνσης στα νοσοκομεία.

Η *P. aeruginosa* είναι ανθεκτική στις συμβατικές μεθόδους απολύμανσης αλλά η παρουσία της στα συστήματα υδροδότησης μπορεί να αποφευχθεί όταν αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται επαρκώς (Mena & Gerbab, 2009; WHO, 2008).

Η *P. aeruginosa* δεν αποτελεί δείκτη κοπρανώδους μόλυνσης. Αποτελεί όμως δείκτη ποιότητας των εμφιαλωμένων νερών και των κολυμβητηρίων, των δικτύων και των υδατοδεξαμενών. Η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης στο πόσιμο και εμφιαλωμένο νερό γίνεται εύκολα αισθητή από τα δυσάρεστα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Falkinham, 2017).

1.7 Νομοθεσία

Στη συγκεκριμένη εργασία εξετάζεται η απολύμανση νερού. Το φυσικό νερό έχει μεγάλο αριθμό μικροοργανισμών που μπορούν να είναι είτε μέρος της φυσιολογικής του χλωρίδας είτε να προέρχονται από κάποια ανθρώπινη δραστηριότητα. Με στόχο τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας πρέπει να ελέγχεται τακτικά η μικροβιολογική ποιότητα του νερού η οποία πρέπει να τηρεί συγκεκριμένα χαρακτηριστικά ανάλογα τη χρήση για την οποία προορίζεται με στόχο τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας. Οι μικροβιολογικές παράμετροι του νερού ορίζονται από την εκάστοτε Εθνική και Διεθνή Νομοθεσία.

Σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης νερό ανθρώπινης κατανάλωσης ορίζεται: (α) Το νερό, είτε στη φυσική του κατάσταση είτε μετά από επεξεργασία, που προορίζεται για πόση, μαγείρεμα, προπαρασκευή τροφής ή άλλες οικιακές χρήσεις, ανεξάρτητα από την προέλευσή του και από το εάν παρέχεται από δίκτυο διανομής, από βυτίο, ή σε φιάλες ή δοχεία και (β) το νερό που χρησιμοποιείται στις επιχειρήσεις παραγωγής τροφίμων για την παρασκευή, επεξεργασία, συντήρηση ή εμπορία προϊόντων ή ουσιών που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση, εκτός αν οι αρμόδιες εθνικές αρχές κρίνουν ότι η ποιότητα του νερού δεν μπορεί να επηρεάσει την υγιεινή των τροφίμων στην τελική τους μορφή. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τις ελάχιστες απαιτήσεις αυτής της οδηγίας, το νερό είναι υγιεινό και καθαρό εφόσον είναι απαλλαγμένο μικροοργανισμών και παρασίτων και οποιονδήποτε ουσιών σε αριθμούς και συγκεντρώσεις που αποτελούν ενδεχόμενο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση, Γ1(δ)/ ΓΠ οικ.67322/2017 - ΦΕΚ 3282/Β/19-9-2017 Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της Οδηγίας 98/83/EK του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης, της 3ης Νοεμβρίου 1998 όπως τροποποιήθηκε με την Οδηγία (ΕΕ) 2015/1787 (L260, 7.10.2015) η ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης πρέπει να τηρεί τις παρακάτω μικροβιολογικές παραμέτρους.

Πίνακας 1-1: ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΝΕΡΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗΣ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή (CFUs/100mL)
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>)	0
Εντερόκοκκοι	0

Για το νερό που πωλείται σε φιάλες ή δοχεία ισχύουν τα ακόλουθα:

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>)	0/250 mL
Εντερόκοκκοι	0/250 mL
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0/250 mL
Αριθμός αποικιών σε 22 °C	100/mL
Αριθμός αποικιών σε 37 °C	20/mL

Για το νερό που κυκλοφορεί στο εσωτερικό δίκτυο ύδρευσης νοσοκομείων, κλινικών, κέντρων υγείας, οίκων ευγηρίας, καθορίζονται επιπλέον οι ακόλουθες παράμετροι

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0 CFU/100mL
<i>Legionella</i>	1000 CFU/L

Για το νερό που κυκλοφορεί στο εσωτερικό δίκτυο ύδρευσης τουριστικών εγκαταστάσεων, ξενοδοχείων, φυλακών, στρατοπέδων καθορίζεται επιπλέον η ακόλουθη παράμετρος

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή
<i>Legionella</i>	1000 CFU/L

2 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.1 Εισαγωγή

Κατάλυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο μία ουσία, που την ονομάζουμε καταλύτη, μεταβάλλει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνει, χωρίς η ίδια να καταναλώνεται και χωρίς να μεταβάλλεται το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες (Παναγιωτοπούλου, 2015).

Η έννοια της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Plotnikow το 1910 και σήμερα χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αλλαγή του ρυθμού μίας χημικής αντίδρασης υπό την επίδραση υπεριώδους, ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η κύρια διαφορά αυτών των εννοιών έγκειται στον τρόπο ενεργοποίησης των υλικών, στη θερμική κατάλυση το υλικό (καταλύτης) ενεργοποιείται μέσω θερμότητας, ενώ στη φωτοκατάλυση το υλικό (φωτοκαταλύτης) ενεργοποιείται μέσω απορρόφησης φωτονίων κατάλληλης ενέργειας (Suib, 2013).

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε ομογενείς και ετερογενείς. Η ετερογενής φωτοκατάλυση ως μέθοδος αντιρρύπανσης έχει εξελιχθεί σε ένα διεξοδικά μελετημένο ερευνητικό πεδίο καθώς λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και δεν προκαλεί περαιτέρω επιβάρυνση στο περιβάλλον. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο και πρακτικά μιμείται τη φυσική φωτοσύνθεση καθώς μετατρέπει την απορροφημένη φωτεινή ενέργεια (τεχνητή ή φυσική) σε χρήσιμο ενεργειακό πόρο.

Η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου κατά το φωτισμό ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη από τεχνητό ή φυσικό φως. Οι οξειδωτικές ουσίες που παράγονται επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών.

Η διεργασία αυτή βρίσκει πολλές εφαρμογές όπως στη παραγωγή καυσίμου H_2 αλλά και στην απορρύπανση νερού και αέρα.

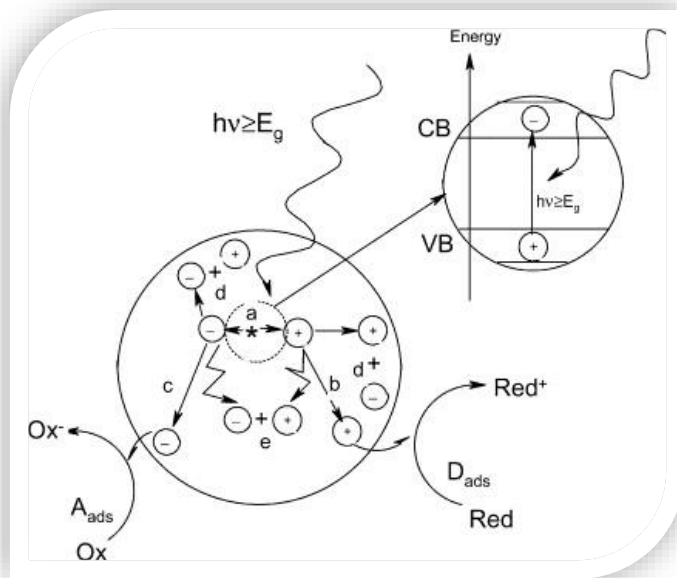
2.2 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διεργασίας

Η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορα μέσα (αέρια φάση, οργανικές υγρές φάσεις ή υδατικά διαλύματα). Στη παρούσα εργασία μελετάται η ετερογενής φωτοκατάλυση σε υδατικό μέσο και η συνολική διαδικασία μπορεί να περιγραφεί σε πέντε ανεξάρτητα στάδια:

1. Μεταφορά των αντιδρώντων από την υγρή φάση στην διεπιφάνεια στερεού ρευστού
2. Προσρόφηση τουλάχιστον ενός από τα αντιδρώντα
3. Αντίδραση στην προσροφημένη φάση
4. Εκρόφηση του (των) προϊόντος (ων)
5. Μεταφορά προϊόντων από τη διεπιφάνεια στερεού-ρευστού στη ρευστή φάση.

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην προσροφημένη φάση (στάδιο 3). Όπως προαναφέρθηκε χαρακτηριστικό της διεργασίας είναι η φωτονική ενεργοποίηση. Ο τρόπος ενεργοποίησης δεν αφορά τα βήματα 1, 2, 4 και 5, αν και λαμβάνει χώρα φωτο-ρόφηση και φωτο-εκκρόφιση αντιδρώντων, κυρίως οξυγόνου (Herrmann, 1999).

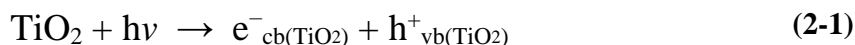
Σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό αυτών των διεργασιών παίζουν και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες και τα χημικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγών. Γενικά, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών σωμάτων μπορούν να περιγραφούν σύμφωνα με τη θεωρία των ζωνών. Κάθε ζώνη έχει διαφορετική ενέργεια με αποτέλεσμα να έχει ένα ανώτατο και ένα κατώτατο όριο, στα οποία είναι δυνατή η συμπλήρωση ηλεκτρονίων σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών. Πιο συγκεκριμένα, η υψηλότερη ζώνη είναι πλήρης ηλεκτρονίων και ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band) και η χαμηλότερη είναι ελεύθερη ηλεκτρονίων και ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Το ενεργειακό κενό μεταξύ των δυο ζωνών ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (Energy gap /band gap) και συμβολίζεται E_g ή E_{bg} . Στους ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι τόσο μικρό ώστε να είναι εφικτή η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με προσφορά κατάλληλης ενέργειας (Πεταλά, 2013).



Εικόνα 2-1: Σχηματική αναπαράσταση των κύριων διεργασιών των φωτοπαραγόμενων φορτίων σε σωματίδιο ημιαγωγού: (α) δημιουργία ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου, μεταφορά φορτίων σε (b) σε έναν δότη ηλεκτρονίων και (c) έναν δέκτη ηλεκτρονίων και (d,e) επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής (Carp, et al., 2004)

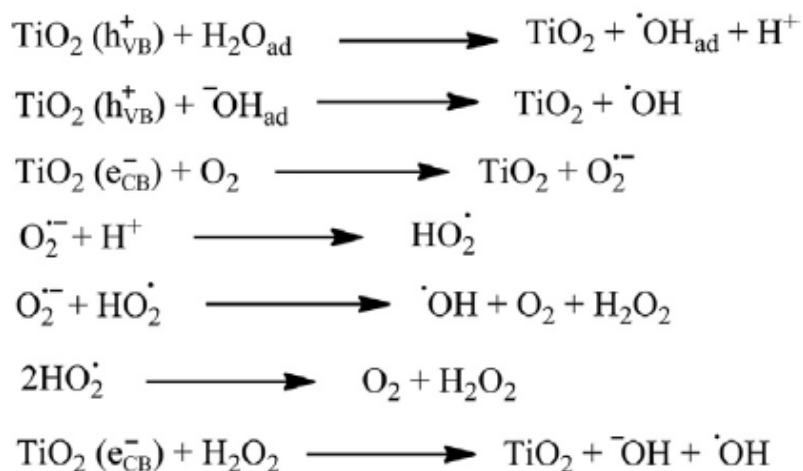
Όταν ένας ημιαγωγός καταλύτης ακτινοβολείται με φωτόνια των οποίων η ενέργεια είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα E_g ($h\nu \geq E_g$), τότε αυτά απορροφούνται και δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, τα οποία διαχωρίζονται και δημιουργούν κενές θέσεις ή θετικές οπές (h^+) στη ζώνη σθένους (Valence Band, VB) και την παρουσία ηλεκτρονίων (e^-) στη ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, CB).

Αυτό μπορεί να εκφραστεί ως εξής:



Αξίζει να αναφερθεί πως τα ζεύγη φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων-οπών είναι πολύ ασταθή και υπάρχει μεγάλη πιθανότητα ανασυνδυασμού, μια αντίδραση που συμβαίνει εξαιρετικά γρήγορα και εκλύει ενέργεια ως θερμότητα.

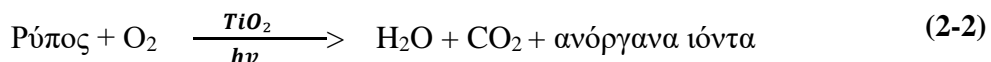
Στη συνέχεια, οι φορείς φορτίου "μεταναστεύουν" από το πλέγμα της δομής TiO_2 όπου δημιουργούνται και παγιδεύονται σε πιο σταθερές θέσεις στην διεπιφάνεια του TiO_2 όπου αλληλεπιδρούν με άλλες ενώσεις που έχουν προσροφηθεί. Πιο συγκεκριμένα, τα φορτία του ζεύγους e^- & h^+ αντιδρούν με δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων που βρίσκονται ροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού (οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις). Οι φωτοδιεγερμένες θετικές οπές (h^+) μπορούν να οξειδώσουν τα ανιόντα (OH^-) ή το νερό (H_2O) στην επιφάνεια του αγωγού προς ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$). Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται ελεύθερα ή παγιδευμένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού αντιδρούν με μόρια οξυγόνου ανάγοντάς τα σε αρνητικά φορτισμένες ελεύθερες ρίζες οξυγόνου, ($\text{O}_2^{\bullet -}$) τα οποία μπορούν περαιτέρω να αντιδράσουν με H^+ και να δημιουργηθούν υδροϋπεροξειδικές ρίζες ($\bullet\text{OOH}$) οι οποίες ανάγονται σε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Στο Σχήμα 2-2 φαίνονται όλες οι προαναφερθείσες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις:



Εικόνα 2-2: Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη φωτοδιεγερμένη επιφάνεια του καταλύτη

Τα δραστικά είδη οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) που παράγονται αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και τα αποικοδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα.

Η συνολική αντίδραση που συμβαίνει σε μια φωτοκαταλυτική διεργασία μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Στη διεργασία της απολύμανσης αναγνωρίζεται ότι ρίζες υδροξυλίου (που προέρχονται από την οξείδωση μορίων νερού από την οπή στη ζώνη σθένους) παίζουν κύριο ρόλο στην αδρανοποίηση των βακτηρίων ως εξαιρετικά οξειδωτικά είδη. Επιπλέον, άλλα είδη ROS όπως το μονήρες O_2 (singlet O_2) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) παίζουν επίσης κεντρικό ρόλο, καθώς μπορούν να συμμετέχουν ενεργά στην οξείδωση κυτταρικών συστατικών, στην καταστροφή του κυτταρικού τοιχώματος και σε άλλες διεργασίες (Chong, et al., 2010).

2.3 Επανασύνδεση ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου και κβαντική απόδοση

Κεντρικό ρόλο στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτων παίζει η προσρόφηση των οργανικών ενώσεων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Όπως προαναφέρθηκε οι οπές h^+ αντιδρούν με τους δότες ηλεκτρονίων όπως το νερό, τα ανιόντα OH^- και τις οργανικές ενώσεις που έχουν προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού σχηματίζοντας ρίζες υδροξυλίου. Επομένως οι κύριες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη μεταξύ των προσροφημένων σωμάτων (οργανικές, οξειδωτικές και αναγωγικές ενώσεις). Ο βαθμός προσρόφησης μίας οργανικής ένωσης εξαρτάται κυρίως από το είδος της ένωσης καθώς και από την ταχύτητα ανάδευσης, το pH του διαλύματος, την αρχική συγκέντρωση της οργανικής ένωσης, το είδος και τη συγκέντρωση του καταλύτη (Χατζησυμεών, 2009). Αντίστοιχα, οι επιφανειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μικροοργανισμών και καταλύτη στην φωτο-απολύμανση είναι απαραίτητες για να ενισχυθεί ο ρυθμός αδρανοποίησης. Μόλις έρθουν σε επαφή οι παραγόμενες δραστικές μορφές οξυγόνου (ROS) με τους μικροοργανισμούς το κυτταρικό τοίχωμα είναι η πρώτη θέση επίθεσης (Chong, et al., 2010).

Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, η απόδοση μιας αντίδρασης εκφράζεται συνήθως με την κβαντική απόδοση (quantum yield, QY), η οποία ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των μορίων που μετατρέπονται σε προϊόντα στη μονάδα του χρόνου προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφώνται από το σύστημα στη μονάδα του χρόνου (Εξ(2-3)):

$$QY = \frac{\text{μετατρεπόμενα μόρια} / \text{μονάδα χρόνου}}{\text{απορροφημένα φωτόνια} / \text{μονάδα χρόνου}} \quad (2-3)$$

Η ποσότητα των αντιδρώντων και των προϊόντων εκφράζεται σε moles και ο αριθμός των απορροφημένων φωτονίων εκφράζεται σε Einsteins (1 Einstein αντιστοιχεί σε 1 mol φωτονίων). Αυτό αποτελεί μια ανάλυση της κινητικής, η οποία σχετίζεται άμεσα με την στιγμιαία απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος. Η θεωρητική μέγιστη τιμή της είναι ίση με 1. Η γνώση της κβαντικής απόδοσης καθιστά δυνατή (i) τη σύγκριση της ενεργότητας διαφόρων καταλυτών στην ίδια αντίδραση, (ii) την εκτίμηση της σχετικής δυνατότητας πραγματοποίησης διαφόρων αντιδράσεων και (iii) τον

υπολογισμό της ενεργειακής απόδοσης της διεργασίας σε σχέση με το κόστος (Herrmann, 1999; Πεταλά, 2013).

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως η απόδοση των φωτοκαταλυτικών διεργασιών επηρεάζεται σημαντικά και από τις αντιδράσεις επανασύνδεσης του ζεύγους οπών-ηλεκτρονίων. Οι αντιδράσεις αυτές έχουν πολύ χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης και συμβαίνουν πολύ πιο γρήγορα από τη μεταφορά των φορέων φορτίου στην διεπιφάνεια του καταλύτη. Η επανασύνδεση μπορεί να συμβεί είτε στην επιφάνεια είτε μέσα στο σώμα του καταλύτη. Το φαινόμενο αυτό μειώνεται όταν υπάρχει κατάλληλη ποσότητα από δέκτες και δότες ηλεκτρονίων που λειτουργούν ως παγίδες των φορέων φορτίου (Carp, et al., 2004; Πεταλά, 2013).

2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων

2.4.1 Συγκέντρωση καταλύτη

Γενικά, θεωρείται πως ο ρυθμός φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη. Για την ακρίβεια έχει παρατηρηθεί γραμμική εξάρτηση μέχρι ενός σημείου όπου ο ρυθμός της αντίδρασης επιδεινώνεται και γίνεται ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του καταλύτη. Το όριο αυτό εξαρτάται από τη γεωμετρία και τις συνθήκες εργασίας του φωτοαντιδραστήρα (Malato, et al., 2009).

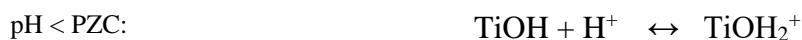
Όταν η ποσότητα TiO_2 αυξάνεται πάνω από το επίπεδο κορεσμού οδηγεί σε συσσωμάτωση των σωματιδίων του καταλύτη και σε υψηλή θολρότητα του διαλύματος, φαινόμενα που παρεμποδίζουν την περαιτέρω διείσδυση της ακτινοβολίας (Suri, et al., 2012; Rizzo, et al., 2014). Επιπρόσθετα, αν και τα αιωρήματα TiO_2 απορροφούν φωτόνια με μήκη κύματος μικρότερα από 390-400 nm, παρατηρείται ισχυρή σκέδαση φωτός λόγω της υπερβολικής φόρτισης των σωματιδίων (Wang, et al., 2015; Herrmann, 2005).

Μεγάλος αριθμός μελετών αναφέρεται στην επίδραση της συγκέντρωσης TiO_2 στην αποτελεσματικότητα των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Πειράματα με φωτοκαταλύτες σε εναιώρημα έχουν αποδειχθεί επιτυχείς σε συγκεντρώσεις από 0.15 έως 10 g /L. Τα αποτελέσματα των ερευνών όμως, ως επί το πλείστον είναι ανεξάρτητα και δεν μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση, καθώς οι πειραματικές συνθήκες διαφέρουν. Φαίνεται όμως πως η γεωμετρία του αντιδραστήρα παίζει κεντρικό ρόλο στην ανεύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης στην εκάστοτε εφαρμογή έτσι ώστε να αξιοποιείται στο βέλτιστο η παρεχόμενη ακτινοβολία (Malato, et al., 2009; Benabbou, et al., 2007).

2.4.2 pH

Το pH του διαλύματος φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Είναι δύσκολο όμως, να ερμηνευτεί με ακρίβεια ο τρόπος που επιδρά, καθώς κάθε μεταβολή του pH μπορεί να επιφέρει πολλές αλλαγές στην ισορροπία του συστήματος. Δύο λειτουργικές παράμετροι που επηρεάζονται αισθητά είναι η συγκέντρωση του καταλύτη και το μέγεθος των συσσωματωμάτων του καταλύτη (Chong, et al., 2010).

Λόγω της φύσης του καταλύτη TiO_2 , οποιαδήποτε μεταβολή στο pH λειτουργίας είναι γνωστό ότι επηρεάζει το ισοηλεκτρικό σημείο ή το επιφανειακό φορτίο του φωτοκαταλύτη. Το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO_2 εξαρτάται από τη μέθοδο παραγωγής του και κυμαίνεται από 4.5 έως 7.5 (Malato, et al., 2009). Στην τιμή αυτή, λόγω της απουσίας ηλεκτροστατικής δύναμης, οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σωματίδια του καταλύτη και στα συστατικά του νερού-λύματος είναι μηδαμινές. Σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}(\text{TiO}_2)$ η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση των αρνητικά φορτισμένων μορίων, ενώ σε $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}(\text{TiO}_2)$ η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά απωθώντας τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια.



Έχει βρεθεί ότι αύξηση της συγκέντρωσης TiOH_2^+ λόγω χαμηλού pH μπορεί να αυξήσει τη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση βακτηρίων με αρνητικά φορτισμένη κυτταρική μεμβράνη (Gogniat, et al., 2006).

Επίσης, η μεταβολή του pH επηρεάζει την τάση των σωματιδίων του ημιαγωγού να συσσωματώνονται. Στην περίπτωση απολύμανσης, αυτό μπορεί να επηρεάσει τον ρυθμό της αντίδρασης καθώς τα μόρια του καταλύτη προσροφώνται στην επιφάνεια των μικροοργανισμών οι τελευταίοι έχουν πολύ μεγαλύτερο μέγεθος συγκριτικά με τα νανοσωματίδια του καταλύτη. Η δημιουργία συσσωματωμάτων λοιπόν, μπορεί να μειώσει την προσρόφηση των μορίων του καταλύτη αλλά και τη διείσδυση των νανοσωματιδίων στην κυτταρική μεμβράνη. Επιπλέον, η συσσωμάτωση μειώνει τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και ως εκ τούτου και την απορρόφηση των φωτονίων. Τέλος, καταλύτες με φορτισμένη επιφάνεια μπορεί να μην καταφέρουν να έρθουν σε επαφή με μικροοργανισμούς ανάλογα το φορτίο της κυτταρικής τους μεμβράνης (Chong, et al., 2010).

2.4.3 Θερμοκρασία

Έχουν διεξαχθεί πολυάριθμες μελέτες σχετικά με την εξάρτηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων από τη θερμοκρασία. Όπως έχει προαναφερθεί, τα φωτοκαταλυτικά συστήματα λόγω της φωτονικής διέγερσης δεν απαιτούν θέρμανση και λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου. Η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης είναι μηδενική στην περιοχή μέσης θερμοκρασίας (μεταξύ 20 και 80 °C).

Έχει παρατηρηθεί, πως θερμοκρασίες χαμηλότερες από 80 °C ωφελούν την προσρόφηση των αντιδρώντων το οποίο είναι ένα αυθόρμητο εξωθερμικό φαινόμενο. Περαιτέρω ελάττωση της θερμοκρασίας όμως, κάτω από τους 20 °C, δυσχεραίνει την εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης μειώνοντας το ρυθμό της φωτοκατάλυσης. Επίσης, θερμοκρασίες κοντά στους 0 °C προκαλούν αύξηση της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης. Από την άλλη πλευρά, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 80 °C και πλησιάζει στο σημείο ζέσεως του νερού, επιβραδύνεται η εξώθερμη προσρόφηση των αντιδρώντων και κατά συνέπεια μειώνεται και η φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Συνεπώς, η βέλτιστη θερμοκρασία γενικά κυμαίνεται μεταξύ 20 και 80 °C (Malato, et al., 2009). Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται με βάση το πρότυπο Langmuir - Hinselwood (LH). Πειράματα απολύμανσης με φωτοκατάλυση έδειξαν πως αύξηση της θερμοκρασίας από 23-45°C αυξάνει το ρυθμό της αδρανοποίησης των μικροοργανισμών σε βαθμό που εξαρτάται από το είδος του μικροοργανισμού (Rincon & Pulgarin, 2003). Δεν πρέπει να παραληφθεί όμως πως η βιωσιμότητα των μικροοργανισμών στη απολύμανση με φωτοκατάλυση επηρεάζεται σημαντικά από το είδος του μικροβίου και στην ανθεκτικότητα που εμφανίζει στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Τέλος, μέχρι σήμερα δεν έχει διενεργηθεί κάποια μελέτη που να δείχνει την εξάρτηση κάθε τύπου μικροοργανισμού υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας (Chong, et al., 2010).

2.4.4 Διαλυμένο οξυγόνο

Το διαλυμένο οξυγόνο συμμετέχει άμεσα στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Οι σημαντικότερες λειτουργίες του είναι, η παρεμπόδιση επανασύνδεσης του ζεύγους οπών-ηλεκτρονίων γιατί ως δέκτης ηλεκτρονίων παγιδεύει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και η δημιουργία άλλων δραστικών ειδών οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) (Malato, et al., 2009).

2.4.5 Αρχική συγκέντρωση αντιδρώντων

Η αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Αρχικά υπό παρόμοιες συνθήκες λειτουργίας, μεταβολές στην αρχική συγκέντρωση των επιμολυντών σε υδατικό διάλυμα θα απαιτούσε διαφορετικούς χρόνους ακτινοβολήσης για να επιτευχθεί πλήρης ανοργανοποίηση ή απολύμανση. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των αντιδρώντων οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της φωτοκατάλυσης. Αυτό συμβαίνει γιατί μια ικανοποιητική ποσότητα επιμολυντών στο διάλυμα αυξάνει τη πιθανότητα να αντιδράσουν με τις παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου. Εντούτοις, πολύ υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσουν κορεσμό στην επιφάνεια του καταλύτη και μείωση στην απορρόφηση των φωτονίων (Chong, et al., 2010).

Όσον αφορά στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση παθογόνων βακτηρίων είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψιν και η ανθεκτικότητα που εμφανίζει το κάθε είδος. Οι διαφορές τους εξαρτώνται από τη διαπερατότητα του κυτταρικού τους τοιχώματος, το μέγεθος και την πολυπλοκότητα των εκάστοτε μικροοργανισμών.

2.4.6 Μήκος κύματος και ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Για την εκκίνηση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι απαραίτητο τα φωτόνια που προσπίπτουν στην επιφάνεια του καταλύτη να έχουν ίση ή μεγαλύτερη ενέργεια από το ενεργειακό του χάσμα. Έτσι λοιπόν οι φωτοχημικές επιδράσεις των διαφορετικών πηγών φωτός θα επηρεάσουν σημαντικά το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ανάλογα τον τύπο αλλά και την κρυσταλλική φάση του καταλύτη (Hernández-Alonso, et al., 2009).

Έχει αποδειχθεί, ότι για όλους τους τύπους φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, ο ρυθμός αντίδρασης είναι ανάλογος με τη ροή ακτινοβολίας (Φ). Ωστόσο πάνω από μία ορισμένη τιμή ο ρυθμός αντίδρασης καθίσταται ανάλογος με την τετραγωνική ρίζα της ροής ακτινοβολίας (Φ)^{0.5}. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον κορεσμό της επιφάνειας του καταλύτη και στην κάλυψη των ενεργών κέντρων (Malato, et al., 2009).

Τέλος, κάποιοι ερευνητές υποστηρίζουν πως με υψηλή ένταση της ακτινοβολίας, επιτυγχάνεται ταχύτερα η αδρανοποίηση των παθογόνων (Benabbou, et al., 2007). Από την άλλη πλευρά όμως, έχειδειχθεί πως η διάρκεια της ακτινοβολήσης παίζει καθοριστικό ρόλο στην αδρανοποίηση των μικροοργανισμών. Οι Rincon et al. έδειξαν πως μεγάλος χρόνος ακτινοβολήσης υψηλής έντασης οδηγεί σε καλύτερη και μόνιμη αδρανοποίηση πληθυσμών *E. coli* (Rincon & Pulgarin, 2003).

2.4.7 Υδατική μήτρα

Η φωτοκαταλυτική απόδοση επηρεάζεται σημαντικά από την ποιότητα της υδατικής μήτρας στην οποία λαμβάνουν χώρα οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Κατά κανόνα η απόδοση μειώνεται όσο αυξάνεται η πολυπλοκότητα της μήτρας. Αυτό οφείλεται στην μη επιλεκτική δράση των ROS, οι οποίες μπορεί να αντιδράσουν με άλλες ουσίες από τις ενώσεις-στόχους της εκάστοτε διεργασίας και στην υψηλή θολερότητα που εμποδίζει τη διείσδυση της ακτινοβολίας (Venieri & Mantzavinos, 2017).

Αντίθετα, ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίδραση των χλωριδίων στην απολύμανση. Παρόλο που τα ίδια δεσμεύουν τις οξειδωτικές ρίζες, μέσω της φωτοκατάλυσης παράγουν ως παραπροϊόντα οργανοχλωρίδια τα οποία είναι τοξικές ουσίες και κατ' αυτό τον τρόπο ενισχύουν την απολύμανση (Marugán J, 2010). Οι ίδιοι ερευνητές όμως, όταν σε αντίστοιχα πειράματα στόχευαν στην αποδόμηση μιας χρωστικής ουσίας διαπίστωσαν πως όλα τα συστατικά της υδατικής μήτρας συμπεριλαμβανομένων και τον χλωριδίων, επιβραδύνουν την απόδοση της αντίδρασης. Επιπλέον, η αντίδραση ριζών υδροξυλίου με διττανθρακικά άλατα οδηγεί στη δημιουργία ανθρακικών ριζών που παρουσιάζουν ασθενέστερη οξειδωτική αλλά πιο επιλεκτική δράση από τις ρίζες υδροξυλίου. Τέλος η παρουσία φυσικής οργανικής ύλης (Natural Organic Matter, NOM), συνήθως εμποδίζει την αποδόμηση των οργανικών ρύπων, λόγω της μικρής εκλεκτικότητας των ριζών υδροξυλίου και την κάλυψη των ενεργών κέντρων του καταλύτη (Venieri & Mantzavinos, 2017).

Όλα τα παραπάνω δείχνουν πως η επίδραση της υδατικής μήτρας είναι διαφορετική κατά περίπτωση και εξαρτάται από πολλές πειραματικές παραμέτρους.

2.5 Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης

Η ετερογενής φωτοκατάλυση με χρήση UV ή ηλιακής ακτινοβολίας αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη διεργασία στην επεξεργασία νερού λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που εμφανίζει, σε σχέση με τη χρήση χημικών πρόσθετων ή απολυμαντικών ουσιών.

Αρχικά, η μέθοδος αυτή έχει αποδειχθεί πως μπορεί να αδρανοποιήσει μεγάλο εύρος μικροοργανισμών σε νερό, χωρίς να παράγει ανεπιθύμητα παραπροϊόντα, ενώ παράλληλα εμποδίζει την επανενεργοποίησή τους. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν την TiO_2 φωτοκατάλυση, μια τεχνική κατάλληλη για την απολύμανση νερού. Επίσης, έχει τη δυνατότητα να ανοργανοποιεί πλήρως τους επίμονους οργανικούς ρύπους και να μετατρέπει τους ανόργανους ρύπους σε λιγότερο βλαβερά ή τελείως αβλαβή ιόντα.

Κύριο χαρακτηριστικό της είναι το χαμηλό κόστος. Πρώτον, ο ίδιος ο καταλύτης TiO_2 είναι πολύ φθηνός και μπορεί να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί. Ο εξοπλισμός είναι αρκετά απλός με μεγάλη διάρκεια ζωής και με χαμηλό λειτουργικό και πάγιο κόστος. Ειδικά, τα συστήματα που αξιοποιούν την ανανεώσιμη ηλιακή ενέργεια ελαττώνουν αισθητά το κόστος τους.

Επιπλέον, οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος (πίεση και θερμοκρασία) και δεν υπάρχει ανάγκη για χρήση πρόσθετων καθώς το απαραίτητο O_2 λαμβάνεται άμεσα από την ατμόσφαιρα.

Ένας άλλος παράγοντας που καθιστά αυτή τη μέθοδο πολύ ελκυστική είναι το ότι η ίδια είναι φιλική προς το περιβάλλον. Αρχικά, το TiO_2 είναι μη τοξικό και οι TiO_2 φωτοκαταλυτικές διεργασίες δεν προκαλούν δευτερογενή μόλυνση. Επίσης, τα συστήματα που χρησιμοποιούν τον φυσικό έναντι του τεχνητού φωτισμού μειώνουν σημαντικά το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα.

Ωστόσο, η χρήση αυτής της μεθόδου αντιμετωπίζει και πολλές προκλήσεις ειδικά όσον αφορά τα συστήματα μεγάλης κλίμακας. Αρχικά, ο σχεδιασμός φωτοαντιδραστήρων με υψηλή απόδοση αποτελεί δύσκολο εγχείρημα. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί η θολερότητα της υδατικής μήτρας και τα φαινόμενα διασποράς της ακτινοβολίας εμποδίζουν την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του καταλύτη και την αξιοποίηση του παρεχόμενου φωτισμού στο μέγιστο.

Επίσης, όσον αφορά στα συστήματα που χρησιμοποιούν καταλύτη σε μορφή κόνεος κρίνεται απαραίτητη η ανάκτηση του. Η τελευταία διαδικασία πρέπει να γίνει επαρκώς ώστε να μην προκληθεί δευτερογενής ρύπανση από την πιθανή τοξικότητα των νανοσωματιδίων. Η απομάκρυνση του καταλύτη πραγματοποιείται συνήθως με χρήση φίλτρων, η οποία συνιστά μια ακριβή και χρονοβόρα μέθοδο.

Μέχρι σήμερα, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις έχουν χαμηλό ρυθμό και απαιτούν υψηλή φόρτιση καταλύτη. Επιπρόσθετα, οι καταλύτες αδρανοποιούνται ανάλογα με το χρόνο λειτουργίας τους.

Σύμφωνα, με τα παραπάνω κρίνεται απαραίτητη η σύνθεση νέων και πιο σταθερών φωτοκαταλυτών, κάτι το οποίο δύναται να αυξήσει το κόστος της επεξεργασίας.

Τα υπάρχοντα συστήματα ηλιακής φωτοκατάλυσης έχουν πολύ μεγάλες απαιτήσεις χώρου, συνεπώς ο σχεδιασμός τέτοιων συστημάτων πρέπει να βελτιωθεί. Ένα γνωστό παράδειγμα, είναι η χρήση παραβολικών ανακλαστήρων για καλύτερη αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας.

Τέλος, η ετερογενής φωτοκατάλυση δεν μπορεί ακόμα να καθιερωθεί ως μέθοδος απολύμανσης νερού. Σε πολλές έρευνες έχουν επιτευχθεί σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης >99.9% όμως ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις το μικροβιακό υπόλοιπο μπορεί να είναι αρκετό για την πρόκληση υδατογενών λοιμώξεων. Για τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας, σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται ολική αδρανοποίηση των μικροοργανισμών. Ακόμα, η μέθοδος αυτή δεν έχει δοκιμαστεί εκτενώς σε ανθεκτικά είδη όπως οι σπόροι βακτηρίων, οι κύστες πρωτοζώων και οι ιοί. Γίνεται κατανοητό πως πρέπει να γίνουν ακόμα σημαντικά βήματα σε επίπεδο έρευνας για την επίτευξη των υψηλών ποσοστών απομάκρυνσης που απαιτούν οι χρήσεις του νερού. Επίσης, κρίνεται απαραίτητη η τυποποίηση των διεργασιών, οι οποίες μελετώνται από τους ερευνητές, για τη σωστή αξιολόγηση της φωτοκατάλυσης ως μέθοδο απολύμανσης.

2.6 Κινητική απολύμανσης με φωτοκατάλυση

Συνήθως εμπειρικά μοντέλα έχουν εφαρμοστεί για την ερμηνεία δεδομένων που προκύπτουν από την απολύμανση με φωτοκατάλυση λόγω της πολυπλοκότητας και της μεταβλητότητας της διεργασίας. Τα περισσότερα μοντέλα έχουν προκύψει από την ακόλουθη διαφορική σχέση όπου η συγκέντρωση του καταλύτη θεωρείται σταθερή με το χρόνο.

$$dN/dt = -k_m N^x C^n T^{m-1} \quad (2-1)$$

όπου:

dN/dt = ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών με το χρόνο

k = σταθερά ρυθμού απενεργοποίησης

N = ο αριθμός των μικροοργανισμών που εμφανίζονται σε χρόνο t

m, n, x = εμπειρικές σταθερές

Ωστόσο, σε μια προσπάθεια βαθύτερης κατανόησης της κινητικής της απολύμανσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων αναπτύχθηκε το πιο απλό μοντέλο της Chick. Σύμφωνα με αυτή την έκφραση που χρησιμοποιείται ευρέως σε μελέτες φωτο-απολύμανσης ο ρυθμός αδρανοποίησης των μικροοργανισμών ακολουθεί μια κινητική 1ης τάξης.

$$-dN/dt = k_{app} N \quad (2-2)$$

Όπου: N ο πληθυσμός του μικροοργανισμού

k_{app} η φαινόμενη σταθερά κινητικής αδρανοποίησης

και αν N_0 είναι ο αριθμός των μικροοργανισμών την χρονική στιγμή $t = 0$ τότε

$$N/(N_0) = e^{(-kt)}$$

Είναι φανερό πως η εξίσωση μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη λογαριθμική αδρανοποίηση των μικροοργανισμών, όμως το μοντέλο αυτό δεν είναι κατάλληλο για να απεικονίσει κάποια φάση υστέρησης ή κάποια φάση επιβράδυνσης. Επειδή λοιπόν, στην πραγματικότητα τα συστήματα απολύμανσης σπάνια ακολουθούν μια κινητική 1ης τάξης έχουν προταθεί πολλά άλλα μοντέλα.

Επίσης είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι απλοποιημένα μοντέλα ενώ έχουν μεγάλη αξία για το σχεδιασμό των συστημάτων, μπορούν να οδηγήσουν και σε λάθη. Σε διεργασίες διαλείποντος έργου (batch reactors) όπου οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος είναι σταθερές (όπως η συγκέντρωση του καταλύτη και η ένταση της ακτινοβολίας), οι παράμετροι αυτές ενσωματώνονται στη φαινόμενη

Kapp. Έτσι λοιπόν, η αδρανοποίηση που λαμβάνει χώρα σε τέτοιες διεργασίες υπακούει σύμφωνα με τους ερευνητές σε μία κινητική «ψευδοπρώτης» τάξης (Venieri & Mantzavinos, 2017).

2.7 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής απολύμανσης

Η αποσαφήνιση του μηχανισμού που οδηγεί στην αδρανοποίηση των βακτηρίων αποτελεί κεντρικό θέμα για πολλούς ερευνητές. Ο διάλογος είναι ακόμα ανοιχτός όσον αφορά τη διεργασία ή τις διεργασίες που καταλήγουν στη θανάτωση ενός μικροοργανισμού που εκτίθεται σε κάποια φωτοκαταλυτική επεξεργασία. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας υποδεικνύει πως η καταστροφή της κυτταρικής μεμβράνης παίζει κυρίαρχο ρόλο στη διαδικασία της αδρανοποίησης.

Γενικά, η άποψη που επικρατεί είναι πως η καταστροφική δράση της φωτοκατάλυσης οφείλεται στην παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS) που επιτίθενται στους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στην υδατική μήτρα που λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Τα κύρια οξειδωτικά είδη που προκαλούν τη καταστροφή της κυτταρικής μεμβράνης είναι οι ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet), τα ανιόντα υπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\bullet-}$), υδροϋπεροξειδικές ρίζες (HO_2^\bullet) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Αρχικά, η αλληλεπίδραση των μικροοργανισμών με τα νανοσωματίδια του καταλυτή προκαλεί οξειδωτικό στρες στην κυτταρική μεμβράνη των κυττάρων. Στη συνέχεια, η βακτηριοκτονός δράση επεκτείνεται στη μεμβράνη του κυτταροπλάσματος, μεταβάλλοντας τη διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης και προκαλώντας την έξοδο των ενδοκυτταρικών συστατικών και τελικά το θάνατο των κυττάρων (Venieri & Mantzavinos, 2017).

Στη συνέχεια θα αναλυθούν με λεπτομέρεια οι διάφορες θέσεις "επίθεσης" που στοχεύουν οι ROS κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αδρανοποίησης. Για απλότητα οι θέσεις αυτές ταξινομούνται ως εξωκυτταρικές και ενδοκυτταρικές.

Εξωκυτταρικές θέσεις επίθεσης

Όπως προαναφέρθηκε η πρώτη γραμμή επίθεσης στοχεύει στο κυτταρικό τοίχωμα και στη κυτταρική μεμβράνη. Ωστόσο, αυτές οι εξωτερικές δομές είναι πολύπλοκες με πολλαπλές στρώσεις και πιθανές θέσεις επίθεσης. Στην περίπτωση των βακτηρίων τα εξωτερικά περιβλήματα μπορούν να ταξινομηθούν τουλάχιστον σε τρία είδη: (1) στο στρώμα πεπτιδογλυκάνης (υπάρχει τόσο στα Gram-θετικά όσο και στα Gram-αρνητικά βακτήρια), (2) στο στρώμα λιποπολυσακχαριτών (στιβάδα LPS) (υπάρχει μόνο στα Gram-αρνητικά βακτήρια), (3) στη διπλοστιβάδα φωσφολιπιδίων (τα Gram-αρνητικά βακτήρια έχουν δύο διπλοστιβάδες ενώ τα Gram-θετικά βακτήρια έχουν μία) (Dalrymple, et al., 2010).

Το στρώμα πεπτιδογλυκάνης είναι πολύ πιο πυκνό στα Gram-θετικά βακτήρια καθώς αποτελείται από πολλαπλά στρώματα και αποτελεί το 90% του εξωτερικού τοιχώματος. Παρόλα αυτά και στις δύο ομάδες βακτηρίων το στρώμα αυτό είναι πορώδες και επιτρέπει την είσοδο σωματιδίων αν και το πιο πιθανό είναι πως εμποδίζει την είσοδο των οξειδωτικών ριζών (Pal, et al., 2007). Αν η αδρανοποίηση των βακτηρίων εξαρτιόταν από το πάχος του κυτταρικού τοιχώματος τα Gram-θετικά βακτήρια θα ήταν πιο ανθεκτικά και πολλές έρευνες έχουν στηριχθεί σε αυτό το επιχείρημα (Yoo, et al., 2015; Kim,

et al., 2013). Όμως η πολυπλοκότητα των εξωτερικών περιβλημάτων των κυττάρων πρέπει να ληφθεί υπόψιν συνολικά.

Μέχρι σήμερα, πολλές έρευνες δείχνουν ότι τα λιπίδια, ιδιαίτερα τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, είναι οι κύριοι στόχοι των ROS. Αυτό είναι ιδιαίτερης σημασίας για τη φωτοκαταλυτική απολύμανση, επειδή το στρώμα λιποπολυσακχαριτών και η φωσφολιπιδική διπλοστιβάδα αποτελούνται από λιπαρά οξέα.

Η στιβάδα LPS είναι πολύ σημαντική για τα Gram-αρνητικά βακτήρια γιατί συμβάλει στη διαρθρωτική τους ακεραιότητα και επηρεάζει σημαντικές λειτουργίες όπως την ανασογονικότητα. Η καταστροφή της στιβάδας LPS είναι σημαντική όχι μόνο στη γενική απενεργοποίηση, αλλά και στην εξουδετέρωση του τοξικής δράσης που μπορεί να εξακολουθεί να υφίσταται ακόμα και μετά από την αδρανοποίηση του μικροοργανισμού (Dalrymple, et al., 2010).

Ακόμα, η δράση των οξειδωτικών μέσων είναι πολύ αποτελεσματική προς τις φωσφολιπιδικές μεμβράνες. Επειδή η δομές αυτές συντίθενται κυρίως από μια διάταξη επαναλαμβανόμενων λιπιδίων, η δράση μιας ελεύθερης ρίζας μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία μιας αλυσιδωτής αντίδρασης με αποτέλεσμα η καταστροφή του κυττάρου να επεκταθεί σε σημεία πολύ μακρινά από εκείνα που αρχικά έλαβαν χώρα οι οξειδωτικές αντιδράσεις. Αυτό συμβαίνει επειδή η αντίδραση ενός ακόρεστου λιπαρού οξέος με μια ελεύθερη ρίζα παρουσία οξυγόνου οδηγεί στο σχηματισμό μιας ρίζας υπεροξειδίου, η οποία με τη σειρά της αντιδρά με άλλα κοντινά μόρια λιπιδίων για να δημιουργήσει επιπλέον ρίζες λιπαρών οξέων. Η διαδικασία συνεχίζεται καθώς οι πρόσφατα σχηματιζόμενες ρίζες αντιδρούν με άλλα ακόρεστα λιπίδια. Το φαινόμενο αυτό καλείται "λιπιδιακή υπεροξειδωση" και αναδεικνύει την διαρκή και μη ελεγχόμενη δράση των ελευθέρων ριζών (Maness, et al., 1999). Καταληκτικά, επηρεάζει τη διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης οδηγώντας στη διαρροή του κυτταροπλάσματος και τις λειτουργίες της μεμβράνης (Kim, et al., 2013).

Ενδοκυτταρικές θέσεις επίθεσης

Το σύνθετο μίγμα ουσιών και δομών στο κύτταρο ονομάζεται συλλογικά το κυτταρόπλασμα. Στο κυτταρόπλασμα υπάρχουν DNA, RNA και ριβοσώματα μαζί με άλλα διαλυμένα ή αιωρούμενα υλικά. Όλες αυτές οι ουσίες είναι σημαντικές για την καλή λειτουργία του μικροοργανισμού. Φυσικά, το κυτταρόπλασμα προστατεύεται από την κυτταρική μεμβράνη, η οποία είναι αδιαπέραστη στα περισσότερα μόρια και ιόντα. Μόνο νερό και μερικά άλλα μικρά μόρια όπως το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα διαχέονται ελεύθερα μέσα από τη μεμβράνη. Όλες οι άλλες ουσίες εισέρχονται μέσω ενεργού μεταφοράς ή διαχέονται μέσω διαμεμβρανικών πρωτεϊνών, οι οποίες επιτρέπουν τη μεταφορά ανάλογα με τις ανάγκες του κυττάρου.

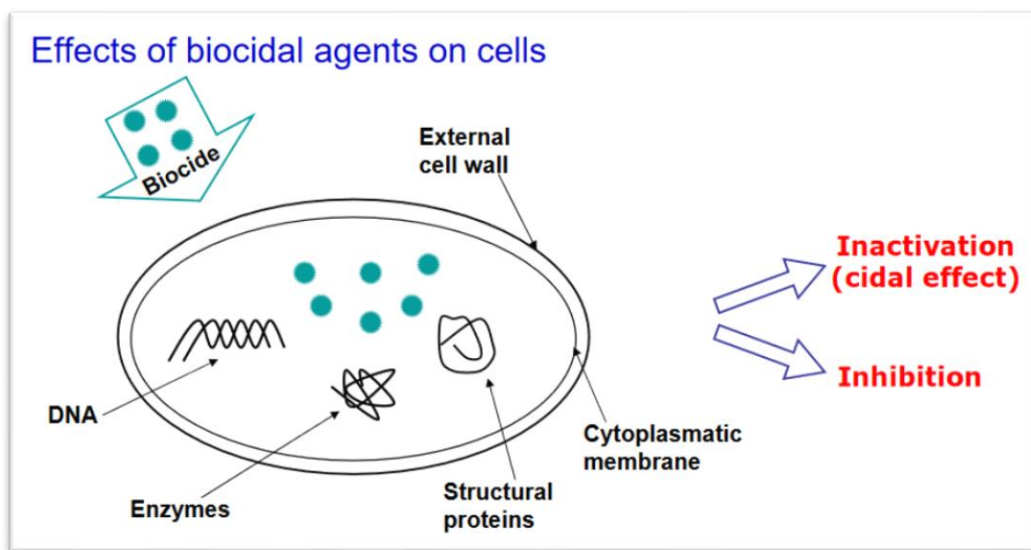
Τα ενδοκυτταρικά συστατικά όπως γίνεται κατανοητό είναι πολύ πιο δύσκολος στόχος για τα οξειδωτικά μέσα που παράγονται στην επιφάνεια του καταλύτη καθώς έχουν μικρούς χρόνους ημιζωής και θα συναντήσουν πολλές ουσίες που θα μπορούσαν να αντιδράσουν πριν έρθουν σε επαφή με το εσωτερικό του κυττάρου. Αυτό σημαίνει πως τα εσωτερικά οργάνδια μπορούν να υποστούν οξειδωτικό στρες είτε μετά από έντονη καταστροφή της κυτταρικής μεμβράνης ή τη λύση του

κυττάρου, είτε από τη δημιουργία άλλων οξειδωτικών που παράγονται όπως ρίζες λιπαρών οξέων ή ρίζες υπεροξειδίου όπως προαναφέρθηκε (Dalrymple, et al., 2010).

Πιο αναλυτικά, μεταξύ των πιο ζωτικών ουσιών στο κυτταρόπλασμα είναι τα ένζυμα καθώς καταλύουν μια ευρεία ποικιλία χημικών αντιδράσεων στο κύτταρο. Οι πρώτες έρευνες που ανέλυσαν την απολυμαντική δράση της φωτοκατάλυσης πρότειναν πως ο θάνατος των κυττάρων επιτυγχάνεται με την οξείδωση του συνενζύμου A, μια αντίδραση που αναστέλλει τη διαδικασία της αναπνοής (Matsunaga & Namba, 1984).

Επίσης, έχει δειχθεί ότι το DNA είναι πολύ ευαίσθητο στη δράση των ROS που παράγονται κατά τη φωτοκατάλυση με TiO_2 (Yang & Wang, 2008; Wong, et al., 2006). Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως το DNA μεταβάλλεται και από την απορρόφηση της UVA ακτινοβολίας. Η μεταβολή αυτή μπορεί να παρεμποδίσει τη λειτουργία των ενζύμων πολυμεράσες, που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην αντιγραφή και μεταγραφή του μορίου (Sinha & Häder, 2002). Έντονες μεταβολές στη δομή του DNA μπορούν να προκαλέσουν κυτταρικό θάνατο.

Κλείνοντας, δεν πρέπει να παραληφθεί πως η λειτουργία των οξειδωτικών μέσων μπορεί να παρεμποδιστεί από ένζυμα "παγίδες". Τέτοιο παράδειγμα είναι η καταλάση, η οποία ενεργοποιείται υπό συνθήκες οξειδωτικού στρες UVA-φωτοκατάλυσης και επιδιορθώνει τις οξειδωτικές βλάβες (Malato, et al., 2009). Ακόμα, οι μικροοργανισμοί έχουν την δυνατότητα να επανενεργοποιηθούν μετά το πέρας της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με μηχανισμούς που αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο.



Εικόνα 2-3: Μηχανισμοί φωτοκαταλυτικής απολύμανσης (Bitton:, 2005)

2.8 Επανενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών.

Παρά τις καταστροφές που επιφέρει το οξειδωτικό στρες σε διαφορετικά σημεία της δομής των κυττάρων, οι μικροοργανισμοί έχουν πληθώρα μηχανισμών επιδιόρθωσης. Ο βαθμός επιδιόρθωσης εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το είδος του μικροοργανισμού και από το μέγεθος της βλάβης που έχει υποστεί. Δύο είναι οι βασικοί μηχανισμοί επανενεργοποίησης μετά από αδρανοποίηση με φωτοκατάλυση, η φωτοενεργοποίηση (photoreactivation) και η σκιερή αποκατάσταση (dark repair). Η φωτοενεργοποίηση είναι μια ενζυμική αντίδραση όπου η φωτεινή ενέργεια (300-500 nm) χρησιμοποιείται για να διαχωρίσουν τα διμερή πυριμιδινών και άλλες προβληματικές περιοχές του DNA που προκύπτουν από την ακτινοβόληση (Sichel, et al., 2007). Η σκιερή αποκατάσταση επιδιορθώνει το DNA με την διακοπή της ακτινοβόλησης. Είναι επίσης μια ενζυμική αντίδραση που περιλαμβάνει την εκτομή των διμερών και ανασυνδυασμό των προβληματικών περιοχών του DNA (Sanz, et al., 2007).

Με τους παραπάνω τρόπους, οι μικροοργανισμοί δύνανται να πολλαπλασιαστούν μετά το πέρας μιας φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας και να φτάσουν σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί το σημαντικότερο μειονέκτημα των φωτοκαταλυτικών διεργασιών δεδομένου ότι δεν έχουν υπολειμματική δράση. Ωστόσο, η υπολειμματική δράση της φωτοκατάλυσης είναι ακόμη ένα αμφιλεγόμενο ζήτημα σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Venieri & Mantzavinos, 2017). Τα βακτήρια έχουν την ικανότητα να επαναπτυχθούν ή να αδρανοποιηθούν μόνιμα ανάλογα το είδος τους και τις πειραματικές συνθήκες της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (Xiong & Hu, 2013; Gill & McLoughlin, 2007).

Συνεπώς, για να αποφευχθεί η ενεργοποίηση των μικροοργανισμών είναι απαραίτητη η σωστή ρύθμιση των λειτουργικών παραμέτρων. Οι Rincon et Pulgarin έδειξαν τη καθοριστική σημασία του χρόνου ακτινοβόλησης χωρίς παροδικές διακοπές στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας (Rincon & Pulgarin, 2004).

Η πιθανότητα επανάπτυξης των μικροοργανισμών αποτελεί κρίσιμο σημείο στην αξιολόγηση μιας απολυμαντικής μεθόδου. Για τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας απαιτείται η τυποποίηση μεθόδων που προσφέρουν μόνιμη αδρανοποίηση των παθογόνων.

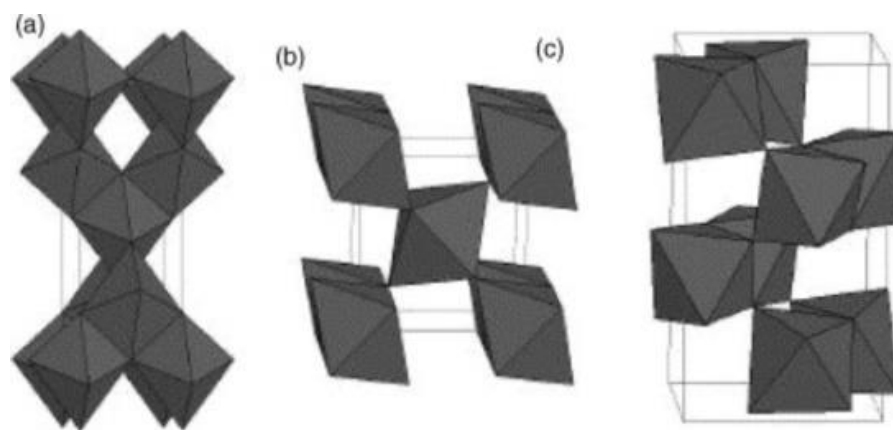
3 ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

3.1 Εισαγωγή

Η πρώτη σημαντική εφαρμογή του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) σημειώθηκε το 1972 όταν οι Fujishima και Honda δημοσίευσαν την επίδρασή του στη φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού (με χρήση ανόδου TiO_2 και αντιηλεκτρόδιου Pt). Η φωτοκατάλυση με TiO_2 χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για την αποκατάσταση περιβαλλοντικών ρύπων το 1977, όταν οι Frank και Bard ανέφεραν την απομάκρυνση του CN^- σε νερό. Επίσης, καθοριστικό ρόλο έπαιξε η μελέτη των Matsunaga et al. το 1985 που ανέφεραν την αδρανοποίηση τριών ειδών μικροβιακών κυττάρων (*Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* και *Escherichia coli*) με μια φωτοηλεκτροχημική διαδικασία παρουσία Pt / TiO_2 . Από τότε υπήρξε μια δραματική αύξηση της έρευνας σε αυτόν τον τομέα, η οποία πιο πρόσφατα εστιάζει στην αξιοποίηση της "ελεύθερης" ηλιακής ενέργειας σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες με TiO_2 για την απολύμανση και απορρύπανση του νερού και του αέρα. Μια άλλη πολύ σημαντική καινοτομία είναι οι αυτοκαθαριζόμενες TiO_2 επιφάνειες που δημιουργήθηκαν από τους Wang et al. το 1997 (Hashimoto, et al., 2005).

3.2 Δομή και χαρακτηριστικά της τιτάνιας

Το TiO_2 ανήκει στην οικογένεια των μεταλλικών οξειδίων. Κύριο χαρακτηριστικό του είναι ότι απαντάται ως τρία διαφορετικά πολύμορφα την ανατάση (anatase), το ρουτίλιο (rutile) και τον μπρουκίτη (brookite), με το ρουτίλιο να αποτελεί την κύρια και πιο σταθερή μορφή του. Οι δύο πρώτες μορφές του TiO_2 ανήκουν στο τετραγωνικό κρυσταλλογραφικό σύστημα, ενώ ο μπρουκίτης στο ορθορομβικό (Pelaez, et al., 2012).



Εικόνα 3-1: Κρυσταλλικές δομές του TiO_2 υπό τη μορφή a) ανατάση, b) ρουτίλιου και c) μπρουκίτη (O.Carp, 2004).

Επίσης και στις τρεις αυτές μορφές τα άτομα του τιτανίου (Ti^{4+}) συνδέονται με έξι άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας οκταεδρικές ομάδες (TiO_6^{4-}), οι οποίες όμως συνδέονται με διαφορετικό τρόπο. Η ανατάση μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι κτισμένη από οκταεδρικές ομάδες που συνδέονται από τις κορυφές, το ρουτίλιο αντίστοιχα από τις ακμές ενώ στον μπρουκίτη συνδέονται και οι κορυφές και οι

ακμές. Αυτές οι διαφορές στις δομές πλέγματος προκαλούν διαφορετικές πυκνότητες μάζας και ηλεκτρονικές δομές μεταξύ των αλλοτροπικών μορφών και κατά συνέπεια και διαφορετική δραστηριότητα. (Carp, et al., 2004)

Οι τρεις αυτές μορφές μπορούν να παρασκευαστούν εργαστηριακά, ωστόσο, η μορφή του μπρουκίτη σπάνια έχει χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτης. Η μορφή της ανατάσης μπορεί να δημιουργηθεί εύκολα σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από 400 °C), ενώ το ρουτίλιο συντίθεται κυρίως σε μεσαίες θερμοκρασίες (από 400 μέχρι 600 °C) (Hernández-Alonso, et al., 2009).

Σύμφωνα με πειραματικές και θεωρητικές μελέτες το ρουτίλιο είναι η πιο σταθερή μορφή του TiO_2 ενώ η ανατάση έχει μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα και κατά συνέπεια θεωρείται πως ο συνδυασμός των δύο φάσεων εμφανίζει τη μεγαλύτερη αποδοτικότητα σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Ο εμπορικός καταλύτης Degussa P25, ο οποίος αποτελείται από μια άμορφη φάση και ένα μίγμα ανατάσης-ρουτίλιου (80/20%) είναι πιο δραστήσιος από την καθαρή ανατάση (Luo, et al., 2015).

Το TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου με φορτία +3 και +4. Το ενεργειακό του χάσμα είναι 3.2 eV για την ανατάση, 3.0 eV για το ρουτίλιο, και ~ 3.2 eV για τον μπρουκίτη (Hernández-Alonso, et al., 2009).

3.3 Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα του TiO_2

Το TiO_2 συγκεντρώνει πληθώρα θετικών ιδιοτήτων και για αυτό είναι ο πιο διαδεδομένος καταλύτης. Αρχικά, από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά που τον καθιστούν καλό καταλύτη είναι ότι εμφανίζει ισχυρές οξειδωτικές ικανότητες και παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στη φωτοδιάβρωση. Αυτό συμβαίνει καθώς θερμοδυναμικά ευνοείται η οξείδωση του νερού αντί του σχηματισμού μοριακού οξυγόνου από τα ανιόντα οξυγόνου του οξειδίου (Hernández-Alonso, et al., 2009). Επιπλέον, είναι μη τοξικό, ανθεκτικό, χημικά σταθερό και χημικά και βιολογικά αδρανές (Ansari, et al., 2016).

Επίσης, παρά τη μεγάλη κατανάλωση της τιτάνιας από τη βιομηχανία λόγω των πολλών εφαρμογών που βρίσκει σήμερα, δεν προβλέπεται να υπάρξει σύντομα έλλειψη αυτού του υλικού γιατί το τιτάνιο είναι το 7ο πιο άφθονο στοιχείο και αποτελεί το 0.67% του βάρους του φλοιού της γης. Κατά συνέπεια, σημαντικό πλεονέκτημα της τιτάνιας είναι και το χαμηλό κόστος (Hernández-Alonso, et al., 2009).

Από την άλλη πλευρά, το TiO_2 έχει μεγάλο ενεργειακό χάσμα το οποίο υποδηλώνει ότι ενεργοποιείται από την υπεριώδη ακτινοβολία (≤ 387 nm for anatase). Λόγω αυτής της ιδιότητας, ο ημιαγωγός αυτός μπορεί να αξιοποιήσει μόνο το 4% της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στη γη και άρα δε γίνεται να χρησιμοποιηθεί στις πιο φθηνές τεχνολογίες που αξιοποιούν ως πηγή ενέργειας το ηλιακό φως. Επίσης, ο γρήγορος ανασυνδυασμός μεταξύ οπών και ηλεκτρονίων αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο μειονέκτημα στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες με TiO_2 (Daghrir, et al., 2013).

Λόγω της πληθώρας των πλεονεκτημάτων που εμφανίζει το TiO_2 έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να τροποποιηθούν οι χημικές και οι μορφολογικές του ιδιότητες έτσι ώστε να μπορεί να αξιοποιεί μεγαλύτερο ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας.

3.4 Μέθοδοι τροποποίησης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2

Με σκοπό την επέκταση της φασματικής απόκρισης του TiO_2 στην ορατή περιοχή και για να ενισχύσει η φωτοκαταλυτική του δράση, πολλές στρατηγικές έχουν αναπτυχθεί. Οι μέθοδοι αυτές αναλύονται παρακάτω:

- Ενίσχυση με αμέταλλα
- Ενίσχυση με μέταλλα
- Ευαισθητοποίηση με χρωστικές
- Σύζευξη του TiO_2 με ημιαγωγούς μικρότερου ενεργειακού χάσματος

Αξίζει να αναφερθεί πως στόχος αυτών των τροποποιήσεων είναι και η μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων που επηρεάζουν σημαντικά τη φωτοκαταλυτική απόδοση όπως έχει προαναφερθεί.

3.4.1 Ενίσχυση με αμέταλλα

3.4.2 Ενίσχυση με άζωτο

Η ενίσχυση του TiO_2 με αμέταλλα φαίνεται να είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνική για την βελτίωση της απόκρισης του ημιαγωγού στο φάσμα του ορατού, με το άζωτο να αποτελεί το επίκεντρο πολλών ερευνών.

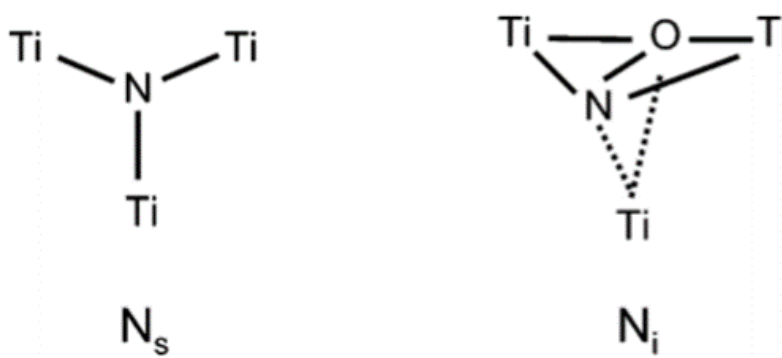
Το άζωτο μπορεί εύκολα να εισαχθεί στη δομή του TiO_2 , λόγω του συγκρίσιμου ατομικού μεγέθους του με το οξυγόνο, τη μικρή ενέργεια ιονισμού και την υψηλή σταθερότητα που εμφανίζει. Για την αποτελεσματική ενσωμάτωση του αζώτου είτε στο κύριο σώμα είτε στην επιφάνεια του TiO_2 έχουν προταθεί πολλές μέθοδοι παρασκευής. Ωστόσο, η πιο ευέλικτη τεχνική για τη σύνθεση νανοσωματιδίων N- TiO_2 είναι η μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel), η οποία απαιτεί σχετικά απλό εξοπλισμό και επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο της νανοδομής, τη μορφολογία και το πορώδες του υλικού. Η σύνθεση των καταλυτών περιλαμβάνει διάφορα στάδια. Ωστόσο, είναι κοινός τόπος μεταξύ των ερευνών ότι η υδρόλυση των πρόδρομων ενώσεων πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου, το ίζημα κατόπιν ξηραίνεται για την απομάκρυνση των διαλυτών, κονιοποιείται και πυρώνεται σε θερμοκρασίες από 200 έως 600 °C (Pelaez, et al., 2012).

Στις αρχές του 2001 οι Asahi et al. έδειξαν πρώτοι πως η ενίσχυση του TiO_2 με άζωτο προκαλεί μείωση του ενεργειακού χάσματος και ενισχυμένη δραστηριότητα του υλικού υπό το ορατό φως (Asahi, et al., 2001). Από τους τελευταίους έχει προταθεί πως η εισαγωγή του N συμβάλλει στη μείωση του

ενεργειακού χάσματος του TiO_2 , λόγω της ανάμιξης των $\text{N}2p$ και $\text{O}2p$ τροχιακών. Όμως, όπως συμπέραναν αργότερα οι Kuznetsov et al., κάτι τέτοιο δεν είναι εφικτό και πως η καλύτερη απορρόφηση του ορατού φωτός από τα N-TiO_2 υλικά θα πρέπει να αποδοθεί στο σχηματισμό ενεργειακών καταστάσεων που βρίσκονται σε ενδιάμεσες θέσεις στο ενεργειακό χάσμα (midgap states). Αυτή η διατύπωση επιβεβαιώθηκε από την Di Valentin μέσω πειραμάτων και θεωρητικών υπολογισμών (*Density functional theory (DFT)*) (Di Valentin, et al., 2007). Σήμερα η άποψη που επικρατεί είναι πως τα N-TiO_2 υλικά εμφανίζουν αυξημένη απόκριση στο ορατό, λόγω της δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου που λειτουργούν ως κέντρα απορρόφησης της ορατής ακτινοβολίας και των εντοπισμένων καταστάσεων κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας που δημιουργούνται κατά την ενσωμάτωση του αζώτου (Fang, et al., 2017).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις σχετικά με το ποια είναι η θέση και η φύση του αζώτου αφού ενσωματωθεί στο πλέγμα της τιτάνιας και ποια έχει τη καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση. Έχει διατυπωθεί η άποψη πως άτομα αζώτου θα αντικαταστήσουν άτομα οξυγόνου (substitutional) ή θα καταβάλουν κάποιες ενδιάμεσες θέσεις (interstitial) στο πλέγμα του TiO_2 . Στην πρώτη περίπτωση, τα άτομα του αζώτου είναι συνδεδεμένα με τρία άτομα Ti έχοντας αντικαταστήσει ένα άτομο O στο πλέγμα του TiO_2 , ενώ στη δεύτερη περίπτωση, τα άτομα του αζώτου είναι συνδεδεμένα με ένα ή περισσότερα πλεγματικά ιόντα O με αποτέλεσμα τη δημιουργία πλεγματικών ατελειών τύπου NO_x .

Παρ' όλες όμως τις ερευνητικές προσπάθειες, δεν έχει διευκρινιστεί ακόμα η χημική φύση και η ακριβής θέση του ενισχυτή στο στερεό καθώς και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του N-TiO_2 (Πεταλά, 2013).



Εικόνα 3-2: Θέσεις του ενισχυτή στο πλέγμα του TiO_2 (a) substitutional, (b) interstitial. (Livraghi, et al., 2006)

Στο πλαίσιο της απολύμανσης με φωτοκατάλυση το άζωτο (N) αποτελεί το πλέον ελπιδοφόρο πρόσθετο. N-TiO_2 φωτοκαταλύτες έχουν δείξει υψηλή απολυμαντική δράση στην αδρανοποίηση πολλών παθογόνων όπως *E. coli*, *Bacillus amyloliquifaciens* και *P. aeruginosa* με ακτινοβολία υπό ηλιακή ακτινοβολία (Rizzo, et al., 2014; Soni, 2013; Mamane, et al., 2014).

3.4.3 Ενίσχυση με άλλα αμέταλλα

Οι προσμίξεις του TiO_2 με άνθρακα (C), φωσφόρο (P), και θείο (S) έχουν επίσης δείξει ενθαρρυντικά αποτελέσματα για την απόκριση στην ορατή ακτινοβολία καθώς μειώνουν αποτελεσματικά το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 . Η αλλαγή του πλέγματος και η παρουσία παγίδων εντός των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους από τις ηλεκτρονικές διαταραχές, δημιουργούν ένα χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα. Αυτό, όχι μόνο επιτρέπει την απορρόφηση στο ορατό φως, αλλά και τη δημιουργία ενδιάμεσων καταστάσεων εντός των ζωνών του TiO_2 κάτι που αυξάνει τη διάρκεια ζωής των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου.

3.4.4 Ενίσχυση με μέταλλα

Τα ευγενή μέταλλα (Ru, Rh, Pd, Ag, Pt και Au) χρησιμοποιούνται συχνά με ημιαγωγούς ως ενισχυτές, καθώς το επίπεδο Fermi των μετάλλων εντοπίζονται σε επίπεδο ενέργειας κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Επομένως, τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να παγιδευτούν από τα ευγενή μέταλλα που βρίσκονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, διευκολύνοντας την ηλεκτρονική ροή και προλαμβάνοντας τον ανασυνδυασμό των φορτίων (Malato, et al., 2009).

Μια συχνή στρατηγική για την απολύμανση νερού με φωτοκατάλυση είναι η μεταβολή της επιφάνειας TiO_2 με άργυρο (Ag). Ο άργυρος έχει πολλά πλεονεκτήματα όχι μόνο επειδή δρα ως παγίδα e^- και επειδή εμφανίζει υψηλή αντιμικροβιακή δράση αλλά και λόγω της επίδρασης του συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (Surface Plasmon Resonance, SPR). Ο SPR επάγει τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 υπό την ακτινοβολία του ορατού φωτός και η επίδραση του έχει αναφερθεί και με τη χρήση άλλων μετάλλων όπως ο λευκόχρυσος, το παλλάδιο και ο χρυσός (Chong, et al., 2010).

Ωστόσο, η χρήση μετάλλων εμφανίζει και περιορισμούς. Η φωτοκαταλυτική δράση εξαρτάται από τη φύση και την ποσότητα του ενισχυτή. Μέταλλα μετάπτωσης μπορούν να δρουν και ως θέσεις ανασυνδυασμού για τους φωτοδιεγερμένους φορείς φορτίου και έτσι να μειώσουν την απόδοση. Επίσης, μπορεί να προκληθεί φωτοδιάβρωση με αποτέλεσμα την ταχεία αλλοίωση του καταλύτη (Daghrir, et al., 2013; Venieri, et al., 2014). Τέλος, είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη η βέλτιστη φόρτιση του μετάλλου, καθώς η υπερβολική εναπόθεση μεταλλικών σωματιδίων στην επιφάνεια του TiO_2 μπορεί να μειώσει την απορρόφηση φωτονίων, επηρεάζοντας αρνητικά την αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης (Malato, et al., 2009).

4 ΣΚΟΠΟΣ

Σε μια προσπάθεια παραγωγής νερού υψηλής ποιότητας είναι απαραίτητη η ανεύρεση και η εφαρμογή καινοτόμων μεθόδων απολύμανσης, οι οποίες δεν παράγουν παραπροϊόντα, είναι βιώσιμες, έχουν χαμηλό κόστος, διασφαλίζουν τη δημόσια υγεία και έχουν μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Σε αυτό το πλαίσιο, η συγκεκριμένη εργασία πραγματεύεται μία φωτοκαταλυτική μέθοδο απολύμανσης με χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας.

Με αυτόν τον σκοπό, στην παρούσα μελέτη επιχειρείται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός φωτοκαταλυτών ενισχυμένων με άζωτο και η αξιολόγηση αυτών των υλικών ως προς την αδρανοποίηση ανθεκτικών και ευαίσθητων βακτηρίων υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία.

Πιο αναλυτικά, έγινε προσπάθεια να παρασκευαστούν N-TiO₂ φωτοκαταλύτες με διαφορετικές πρόδρομες ουσίες, N-TiO₂ φωτοκαταλύτες με διαφορετική συγκέντρωση πρόδρομης ουσίας και ένας μη ενισχυμένος φωτοκαταλύτης TiO₂. Στη συνέχεια, για την ανίχνευση των θετικών ιδιοτήτων που μπορεί να προσφέρει η ενίσχυση με άζωτο πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός και η σύγκριση των φωτοκαταλυτών, τόσο μεταξύ τους όσο και με τον εμπορικό καταλύτη TiO₂-P25. Για τον επαρκή χαρακτηρισμό των φωτοκαταλυτών θεωρήθηκε σημαντική η διερεύνηση των δομικών χαρακτηριστικών, των χαρακτηριστικών υφής αλλά και των οπτικών ιδιοτήτων.

Για την επαρκή αξιολόγηση της ηλιακής N-TiO₂ φωτοκατάλυσης ως μέθοδο απολύμανσης, κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστεί η αδρανοποίηση ανθεκτικών βακτηρίων όπως η *P. aeruginosa* και ο *B. cereus* αλλά και ενός γνωστού δείκτη κοπρανώδους μόλυνσης της *E. coli*. Συνεπώς, όλοι οι φωτοκαταλύτες εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα τους να αδρανοποιούν και τους τρεις επιλεγμένους βιοδείκτες σε υδατικά διαλύματα υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία.

Ακόμη, για να γίνουν καλύτερα κατανοητές οι δυνατότητες αλλά και τα όρια της χρήσης των N-TiO₂ καταλυτών στη απολύμανση με ηλιακή φωτοκατάλυση επιχειρήθηκε η διερεύνηση κάποιων λειτουργικών παραμέτρων και οι επιπτώσεις που έχουν στην απόδοση της διεργασίας.

5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός καταλυτών

5.1.1 Σύνθεση καταλυτών

Η μέθοδος που επιλέχθηκε (Nakamura, et al., 2004) για τη παρασκευή των καταλυτών TiO_2 βασίζεται στη τεχνική λύματος-πηκτώματος (sol-gel). Ως πρόδρομη ένωση για το TiO_2 χρησιμοποιήθηκε το ισοπροποξείδιο του τιτανίου (Titanium (IV) isopropoxide 97%, Sigma-Aldrich). Παρασκευάστηκαν τρεις καταλύτες ενισχυμένοι με άζωτο, χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις αζώτου, την αμμωνία (NH_3), την τριαιθυλαμίνη (TEA) και την ουρία (Urea), και ένα μη ενισχυμένο δείγμα TiO_2 για σύγκριση.

Για τη σύνθεση του μη ενισχυμένου δείγματος TiO_2 ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Υπερκάθαρο νερό όγκου 100 mL προστέθηκε με πολύ αργό ρυθμό (dropwise) σε 25 mL TIP υπό σταθερή ανάδευση και σε σταθερή θερμοκρασία 0 °C. Το παραγόμενο κολλοειδές μίγμα στη συνέχεια διηθήθηκε και το στερεό που κατακρατήθηκε πλύθηκε τρεις φορές με υπερκάθαρο νερό. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η ξήρανση του στερεού στους 110 °C για 12 h και η πύρωση του στους 400 °C για 3 h. Τέλος, ο καταλύτης κονιοποιήθηκε και αποθηκεύτηκε.

5.1.1.1 Σύνθεση καταλυτών ενισχυμένων με άζωτο

Για τη σύνθεση των ενισχυμένων με άζωτο φωτοκαταλυτών η μέθοδος είναι ίδια με τη διαφορά ότι το υπερκάθαρο νερό αντικαταστάθηκε με τα παρακάτω υδατικά διαλύματα:

- 25% κ.ο. NH_3 (Ammonium hydroxide solution 25% NH_3 in H_2O (Sigma-Aldrich).
- 25% κ.ο. τριαιθυλαμίνη (Triethylamine $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich).
- 25% κ.ο. ουρία (Urea, Riedel-de Haën)

Οι παραγόμενοι φωτοκαταλύτες καταγράφηκαν ως:

- N- TiO_2 (NH_3)
- N- TiO_2 (TEA)
- N- TiO_2 (UREA)

Στην περίπτωση του φωτοκαταλύτη με πρόδρομη ένωση την τριαιθυλαμίνη παρασκευάστηκαν δύο ακόμη δείγματα με μεγαλύτερη συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης (50 και 89% κ.ο.).

5.1.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών

5.1.2.1 Μέτρηση της ολικής (ειδικής) επιφάνειας (BET)

Για τη μέτρηση της ολικής (ειδικής) επιφάνειας των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος (B.E.T.) (Brunauer-Emmett- Teller) η οποία βασίζεται στη φυσική ρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία μετريέται, η ποσότητα N₂ που προσροφήθηκε σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (N₂) (77K) με τη χρήση της συσκευής Quantachrome Nova 1200 η οποία ήταν συνδεδεμένη απευθείας σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Ακολουθήθηκε η παρακάτω πειραματική διαδικασία. Αρχικά υπολογίζεται το βάρος του δείγματος (περίπου 150 mg), το βάρος του σωλήνα που θα φέρει το δείγμα και το συνολικό βάρος (δείγματος και σωλήνα). Στη συνέχεια ο σωλήνας τοποθετείται στον θάλαμο κενού και καλύπτεται από τον ειδικό θερμικό μανδύα.. Στο σημείο αυτό αρχίζει η απαέρωση υπό κενό (degassing) στους 300 °C για περίπου 12 h. Κατά τη διαδικασία αυτή, λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση της υγρασίας και άλλων ουσιών που έχουν τυχόν προσροφηθεί στην επιφάνεια του στερεού, εξασφαλίζοντας έτσι τον ακριβή υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας. Στο τέλος της απαέρωσης ο σωλήνας με το δείγμα ξαναζυγίζεται.

Για τη μέτρηση της φυσικής ρόφησης ο σωλήνας με το δείγμα και άλλος ένας ίδιος σωλήνας χωρίς δείγμα συνδέονται στις ειδικές θύρες του θαλάμου της φυσικής ρόφησης του αζώτου. Τα δύο γυάλινα δοχεία τοποθετούνται στο λουτρό υγρού αζώτου και αφού δοθούν οι απαραίτητες παράμετροι στον H/Y ξεκινάει η διαδικασία της ρόφησης. Το αέριο άζωτο εισέρχεται στα δοχεία με σταθερή ροή και η διαφορά πίεσης που δημιουργείται μεταξύ των δύο δοχείων οφείλεται στη ρόφηση αζώτου από το δείγμα.

Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται για τις διάφορες τιμές των πιέσεων ισορροπίας, P, του N₂, οι αντίστοιχες τιμές των όγκων, V, του ροφημένου N₂. Τα αποτελέσματα αυτά αντικαθίστανται στην εξίσωση B.E.T Εξ.(5-1):

$$\frac{P}{V * (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{(C - 1) * P}{V_m * C * P_0} \quad (5-1)$$

όπου:

P: η πίεση ισορροπίας του N₂

P₀: η πίεση κορεσμού του N₂ στη θερμοκρασία του πειράματος

V: ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P

V_m: ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη και

Q: σταθερά που εξαρτάται από τις θερμότητες ρόφησης Q₁ και Q₂ του αερίου (C= exp(Q₁- Q₂)/RT)

Όταν η εξίσωση B.E.T. ικανοποιείται, το διάγραμμα του P/(V * (P₀-P)) συναρτήσει του P₀/P παρέχει μια ευθεία με κλίση A =(C-1)/ V_m *C και αποτέμνουσα B= 1/V_m * C.

Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις μπορεί να υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος V_m (Εξ.(5-2)) :

$$V_m = \frac{1}{A + B} (cm^3/g) \quad (5-2)$$

Και όπως φαίνεται στη παρακάτω εξίσωση (Εξ. (5-3)) υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του υλικού από τη σχέση:

$$S_g = 4,36 * 10^4 * V_m (cm^2/g) \quad (5-3)$$

5.1.2.2 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD) βασίζεται στο γεγονός ότι τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X.

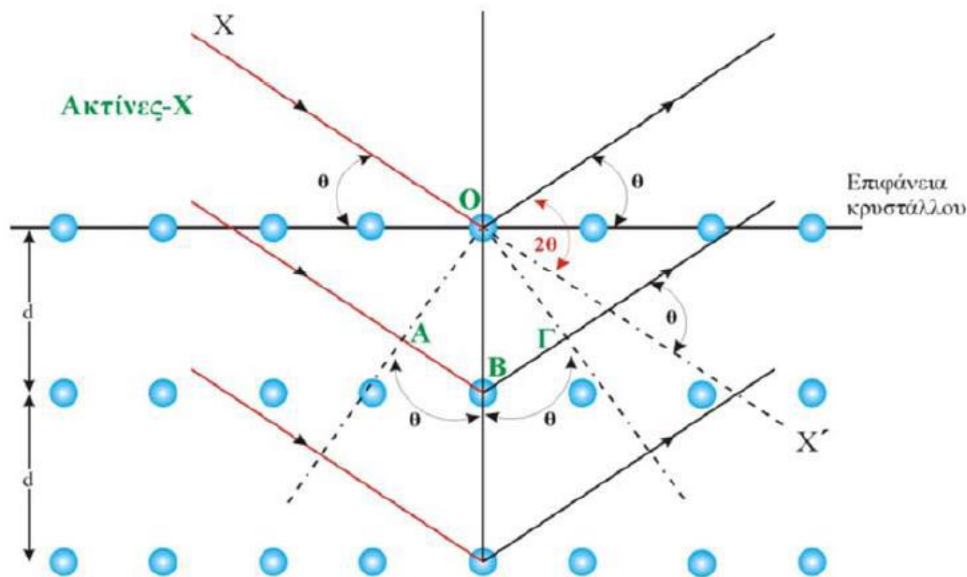
Στο Σχήμα 5-1, η δέσμη των ακτίνων X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια και σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο επιφανειακό στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται η διαδικασία, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής. Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από το W.L. Bragg:

$$\begin{aligned} A * P + P * C &= n * \lambda \\ A * P &= P * C = d * \eta \mu \theta \\ n * \lambda &= 2 * d * \eta \mu \theta \end{aligned} \quad (5-4)$$

Όπου: n : ένας ακέραιος που καθορίζει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας, λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X, d : η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση και θ : η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο αντανakλαστικό κρυσταλλικό επίπεδο (γωνία Bragg).

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των φάσεων και του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας των καταλυτών καθώς επίσης και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους.

Τα φάσματα XRD ελήφθησαν με χρήση περιθλασίμετρου D8 Advance (BrukerAXS) εξοπλισμένου με λάμπα Cu (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία $K\alpha$ του Cu, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Παρακάτω παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την λήψη των φασμάτων XRD.



Εικόνα 5-1: Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο

Το δείγμα σε μορφή σκόνης τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα από χαλαζία και πιέζεται με γυάλινη πλάκα για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας. Ακολουθώντας ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται με κατάλληλο προσανατολισμό στην υποδοχή ενός ειδικού θαλάμου που κλείνει ερμητικά. Με τη χρήση υπολογιστή ρυθμίζεται η επιθυμητή περιοχή των γωνιών σάρωσης (2θ) 20- 80°, καθώς και η ταχύτητα σάρωσης (scan rate) 0.005 %/s και μέγεθος βήματος (step size) 0.015°. Μια θυρίδα μέσα στο θάλαμο επιτρέπει την πρόσπτωση της ευθυγραμμισμένης ακτινοβολίας στο δείγμα. Το δείγμα περιστρέφεται με τη βοήθεια γωνιομέτρου δημιουργώντας κάθε φορά διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα διάφραγμα διάχυσης, από τη δευτερεύοντα διάταξη ευθυγράμμισης, και καταλήγει σε έναν ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται με κατάλληλο λογισμικό και δίνουν το φάσμα του υπό εξέταση δείγματος. Η δομή της κρυσταλλικής ένωσης μπορεί να προσδιοριστεί μετά από σύγκριση με δεδομένα που παρέχονται από τη βιβλιογραφία.

Για την εύρεση της περιεκτικότητας, x_A , σε ανατάση (%) στα δείγματα TiO_2 χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω Εξισώσεις (5-5) και (5-6) :

Στη περίπτωση που εμφανίζονται οι φάσεις του ανατάση και του ρουτιλίου:

$$X_A = \frac{1}{1 + 1,26 * \frac{I_R}{I_A}} * 100 \quad (5-5)$$

Όπου: I_A και I_R οι εντάσεις των πιο ισχυρών κορυφών της μορφής του ανατάση (101) και της μορφής του ρουτιλίου (110), αντίστοιχα.

Στη περίπτωση που εμφανίζονται οι φάσεις του ανατάση και του μπρουκίτη:

$$X_A = \frac{0.886 * I_A}{0.886 * I_A + 2.721 * I_B} \quad (5-6)$$

Όπου: I_A και I_B οι εντάσεις των πιο ισχυρών κορυφών της μορφής του ανατάση (101) και της μορφής του μπρουκίτη (121), αντίστοιχα.

Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των ημιαγωγών υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης Scherrer Εξ(5.7):

$$d = \frac{0.9 * \lambda}{B * \cos\theta} \quad (5-7)$$

Όπου: d η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του καταλύτη (Å), λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\lambda_{CuK\alpha}=1.5418$ Å), B το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της (2θ , rad) και θ η γωνία Bragg (Παναγιωτοπούλου, 2006).

5.1.2.3 Τεχνική Φασματοσκοπίας Διάχυτης Ανάκλασης (DRS)

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRS) χρησιμοποιείται για τη λήψη φασμάτων ανάκλασης των καταλυτών από τα οποία στη συνέχεια μπορούμε να μετρήσουμε την απορροφητική ικανότητα τους. Η απορροφητική ικανότητα των καταλυτών είναι πολύ σημαντική για τον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος που καθιστά μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των ημιαγωγών στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες (Παναγιωτοπούλου, 2015).

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των υλικών καταγράφονται σε εύρος τιμών 200-800 nm με χρήση φασματοφωτόμετρου ορατού-υπεριώδους (Varian Cary 3). Στο φασματοφωτόμετρο προσαρμόστηκε ένα ειδικό εξάρτημα που αποτελούνταν από μια σφαίρα ολοκλήρωσης καλυμμένη με φιλμ $BaSO_4$ το οποίο σκεδάζει το φως, δύο ειδικές θέσεις για το δείγμα και την αναφορά και έναν ανιχνευτή στο κέντρο της σφαίρας. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE, *polytetrafluoroethylene*) το οποίο εμφανίζει άριστη ανακλαστικότητα σε μεγάλο εύρος μήκων κύματος.

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής, το δείγμα τοποθετείται καλά πακτωμένο σε κυψελίδα από χαλαζία με επίπεδα παράθυρα και μήκος οπτικής διαδρομής 1 cm. Μετά την βαθμονόμηση του οργάνου η κυψελίδα του δείγματος και το δείγμα αναφοράς τοποθετούνται στις ανάλογες θέσεις. Η λήψη των φασμάτων αρχίζει από τα μεγαλύτερα προς τα μικρότερα μήκη κύματος. Η ακτινοβολία που προσπίπτει με ένα σύστημα καθρεπτών, κάθετα στο δείγμα και στο υλικό αναφοράς, υφίσταται συνεχείς ανακλάσεις στο εσωτερικό της σφαίρας ολοκλήρωσης και τελικά συλλέγεται από έναν

ανιχνευτή που συγκρίνει το ανακλώμενο φως από το δείγμα και την αναφορά, για κάθε μήκος κύματος. Έτσι λαμβάνονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης με τη μορφή της ανακλαστικότητας, R_{∞} , συναρτήσει του μήκους κύματος (Εξ(5-8)).

$$R_{\infty} = \frac{\text{ένταση φωτός που ανακλάται από το δείγμα}}{\text{ένταση φωτός που ανακλάται από το υλικό αναφοράς}} \quad (5-8)$$

Το φάσμα περιέχει ένα μέρος της απορρόφησης και ένα μέρος σκέδασης και έτσι είναι δύσκολη μια ποσοτική ανάλυση. Ειδικά προγράμματα στον υπολογιστή μπορούν να μετατρέψουν τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης σε φάσματα φαινόμενης απορρόφησης, D_0 (Εξ (5-9)):

$$D_0 = \log \frac{1}{R_{\infty}} \quad (5-9)$$

Ωστόσο, τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης μετατρέπονται σε φάσματα φαινόμενης απορρόφησης με χρήση ειδικών προγραμμάτων και σύμφωνα με την εξίσωση Schuster- Kubelka- Munk (SKM) όπως φαίνεται στην εξίσωση (5-10) όπου: $F(R)$ η συνάρτηση SKM, K και S οι συντελεστές SKM απορρόφησης και σκέδασης, αντίστοιχα.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (5-10)$$

Η διαδικασία όπως περιγράφεται παραπάνω εφαρμόστηκε στο σύνολο των δειγμάτων ώστε να ελαχιστοποιηθούν τα πειραματικά σφάλματα. Η βασικότερη πληροφορία που προκύπτει από τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης αφορά ηλεκτρονικές μεταβάσεις που περιλαμβάνουν ατέλειες και το ενεργειακό χάσμα των φορέων. Το ενεργειακό χάσμα παρουσιάζεται σε μια συνεχής απορρόφηση που αρχίζει από ένα χαρακτηριστικό μήκος κύματος και εκτείνεται σε μικρότερα μήκη κύματος.

Τα φάσματα DRS μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών μέσω της σχέσης (Εξ(5-11)):

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_{bg}) \quad (5-11)$$

Όπου α είναι ο συντελεστής απορρόφησης, $h\nu$ η ενέργεια του φωτονίου, E_{bg} το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, B μια σταθερά που σχετίζεται με τη μάζα των φωτοπαραγόμενων φορτίων και n ένας παράγοντας που εξαρτάται από το είδος της οπτικής μετάβασης που συμβαίνει εξαιτίας της απορρόφησης φωτονίου.

Υποθέτοντας ότι οι τιμές του $F(R)$ είναι ανάλογες με τις σταθερές οπτικής απορρόφησης και ότι τα χρησιμοποιούμενα υλικά συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί, όπως το TiO_2 , για το οποίο το $n=2$, η τιμή για το ενεργειακό χάσμα προκύπτει από την γραφική παράσταση του $[F(R)h\nu]^{1/2}$ προς το $h\nu$ (διάγραμμα Tauc) στην περιοχή της υψηλής απορρόφησης και την προεκβολή της γραμμικής περιοχής στον οριζόντιο άξονα, όπου το $F(R)$ θεωρείται μηδέν (Παναγιωτοπούλου, 2015; Πεταλά, 2013).

5.2 Πειράματα Απολύμανσης

5.2.1 Υλικά και Πειραματικός Εξοπλισμός

5.2.1.1 Θρεπτικά Υλικά

Nutrient Agar (Sigma- Aldrich)

5.2.1.2 Χημικά Υλικά

Sodium Chloride (Panreac)

5.2.1.3 Βακτηριακά Στελέχη

E. coli DSM-498

B. cereus NCTC 2599

P. aeruginosa (απομονωμένο στέλεχος από δείγμα θαλάσσιου νερού, το οποίο ταυτοποιήθηκε βιοχημικά με το σύστημα API® 20NE - Biomérieux)

5.2.1.4 Φωτοκαταλύτες

- Εμπορικός καταλύτης TiO₂ (P25) της εταιρίας Degussa AG
- TiO₂
- N-TiO₂ (NH₃)
- N-TiO₂ (TEA)
- N- TiO₂ (UREA)

Όλοι οι φωτοκαταλύτες εκτός από τον εμπορικό TiO₂-P25 παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες αυτής της μελέτης και ο τρόπος παρασκευής και τα χαρακτηριστικά τους περιγράφονται αναλυτικά σε άλλα κεφάλαια.

5.2.1.5 Φίλτρα ακτινοβολίας

Φίλτρο της εταιρίας Newport (FSQ-GG420, 50.8 mm × 50.8 mm) που δεν επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας μήκους κύματος κάτω των 420 nm αποκόποντας όλο το υπεριώδες φάσμα.

5.2.1.6 Φασματοφωτόμετρο

Για τη σωστή εκτίμηση της συγκέντρωσης των μικροβιακών εναιωρημάτων, απαιτείται η ρύθμιση της θολερότητας του διαλύματος σύμφωνα με την κλίμακα Mac Farland στα 600 nm με φασματοφωτόμετρο (Shimadzu UV 1240 spectrophotometer).

5.2.1.7 Φωτεινή Πηγή Προσομοίωσης

Τα πειράματα απολύμανσης με φωτοκατάλυση πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα με χρήση προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας της εταιρίας Newport (μοντέλο 96000). Το σύστημα περιλαμβάνει μία λάμπα ξένου ισχύος 150W χωρίς όζον και ένα φίλτρο Air Mass 1.5 Global Filter (Newport, μοντέλο 81094). Η λάμπα προσομοιώνει την ηλιακή ακτινοβολία που προσπίπτει στην επιφάνεια της γης με μέγιστη γωνία 48.2° ενώ το φίλτρο εμποδίζει τις ακτινοβολίες με μήκη κύματος μικρότερα από 280 nm. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, η UV-A ακτινοβολία αποτελεί το 5% και η UV-B το 0.1% της συνολικής ακτινοβολίας που εφαρμόστηκε στα πειράματα. Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, μετρήθηκε και βρέθηκε 5.8×10^{-7} einstein (L.s)⁻¹, η οποία αντιστοιχεί σε ακτινοβολία 1.31×10^{-2} W (m²)⁻¹. Ακτινομετρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση της ουσίας 2-nitrobenzaldehyde (Sigma-Aldrich) ως χημικού ακτινομέτρη (Galbavy, et al., 2010; Willett & Hites, 2000). Για την εκτέλεση των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch reactor) σταθερού όγκου έτσι ώστε η ακτινοβολημένη επιφάνεια να παραμένει σταθερή (330 cm²) στο σύνολο των πειραμάτων. Το εξωτερικό τοίχωμα του γυάλινου δοχείου καλύπτεται με αλουμινόχαρτο το οποίο εμποδίζει τη διάχυση της ακτινοβολίας. Τέλος, το δοχείο μετά την εισαγωγή του δείγματος τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα κάτω από τη λάμπα σε συγκεκριμένη θέση που εξασφαλίζει την αξιοποίηση του μέγιστου της ακτινοβολίας.

5.2.2 Πειραματική διαδικασία απολύμανσης

Τα πειράματα απολύμανσης με φωτοκατάλυση εκτελέστηκαν ξεχωριστά για τους τρεις βακτηριακούς βιοδείκτες που έχουν επιλεχθεί. Αρχικά, για την παρασκευή δειγμάτων με συγκεκριμένη συγκέντρωση μικροοργανισμών χρησιμοποιήθηκε το πλέον ευρέως αποδεκτό πρότυπο McFarland σύμφωνα με το οποίο από τη θολρότητα του εναιωρήματος μπορούμε να προσεγγίσουμε τη συγκέντρωση των αποικιών. Έτσι με τη κατάλληλη βαθμονόμηση του φασματοφωτόμετρου όταν το δείγμα στα 600 nm εμφανίζει απορρόφηση 0.1 σύμφωνα με το πρότυπο McFarland η ισοδύναμη συγκέντρωση είναι περίπου 10^8 CFU mL⁻¹.

Κατά την έναρξη των πειραμάτων, αποικίες από τον κάθε βιοδείκτη ενυδατώθηκαν σε διάλυμα αποστειρωμένου 0.8 w/v % NaCl μέχρι να επιτευχθεί η κατάλληλη συγκέντρωση 10^8 CFU mL⁻¹. Στη συνέχεια, με τις κατάλληλες αραιώσεις δημιουργήθηκαν τα δείγματα όγκου 300 mL συγκέντρωσης 10^6 CFU mL⁻¹ για τους βιοδείκτες *E. coli* και *P. aeruginosa* και 10^5 CFU mL⁻¹ για τον *B. cereus*.

Κατόπιν, το μικροβιακό εναιώρημα μαζί με την κατάλληλη ποσότητα καταλύτη εισάγονται σε ένα κυλινδρικό διπλότοιχο ποτήρι ζέσεως το οποίο έχει καλυφθεί με αλουμινόχαρτο και αναδεύονται για 20 min χωρίς ακτινοβολία, έτσι ώστε το δείγμα να αποκτήσει ομοιογένεια και να επιτευχθεί ισορροπία της προσρόφησης των βακτηρίων στην επιφάνεια του καταλύτη. Κατά τα πειράματα της φωτοκατάλυσης η τιμή του pH ήταν 7.2-7.4 και η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 25 ± 2 °C.

Έπειτα, το δείγμα τοποθετείται άμεσα σε συγκεκριμένη θέση κάτω από τη λάμπα και εκτίθεται στη προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία για 60 λεπτά υπό σταθερή ανάδευση. Δείγματα όγκου 1mL λαμβάνονται στις χρονικές στιγμές 0, 5, 10, 20, 30, 45 & 60 min και φυλάσσονται σε πάγο. Το 1^ο δείγμα λαμβάνεται τη χρονική στιγμή $t=0$ min πριν την έναρξη της ακτινοβολήσης. Ακολούθως, πραγματοποιούνται οι κατάλληλες δεκαδικές αραιώσεις των δειγμάτων σε αποστειρώμενο 0.8 w/v % NaCl και η επίστρωση 300 μ L σε Nutrient agar με κρίκο εμβολιασμού (streaking). Ύστερα από την επώαση των δειγμάτων στους 37°C για 24 h γίνεται η καταμέτρηση των σχηματιζόμενων αποικιών. Τέλος, για να αξιολογηθεί η ικανότητα επανενεργοποίησης των μικροοργανισμών, μετά το πέρας κάθε πειράματος μισό δείγμα φυλάσσονταν στον σκοτάδι και μισό αφηνόταν εκτεθειμένο στο φυσικό φως για 24h και μετά επαληθεύθηκε η ίδια καλλιεργητική μέθοδος και η καταμέτρηση των αποικιών όπως στα προαναφερθέντα δείγματα. Για να διασφαλιστεί η πιστότητα των αποτελεσμάτων όλα τα πειράματα έχουν επαληθευθεί 2-3 φορές.

6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Χαρακτηρισμός καταλυτών

Για όλα τα δείγματα των φωτοκαταλυτών πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό το χαρακτηρισμό τους. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν με τις τεχνικές φυσικής ρόφησης αζώτου (BET), περίθλασης ακτίνων X (XRD) και φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRS).

Με μία απλή οπτική παρατήρηση, διαπιστώνεται πως ο μη ενισχυμένος καταλύτης TiO_2 απέκτησε λευκό χρώμα (όμοια με τον εμπορικό TiO_2 -P25) σε αντίθεση με τους ενισχυμένους N- TiO_2 (TEA), N- TiO_2 (NH_3) και N- TiO_2 (UREA) που απέκτησαν ανοιχτό γκρι, κίτρινο και ανοιχτό κίτρινο χρώμα αντίστοιχα. Αυτή η χρωματική διαφορά των υλικών, μας δείχνει αρχικά ότι το άζωτο έχει ενσωματωθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 στην περίπτωση των ενισχυμένων δειγμάτων (Burda, et al., 2003; Li, et al., 2015).

6.1.1 Χαρακτηριστικά υφής

Η ειδική επιφάνεια των καταλυτών μετρήθηκε με την μέθοδο B.E.T. και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-1. Παρατηρούμε ότι η ειδική επιφάνεια του TiO_2 καταλύτη ($79\text{m}^2\text{g}^{-1}$) που παρασκευάστηκε για τους σκοπούς αυτής της μελέτης, είναι μεγαλύτερη από τον εμπορικό TiO_2 -P25 καταλύτη ($46\text{m}^2\text{g}^{-1}$). Στην περίπτωση των ενισχυμένων δειγμάτων όμως παρατηρείται μείωση. Συγκεκριμένα, οι ειδικές επιφάνειες των N- TiO_2 (NH_3) και N- TiO_2 (TEA) μειώνονται σημαντικά στις τιμές 29 και $12\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Εντούτοις, η ειδική επιφάνεια του καταλύτη N- TiO_2 (UREA) ($79\text{m}^2\text{g}^{-1}$) δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την ενσωμάτωση του αζώτου. Ακόμα, η ειδική επιφάνεια φαίνεται να μεταβάλλεται για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης, τριαιθυλαμίνη (50 και 89 v/v%). Η αύξηση της συγκέντρωσης της τριαιθυλαμίνης αυξάνει την τιμή της ειδικής επιφάνειας (29 και $25\text{m}^2\text{g}^{-1}$) (Πίνακας 6-1).

Πίνακας 6-1: Ειδική επιφάνεια, κρυσταλλογραφική δομή και μέγεθος κρυσταλλιτών των φωτοκαταλυτών.

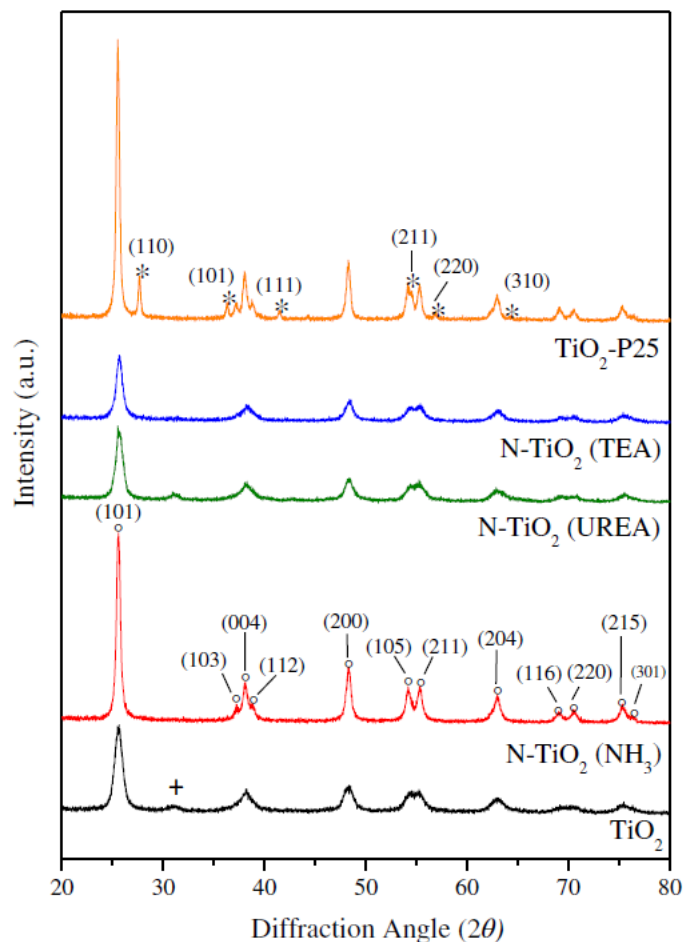
καταλύτης	συγκέντρωση πρόδρομης ουσίας (v/v %)	SSA ⁽¹⁾ (m^2/g)	particle size ⁽²⁾ (nm)	$X_A^{(2)}$ anatase
TiO_2 - P25	—	46	23.4	85
TiO_2	—	79	8.7	94
N- TiO_2 (NH_3)	25	29	18	100
N- TiO_2 (UREA)	25	79	10.8	93
N- TiO_2 (TEA)	25	12	11.5	100
N- TiO_2 (TEA)	50	29	11.7	100
N- TiO_2 (TEA)	89	25	11.7	100

(1) Ειδική επιφάνεια, η οποία προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET.

(2) Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών TiO_2 και ποσοστό ανατάση, τα οποία προσδιορίστηκαν από τη τεχνική XRD.

6.1.2 Δομικά χαρακτηριστικά

Τα φάσματα XRD που ελήφθησαν από τους φωτοκαταλύτες φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα: 6-1, 6-2):

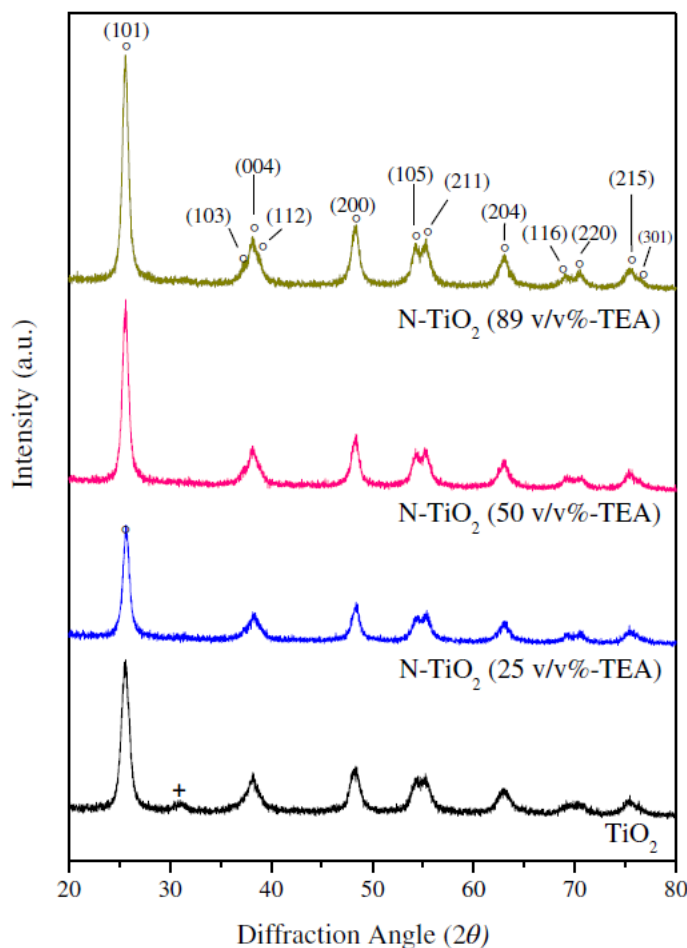


Σχήμα 6-1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) που ελήφθησαν για τους φωτοκαταλύτες N-TiO₂ με διαφορετική πρόδρομη ένωση και των μη ενισχυμένων TiO₂, TiO₂-P25. Σύμβολο (°): Anatase, (*): Rutile, (+): Brookite.

Αρχικά, παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν TiO₂, N-TiO₂ (NH₃), N-TiO₂ (TEA), N-TiO₂ (UREA) αποτελούνται κατά κύριο λόγο από TiO₂ και χαρακτηρίζονται από κορυφές που αντιστοιχούν στην αλλοτροπική μορφή ανατάση. Σύμφωνα με το κρυσταλλογράφημα, παρατηρούνται κορυφές που αντιστοιχούν και σε άλλες φάσεις του TiO₂ και πιο συγκεκριμένα τα δείγματα TiO₂ και N-TiO₂ (UREA) περιλαμβάνουν 6% και 7% μπρουκίτη.

Συγκεκριμένα, για όλα τα δείγματα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στις 25.3 °, 37.8 °, 48 °, 53.9 °, 55.1 °, 62.7 °, 68.8 °, 70.3 ° και 75.1 °, οι οποίες αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) της φάσης του ανατάση (JCPDS card no. 00-004-0477) (Sun, et al., 2016; Han, et al., 2013).

Ας σημειωθεί, ότι στα φάσματα XRD των καταλυτών TiO_2 και N-TiO_2 (UREA) εμφανίζεται μια μόνο κορυφή μικρής έντασης στις 30.8°, η οποία μπορεί να αποδοθεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (211) της φάσης του μπρουκίτη του TiO_2 (JCPDS card no. 65-2448) (Mahy, et al., 2016; Xu, et al., 2015).



Σχήμα 6-2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) που ελήφθησαν για τους φωτοκαταλύτες N-TiO_2 με διαφορετική συγκέντρωση τριαθυλαμίνης και του μη ενισχυμένου TiO_2 . Σύμβολο (°): Anatase, (+):Brookite

Σύμφωνα με τα φάσματα XRD και την εξίσωση Scherrer υπολογίζεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών (Πίνακας 6-1). Στη συγκεκριμένη εργασία, παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών με την ενίσχυση αζώτου από τα 8.7 nm (για το μη ενισχυμένο δείγμα) στα 18 nm (για το δείγμα που τροποποιήθηκε με διάλυμα αμμωνίας) με την παρακάτω αύξουσα σειρά:

TiO_2 < N-TiO_2 (UREA) < N-TiO_2 (TEA) < N-TiO_2 (NH_3)

Το αποτέλεσμα αυτό, επιβεβαιώνεται και από άλλες μελέτες όπου παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών μετά από τροποποίηση TiO_2 φωτοκαταλυτών με άζωτο (Spadavecchia, et al., 2011; Sacco, et al., 2012; Petala, et al., 2014).

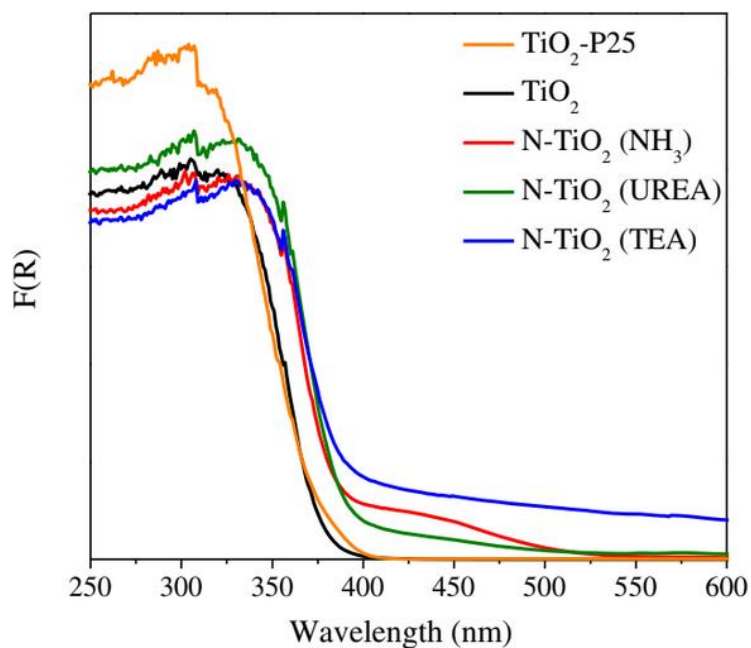
Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης της τριαιθυλαμίνης (25, 50 και 89 v/v%) δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος των κρυσταλλιτών του N- TiO_2 (TEA) που παίρνουν τιμές από 11.5-11.7 nm (Πίνακας 6-1). Αντίστοιχα αποτελέσματα καταγράφουν οι Sacco et al. οι οποίοι παρατήρησαν πως η αύξηση της ποσότητας (25, 50, 75, 100 mL) της πρόδρομης ουσίας (διάλυμα NH_3) που προστέθηκε σε σταθερή την ποσότητα του TIP (25 mL) κατά τη σύνθεση των καταλυτών δεν επηρεάζει το μέγεθος των κρυσταλλιτών το οποίο παρέμεινε σχεδόν ίδιο με τιμές 15-16 nm (Sacco, et al., 2012).

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με προηγούμενες έρευνες οι οποίες έδειξαν, πως τα χαρακτηριστικά των φωτοκαταλυτών επηρεάζονται σημαντικά από τη φύση της πρόδρομης ουσίας των υλικών (Hu, et al., 2011), τη συγκέντρωση του ενισχυτή (Yang, et al., 2010) και τον τρόπο σύνθεσης τους (Kuo, et al., 2011).

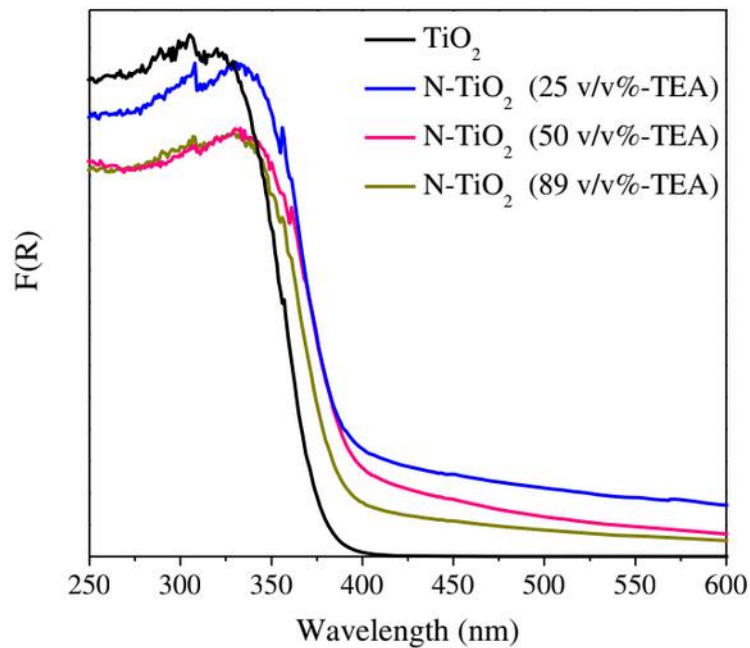
6.1.3 Οπτικές ιδιότητες

Στο Σχήμα 6-3 φαίνονται τα διαγράμματα διάχυτης ανάκλασης συναρτήσει του μήκους κύματος των N- TiO_2 δειγμάτων που συντέθηκαν με διαφορετική πρόδρομη ένωση και των μη ενισχυμένων TiO_2 και TiO_2 -P25. Η πιο σημαντική διαφοροποίηση εντοπίζεται ανάμεσα στα ενισχυμένα και στα μη ενισχυμένα υλικά. Παρατηρείται ότι, ο εμπορικός TiO_2 -P25 και ο μη ενισχυμένος TiO_2 φαίνεται να απορροφούν φωτόνια μήκους κύματος μικρότερου των 400 nm ενώ αντίθετα οι καταλύτες που έχουν ενισχυθεί με άζωτο φαίνεται να έχουν μετατοπίσει την απορροφητικότητα τους στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Πιο αναλυτικά, τα φάσματα των δειγμάτων N- TiO_2 (NH_3) και N- TiO_2 (UREA) παρουσιάζουν ουρές απορρόφησης οι οποίες επεκτείνονται μέχρι τα 500 nm ενώ το δείγμα N- TiO_2 (TEA) εμφανίζει πιο ισχυρή απορρόφηση σε όλη την περιοχή του ορατού.



Σχήμα 6-3: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) που ελήφθησαν από τους καταλύτες N-TiO₂ με διαφορετική πρόδρομη ένωση και των μη ενισχυμένων TiO₂, TiO₂-P25.

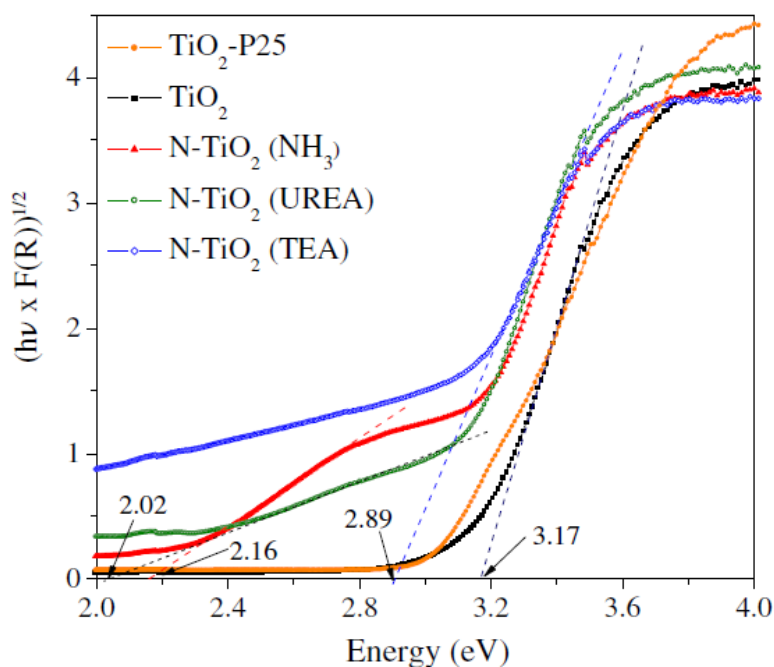


Σχήμα 6-4: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) που ελήφθησαν από τους καταλύτες N-TiO₂ με διαφορετική συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης και του μη ενισχυμένου TiO₂.

Τα φάσματα DRS, τα οποία λαμβάνονται από φωτοκαταλύτες που συντέθηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις τριαιθυλαμίνης (0, 25, 50, 89 v/v % TEA) παρουσιάζονται στο Σχήμα 6-4. Παρατηρείται ότι η απορρόφηση, μετατοπίζεται προς την περιοχή του ορατού για όλα τα δείγματα N-TiO₂ (TEA) που εξετάστηκαν. Η λιγότερο έντονη μετατόπιση αντιστοιχεί στο υλικό που παρασκευάστηκε με την υψηλότερη συγκέντρωση της τριαιθυλαμίνης (89 v/v %). Αντίθετα, η απορρόφηση βρέθηκε ισχυρότερη, τόσο στο φάσμα του ορατού όσο και του υπεριώδους, στο υλικό που παρασκευάστηκε με τη μικρότερη συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης (25 v/v %). Σε παρόμοιες παρατηρήσεις κατέληξαν και οι Li et al. που βρήκαν πως αύξηση της συγκέντρωσης του αζώτου δεν οδηγεί σε γραμμική αύξηση της απορροφητικότητας των N-TiO₂ φωτοκαταλυτών (Li, et al., 2015).

Από τα παραπάνω προκύπτει πως όλα τα ενισχυμένα δείγματα παρουσιάζουν απόκριση στο φάσμα του ορατού και αυτό οφείλεται στην ενσωμάτωση του αζώτου στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO₂. Το ίδιο συμπέρασμα συναντάται σε πληθώρα εργασιών (Asahi, et al., 2001; Yang, et al., 2010; Petala, et al., 2014; Ansari, et al., 2016). Ακόμα, μπορούμε να συμπεράνουμε πως η απόκριση αυτή επηρεάζεται σε διαφορετικό βαθμό από την φύση της πρόδρομης ουσία και πως αύξηση της συγκέντρωσης του ενισχυτή δεν προκαλεί απαραίτητα περαιτέρω βελτίωση της απόκρισης.

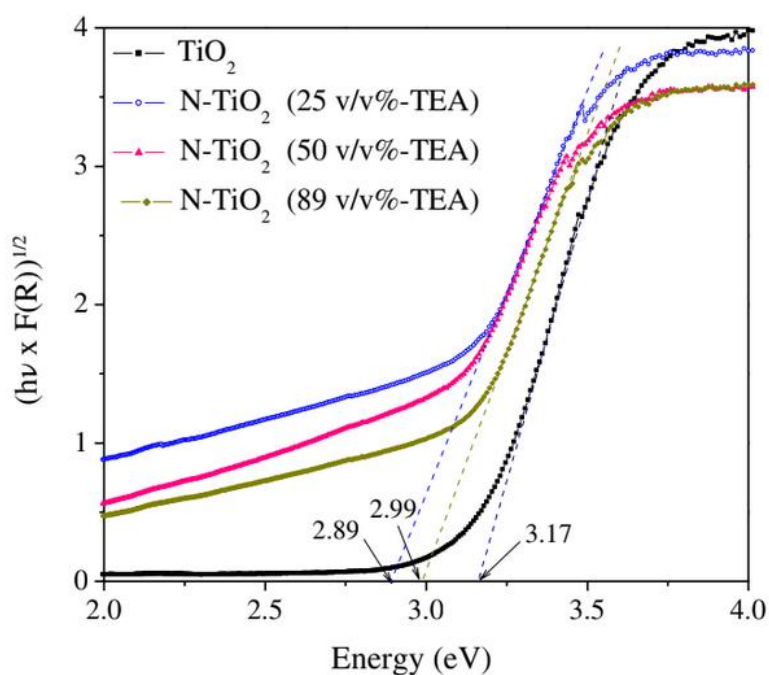
Από το διάγραμμα Tauc, μπορούμε να υπολογίσουμε τα ενεργειακά χάσματα των καταλυτών στην περιοχή της υψηλής απορρόφησης και με την προέκταση της γραμμικής περιοχής στον οριζόντιο άξονα για $F(R)=0$. Στα Σχήματα 6-5 και 6-6 φαίνονται τα διαγράμματα διάχυτης ανάκλασης στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με διαφορετική πρόδρομη ένωση και για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με διαφορετική συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης αντίστοιχα.



Σχήμα 6-5: Φάσματα DRS που ελήφθησαν από τους καταλύτες N-TiO₂ με διαφορετική πρόδρομη ένωση και των μη ενισχυμένων TiO₂, TiO₂-P25 στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-5 στην περίπτωση των μη ενισχυμένων δειγμάτων TiO₂ και του εμπορικού TiO₂-P25 το ενεργειακό χάσμα λαμβάνει τιμές 3.17 eV και 3.14 eV (Πίνακας 6-2) αντίστοιχα, που είναι η χαρακτηριστική τιμή για τη φάση του ανατάση TiO₂ (~3.2 eV) (Fujishima, et al., 2000). Στα ενισχυμένα δείγματα παρατηρείται μείωση του ενεργειακού χάσματος μέχρι την τιμή 2.89 eV με την παρακάτω φθίνουσα σειρά: TiO₂ ~ TiO₂-P25 > N-TiO₂ (UREA) > N-TiO₂ (NH₃) > N-TiO₂ (TEA) (Πίνακας 6-2). Στην περίπτωση των φωτοκαταλυτών N-TiO₂ (UREA) και N-TiO₂ (NH₃) εμφανίζεται και δεύτερο κατώφλι απορρόφησης (Σχήμα 6-5) στις τιμές 2.02 eV και 2.16 eV αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα τα ενισχυμένα δείγματα εμφανίζουν μείωση του ενεργειακού χάσματος όπως αναμενόταν από τα φάσματα DRS (Σχήμα 6-3 και 6-4).

Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα, που δείχνουν την ύπαρξη δύο ή ακόμα και τριών περιοχών απορρόφησης, έχουν παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες (Wang, et al., 2011; Reddy, et al., 2005). Το πρώτο «κατώφλι» σχετίζεται με την αύξηση της απορρόφησης σε μικρά μήκη κύματος κοντά στην περιοχή του υπεριώδους, ενώ το δεύτερο «κατώφλι» αντιστοιχεί στην αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Οι Petala et al. απέδωσαν το πρώτο κατώφλι απορρόφησης (3.2-2.8 eV) στη δημιουργία εντοπισμένων καταστάσεων πάνω από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, ενώ το δεύτερο κατώφλι απορρόφησης (2.01-2.35 eV), συσχετίστηκε με τον σχηματισμό οπών οξυγόνου στη κρυσταλλική μήτρα του ημιαγωγού κατά την ενίσχυση του με άζωτο (Petala, et al., 2014).



Σχήμα 6-6: Φάσματα DRS που ελήφθησαν από τους καταλύτες N-TiO₂ με διαφορετική συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης και του μη ενισχυμένου TiO₂ στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc.

Το E_{bg} (Σχήμα 6-6, Πίνακας 6-2.) του δείγματος με την υψηλότερη συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης (2.99 eV) βρέθηκε υψηλότερο σε σύγκριση με τα υλικά που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας χαμηλότερες συγκεντρώσεις (25 και 50 v/v %), (2.89 eV). Το αποτέλεσμα αυτό, συμφωνεί με τα συμπεράσματα που παρουσιάστηκαν από τους Sacco et al., οι οποίοι διαπίστωσαν ότι η αύξηση της γραμμομοριακής αναλογίας N/Ti από 4.6 έως 18.6 δεν επηρεάζει σημαντικά στη μείωση του ενεργειακού χάσματος το οποία λαμβάνει τιμές μεταξύ 2.6 και 2.5 eV (Sacco, et al., 2012).

Πίνακας 6-2: Ενεργειακό χάσμα φωτοκαταλυτών

καταλύτης	συγκέντρωση πρόδρομης ουσίας (v/v %)	E _{bg} (eV)
TiO ₂ - P25	—	3.14
TiO ₂	—	3.17
N-TiO ₂ (NH ₃)	25	3.01
N-TiO ₂ (UREA)	25	3.03
N-TiO ₂ (TEA)	25	2.89
N-TiO ₂ (TEA)	50	2.89
N-TiO ₂ (TEA)	89	2.99

6.1.3.1 Ερμηνεία της αυξημένης απόκρισης των καταλυτών N-TiO₂ στην ορατή ακτινοβολία.

Με βάση πειραματικά αποτελέσματα και θεωρητικούς υπολογισμούς, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για να διασαφηνιστεί η προέλευση της απορρόφησης αυτών των υλικών στο ορατό φως και για να προσδιοριστεί η χημική φύση και η θέση των ενισχυμένων ατόμων στο στερεό. Η αυξημένη απορρόφηση των δειγμάτων N-TiO₂ σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 400 nm μπορεί να εξηγηθεί με τους παρακάτω τρόπους.

Σύμφωνα με τους Asahi et al. η μείωση του ενεργειακού χάσματος οφείλεται στην επιτυχή ενσωμάτωση του αζώτου σε θέσεις υποκατάστασης λόγω της ανάμιξης των 2p τροχιακών του αζώτου και του οξυγόνου (Asahi, et al., 2001). Άλλες εργασίες υποστηρίζουν πως η εισαγωγή ατόμων αζώτου δημιουργούν εντοπισμένες καταστάσεις πάνω από τη ζώνη σθένους. (Livraghi, et al., 2006; Nakamura, et al., 2004). Ο σχηματισμός καταστάσεων οπών οξυγόνου στην ηλεκτρονική δομή του TiO₂ έχει επίσης αναφερθεί ότι είναι υπεύθυνη για την ενεργότητα του φωτοκαταλύτη στην περιοχή του ορατού (Nakamura, et al., 2000; Kuznetsov & Serpone, 2006; Ihara, et al., 2003). Παρομοίως, άλλες εργασίες ανέφεραν ότι η πρόσμιξη με άζωτο σε TiO₂ στη μορφή της ανατάσης έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό οπών οξυγόνου, οδηγώντας έτσι στην τροποποίηση της ηλεκτρονικής δομής και δέσμευσης των καταστάσεων Ti 3d κοντά στο επίπεδο Fermi κάτω από το ζώνη αγωγιμότητας (Rumaiz, et al., 2009; Livraghi, et al., 2006; Batzill, et al., 2006). Τέλος, οι Serpone et al. προτείνουν πως η μετάθεση του ορίου απορρόφησης προς το ερυθρό οφείλεται στις κενές θέσεις οξυγόνου που λειτουργούν ως κέντρα απορρόφησης ακτινοβολίας (Serpone, 2006).

Οι πιο πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι η απόκριση των νέων αυτών υλικών, δεν θα μπορούσε να αποδοθεί σε μία άνοδο της ζώνης σθένους από την υβριδοποίηση των 2p τροχιακών του N και O όπως αρχικά είχε υποστηριχθεί από τους Asahi et al (Asahi, et al., 2001). Μια πραγματική ελάττωση του ενεργειακού χάσματος, θα απαιτούσε έντονη ενίσχυση που ενδεχομένως θα δημιουργούσε ασταθή υλικά με πολύ διαφορετική χημική σύσταση και ηλεκτρονική δομή (Serpone, 2006). Συνοψίζοντας, η μείωση του ενεργειακού χάσματος των N-TiO₂ φωτοκαταλυτών μπορεί να αποδοθεί είτε στη δημιουργία εντοπισμένων καταστάσεων πάνω από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού ή στον σχηματισμό οπών οξυγόνου που υποβοηθήθηκε από την ενσωμάτωση του αζώτου και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενδιάμεσων καταστάσεων κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂.

Ακόμα, μεγάλη σημασία για την ενεργοποίηση των φωτοκαταλυτών στο ορατό φως έχει η φύση και η θέση του ενισχυτή στο στερεό. Σύμφωνα με την άποψη των Di Valentin et al. το άζωτο μπορεί είτε να αντικαταστήσει άτομα οξυγόνου είτε να καταβάλει ενδοπλεγματικές θέσεις. Στην πρώτη περίπτωση, τα άτομα του αζώτου είναι συνδεδεμένα με τρία άτομα Ti καθώς έχουν αντικαταστήσει από ένα άτομο O στο πλέγμα του TiO₂ ενώ στη δεύτερη περίπτωση, τα άτομα του αζώτου είναι συνδεδεμένα με ένα ή περισσότερα πλεγματικά ιόντα O με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ατέλειες στη δομή του TiO₂ τύπου NO_x. Ανεξάρτητα από τις πολυάριθμες μελέτες η ηλεκτρονική δομή και τα χημικά στοιχεία των N-TiO₂ υλικών δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως αλλά σύμφωνα με τους συγγραφείς εξαρτώνται από την μέθοδο παρασκευής (Di Valentin, et al., 2007).

Οι D.Valentin et al. με θεωρητικούς υπολογισμούς έδειξαν πως η ενσωμάτωση του αζώτου με υποκατάσταση σε TiO_2 της μορφής ανατάση οδηγεί στη δημιουργία καταστάσεων $\text{N}2p$ ελαφρώς πάνω από τη ζώνη σθένους (0.14 eV) του ημιαγωγού. Έτσι λοιπόν, αφού η μείωση του ενεργειακού χάσματος των N-TiO_2 καταλυτών που παρασκευάστηκαν σε σχέση με τον μη ενισχυμένο είναι της τάξης 0.14-0.28 eV (Πίνακας 6-2), θεωρείται πιθανόν η μείωση να δημιουργήθηκε από ενσωμάτωση του αζώτου με υποκατάσταση.

Επίσης, έχει φανεί πως η ενίσχυση τους αζώτου σε ενδιάμεσες ενδοπλεγματικές θέσεις δημιουργεί καταστάσεις ακόμα πιο ψηλά από τις $\text{N}2p$. Πιο συγκεκριμένα έχει βρεθεί πως αυτές οι θέσεις βρίσκονται περίπου 0.73 eV πάνω από τη ζώνη σθένους του TiO_2 . Κατά συνέπεια, το δεύτερο κατώφλι απορρόφησης που δημιουργήθηκε στα δείγματα N-TiO_2 (UREA) και N-TiO_2 (NH_3) θα μπορούσε να αποδοθεί στην ενσωμάτωση του αζώτου σε ενδιάμεσες θέσεις, καθώς παρατηρείται μείωση του ενεργειακού χάσματος κατά 1.15 eV και 1.01 eV (Πίνακας 6-2) αντίστοιχα (Di Valentin, et al., 2007; Petala, et al., 2014).

6.2 Αποτελέσματα απολύμανσης

6.2.1 Εισαγωγή

Σε αυτή τη μελέτη, εξετάστηκε η ικανότητα των παρασκευασμένων φωτοκαταλυτών (N-TiO₂) να αδρανοποιούν βακτηριακά στελέχη σε νερό υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία. Πιο συγκεκριμένα, η φωτοκαταλυτική απόδοση των υλικών αξιολογείται ανάλογα με την επίδραση των διάφορων λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας όπως το είδος του βακτηριακού στελέχους, το είδος του καταλύτη, τη συγκέντρωση του καταλύτη, την πηγή ακτινοβολίας και τη συγκέντρωση της πρόδρομης ουσίας που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση του καταλύτη. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται και αναλύονται σε αυτό το κεφάλαιο.

6.2.2 Μικροβιακή αδρανοποίηση - Επίδραση του είδους του καταλύτη

Προκειμένου να διεξαχθούν σωστά συμπεράσματα για την απόδοση της διεργασίας, αρχικά διεξήχθησαν τα παρακάτω πειράματα. Για να ελεγχθεί η τοξικότητα των καταλυτών, εξετάστηκε η αδρανοποίηση των μικροοργανισμών στο σκοτάδι παρουσία καταλύτη με αρχική συγκέντρωση μικροβιακού πληθυσμού 10⁶ CFU mL⁻¹ για τα βακτήρια *E. coli* και *P. aeruginosa* και 10⁵ CFU mL⁻¹ για το βακτήριο *B. cereus* και συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων που διήρκησαν 2 h, η συγκέντρωση των μικροοργανισμών δεν μεταβάλλεται και ως εκ τούτου συμπεραίνουμε πως οι φωτοκαταλύτες δεν είναι τοξικοί προς τους μικροοργανισμούς. Επιπλέον, εξετάστηκε η αδρανοποίηση των μικροοργανισμών με τις ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία και απουσία καταλύτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν, πως δεν υπήρξε ουσιαστική αδρανοποίηση των βακτηριακών πληθυσμών μετά από 1 h επεξεργασίας. Συνεπώς, η αδρανοποίηση των μικροοργανισμών οφείλεται στη συνεργιστική δράση των φωτοκαταλυτών με την ηλιακή ακτινοβολία.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Σχήμα: 6-7, 6-8, 6-9), οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν γι' αυτήν τη μελέτη φαίνεται να έχουν βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με τον εμπορικό TiO₂-P25 για όλα τα βακτηριακά στελέχη που εξετάστηκαν. Το παραπάνω ισχύει για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και παρουσία καταλύτη συγκέντρωσης 50 mg L⁻¹.

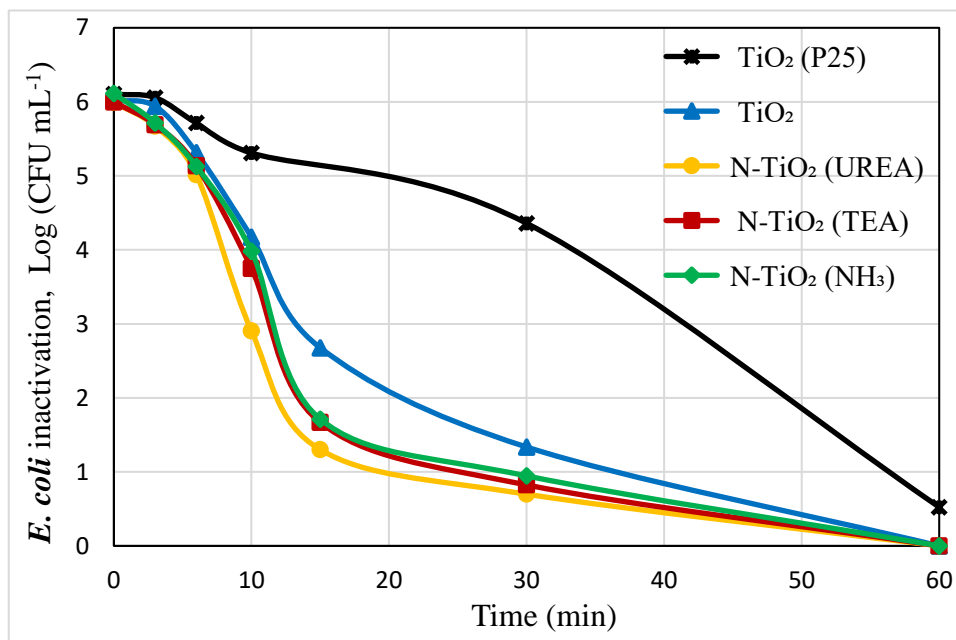
Ο TiO₂-P25 είναι ένας ευρέως γνωστός καταλύτης με πολλές εφαρμογές καθώς είναι υψηλά φωτοενεργός λόγω της αργής επανασύνδεσης του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που εμφανίζει (Suri, et al., 2012). Παρόλα αυτά τα υλικά που συντέθηκαν φαίνεται να ξεπερνούν αυτές τις θετικές ιδιότητες. Συμπεραίνουμε επίσης ότι οι καταλύτες N-TiO₂ ενισχυμένοι με άζωτο έχουν βελτιωμένη απολυμαντική δράση σε σχέση με τους μη ενισχυμένους TiO₂ και TiO₂-P25.

Αρχικά, η καθαρή τιτάνια που παρασκευάστηκε φαίνεται να έχει ίδια απορρόφηση στο φάσμα του ορατού και σχεδόν ίδιο ενεργειακό χάσμα με τον TiO₂-P25 (Πίνακας 6-2) οπότε η καλύτερη ενεργότητά της μπορεί να αποδοθεί στα καλύτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά που εμφανίζει, δηλαδή στην μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (Πίνακας 6-1).

Επίσης, οι ενισχυμένοι με άζωτο καταλύτες επιταχύνουν ακόμα περισσότερο την φωτοκαταλυτική αντίδραση σε σχέση με τον μη ενισχυμένο TiO_2 κατόπιν ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς επιφέρουν μείωση $\geq 99\%$ του πληθυσμού των μικροοργανισμών μετά από 60 min επεξεργασίας και για τους τρεις βακτηριακούς δείκτες. Αυτό οφείλεται στη βελτιωμένη απόκριση στο ορατό φως και στο μικρότερο ενεργειακό χάσμα που έχουν οι νέοι καταλύτες (N-TiO_2) ξεπερνώντας έτσι το βασικό ελάττωμα της καθαρής τιτάνιας που είναι η χαμηλή απορρόφηση πέρα από το φάσμα του υπεριώδους φωτός. Ακόμα, αξίζει να αναφερθεί πως στην περίπτωση των Gram-αρνητικών βακτηρίων *E. coli* και *P. aeruginosa* η απολυμαντική δράση των καταλυτών είναι πολύ καλύτερη σε σχέση με το Gram- θετικό βακτήριο *B. cereus*.

Υπάρχει πλούσια βιβλιογραφία που αναφέρεται στη βελτιωμένη αδρανοποίηση κατά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία με καταλύτες ενισχυμένους με μέταλλα ή μη μέταλλα (κοβάλτιο, μαγγάνιο, ζirkόνιο, θείο, άνθρακα) παρουσία ορατού φωτός για πλήθος βακτηρίων (*E. coli*, *Enterococcus faecalis*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, *Micrococcus lylae*, *Staphylococcus aureus*) (Fisher, et al., 2013; Venieri, et al., 2017; Swetha, et al., 2010; Yu, et al., 2005; Etacheri, et al., 2013).

Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα αδρανοποίησης (Σχήμα 6-7) στην περίπτωση της *E. coli* παρατηρείται μείωση της τάξης 5 Log μετά από 15 min ακτινοβολήσης για όλα τα παραδείγματα των N-TiO_2 καταλυτών με αρχική συγκέντρωση του πληθυσμού 10^6 CFU mL^{-1} , ενώ αντίστοιχη απομάκρυνση παρατηρείται για τη μη ενισχυμένη τιτάνια στα 30 min και για τον εμπορικό $\text{TiO}_2\text{-P25}$ μετά από 60 min επεξεργασίας.



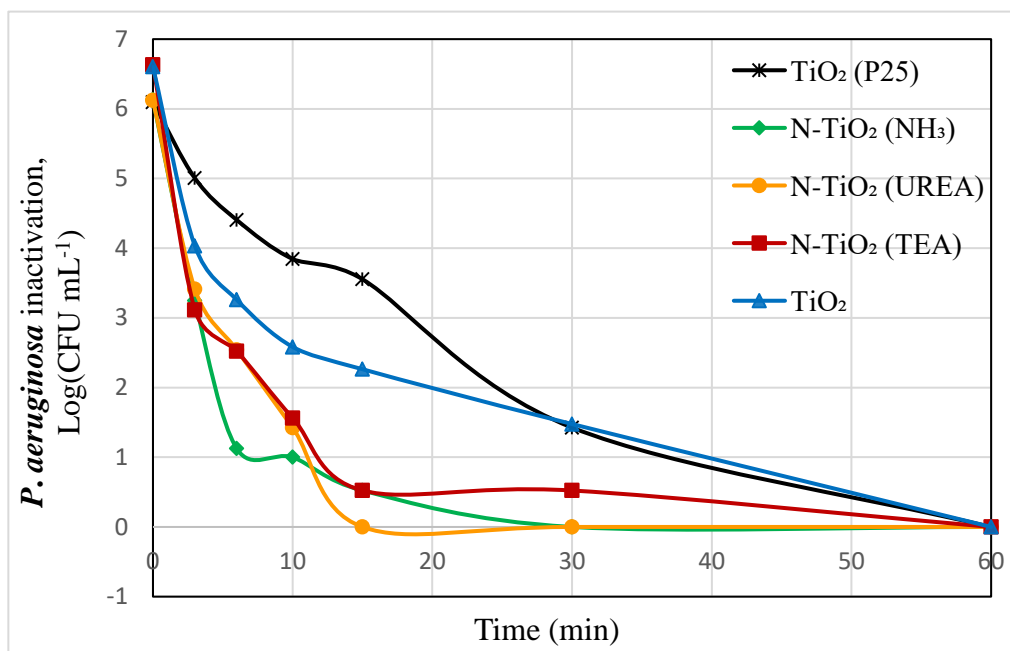
Σχήμα 6-7: Αδρανοποίηση *E. coli* υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία N-TiO_2 φωτοκαταλυτών, συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L^{-1} , αρχική συγκέντρωση μικροβίου 10^6 CFU mL^{-1}

Η κινητική απενεργοποίησης που επιτυγχάνεται στην εργασία αυτή είναι συγκρίσιμη με τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν σε πληθώρα εργασιών που εξετάζουν την αυξημένη αποδοτικότητα N-TiO₂ υλικών στην απολύμανση εναιωρημάτων νερού με *E. coli*.

Οι Sethi et al. έδειξαν τα πλεονεκτήματα των N-TiO₂ υλικών σε σχέση με τη μη ενισχυμένη τιτάνια επιτυγχάνοντας απομάκρυνση πληθυσμού *E. coli* αρχικής συγκέντρωσης 10⁷ CFU mL⁻¹ μετά από 10 min επεξεργασίας υπό UV-Vis ακτινοβολία. Τα αποτελέσματα αυτά αποδίδονται στα διαφορετικά οπτικά χαρακτηριστικά που αποκτούν οι TiO₂ καταλύτες αφού ενισχυθούν με άζωτο (Sethi, et al., 2014). Επίσης, οι Birben et al. ανέδειξαν τη σημασία των N-TiO₂ φωτοκαταλυτών στην αδρανοποίηση του *E. coli* στην απολύμανση πόσιμου νερού με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας (Birben, et al., 2017). Σημαντικά ήταν και τα αποτελέσματα των Liu et al. καθώς σε πειράματα τους με καταλύτες ενισχυμένων με άζωτο κατάφεραν τη θανάτωση πληθυσμού *E. coli* σε νερό αρχικής συγκέντρωσης 10⁹ CFU mL⁻¹ μετά από 120 min ακτινοβολίας με ηλιακή ακτινοβολία, ενώ ολοκληρωτική αδρανοποίηση δεν επετεύχθη σε αντίστοιχα πειράματα με τον εμπορικό καταλύτη TiO₂-P25 (Liu, et al., 2006). Ακόμα οι Rizzo et al. κατέγραψαν την αποδοτικότητα των TiO₂ καταλυτών εμπλουτισμένων με άζωτο στην αδρανοποίηση του *E. coli* σε δείγμα απόβλητου (Rizzo, et al., 2014).

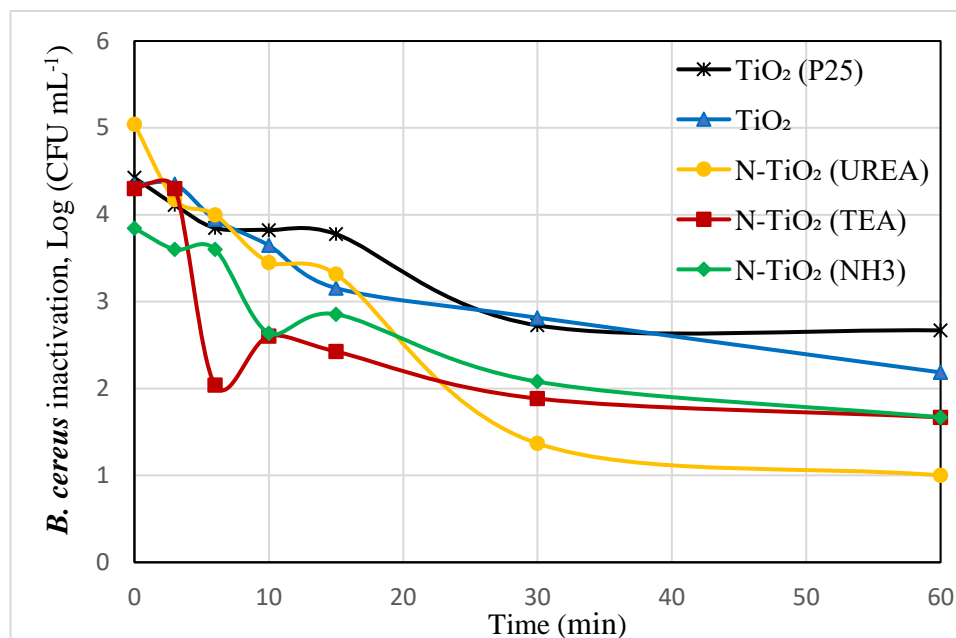
Ο πιο μελετημένος μικροοργανισμός στη βιβλιογραφία είναι η *E. coli*, λόγω της ευρείας χρήσης του ως δείκτης κοπρανώδους μόλυνσης. Ωστόσο σε πείραμα τους οι Swetha et al. βρήκαν πως η έκθεση της *P. aeruginosa* σε ηλιακή ακτινοβολία παρουσία τροποποιημένου (Zr-doped) TiO₂ φωτοκαταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη απενεργοποίηση του βακτηρίου εντός 150 min επεξεργασίας (Swetha, et al., 2010). Ακόμα οι Li et al. παρουσιάζουν στη μελέτη τους την βακτηριοκτόνο δράση των ενισχυμένων TiON/PdO νανοσωματιδίων σε Gram-αρνητικά και Gram-θετικά βακτήρια όπως η *P. aeruginosa* και ο *B. subtilis* αντίστοιχα (Li, et al., 2010).

Στη συγκεκριμένη εργασία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-8 η ολοκληρωτική αδρανοποίηση της *P. aeruginosa* επιτεύχθηκε ακόμα πιο γρήγορα από το παράδειγμα της *E. coli* κατά ένα παράγοντα 1.4-1.58. Ειδικότερα, παρουσία του φωτοκαταλύτη N-TiO₂ (UREA) παρατηρήθηκε ολοκληρωτική αδρανοποίηση του βακτηρίου δηλαδή μείωση της τάξης 6 Log μέσα σε 15 min ακτινοβολίας. Αντίστοιχη μείωση παρατηρείται και στους δύο φωτοκαταλύτες με πρόδρομες ουσίες την αμμωνία και την τριαιθυλαμίνη (περίπου 5.5 Log μείωση). Αντίθετα, οι καταλύτες από καθαρή τιτάνια προκαλούν πλήρη αδρανοποίηση μόνο μετά από 60 min επεξεργασίας.



Σχήμα 6-8: Αδρανοποίηση *P. aeruginosa* υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία N-TiO₂ φωτοκαταλυτών, συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹, αρχική συγκέντρωση μικροβίου 10⁶ CFU mL⁻¹

Όσον αφορά τη περίπτωση του Gram-θετικού βακτηρίου *B. cereus* η απόδοση των καταλυτών εξετάστηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες με εξαίρεση την αρχική συγκέντρωση του μικροβιακού ελαιωρήματος η οποία ήταν μειωμένη (10⁵ CFU mL⁻¹). Αυτή η επιλογή έγινε καθώς αναμενόταν πως η απομάκρυνση του βάκιλου θα ήταν σαφώς επιβραδυνμένη συγκριτικά με τα άλλα δύο βακτήρια που εξετάστηκαν σ' αυτήν τη μελέτη ως Gram-θετικού και κατά συνέπεια πιο ανθεκτικού παθογόνου. Ο *B. cereus* έχει δείξει υψηλή ανθεκτικότητα και σε άλλες απολυμαντικές μεθόδους όπως η χλωρίωση (Rice, et al., 2005) και εφόσον η θανάτωση των κυττάρων οφείλεται στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση του κυτταρικού τοιχώματος σύμφωνα με κάποιους ερευνητές ο χρόνος αδρανοποίησης αναμένεται να είναι ανάλογος της πυκνότητας και της πολυπλοκότητας της δομής του κυτταρικού τοιχώματος (Zhao, et al., 2009).



Σχήμα 6-9: Αδρανοποίηση *B. cereus* υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία N-TiO₂ φωτοκαταλυτών, συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹, αρχική συγκέντρωση μικροβίου 10⁵ CFU mL⁻¹

Πιο αναλυτικά, όλοι οι N-TiO₂ φωτοκαταλύτες επέφεραν σημαντική απομάκρυνση του μικροοργανισμού (Σχήμα 6-9) μετά από 60 min επεξεργασίας της τάξης των 2, 2.6 και 4 Log για τους N-TiO₂ (NH₃), N-TiO₂ (TEA) και N-TiO₂ (UREA) αντίστοιχα, όμως ολότελής αδρανοποίηση δεν παρατηρείται. Κατ' ανάλογο τρόπο οι καταλύτες από καθαρή τιτάνια εμφανίζουν ακόμα πιο χαμηλή απόδοση και στη περίπτωση του εμπορικού TiO₂ -P25 η διεργασία της απολύμανσης χαρακτηρίζεται ανεπιτυχής (μείωση < 99%) (Σχήμα 6-9).

Ο ρυθμός αδρανοποίησης του *B. cereus* φαίνεται να σταθεροποιείται μετά από 30 min επεξεργασίας με υψηλό υπολειπόμενο βακτηριακό πληθυσμό. Τα αποτελέσματα αυτά ενώ αναδεικνύουν τη καλύτερη απολυμαντική απόδοση των ενισχυμένων καταλυτών εγείρουν ανησυχίες σχετικά με την ανθεκτικότητα που πολλά βακτηριακά είδη εκδηλώνουν υπό συνθήκες στρες που προκαλούνται κατά τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Rengifo-Herrera et al. σύμφωνα με του οποίους η τροποποίηση του TiO₂ με άζωτο, παρόλο που οδήγησε σε αυξημένη απόκριση στο ορατό φως δεν ενίσχυσε την φωτοκαταλυτική του δράση στην αδρανοποίηση του *E. coli*. Ακόμη, οι εντοπισμένες καταστάσεις των καταλυτών που δημιουργούνται από την ενσωμάτωση του αζώτου και είναι υπεύθυνες για την καλύτερη απορρόφηση στο φάσμα του ορατού δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στη δραστηριότητα αυτών των νέων υλικών. Επίσης, υπό την έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός για την αδρανοποίηση του *E. coli* δεν σχετίζεται με την παραγωγή ριζών υδροξυλίου δεδομένου ότι η οπή που παράγεται μετά από την ακτινοβολή και επάγεται από το άζωτο δεν έχει την κατάλληλη οξειδοαναγωγική δυνατότητα να οξειδώσει το νερό, οργανικά ιόντα ή

ίοντα OH⁻. Τέλος βρήκαν πως η μείωση των βακτηρίων οφείλεται στη δημιουργία O₂ (singlet oxygen), ενός λιγότερο δραστικού οξειδωτικού (Rengifo-Herrera, et al., 2009a.; Rengifo-Herrera, et al., 2009b.)

Με βάση τα προφίλ απομάκρυνσης των μικροοργανισμών (Σχήμα 6-7, 6-8, 6-9), ο ρυθμός της απολύμανσης μπορεί να εκφραστεί επαρκώς από μία κινητική ψευδοπρώτης τάξης. Οι σταθερές του ρυθμού της κινητικής *k* παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-4. Η σύγκριση της απόδοσης των καταλυτών όσον αφορά την απομάκρυνση και των τριών βακτηρίων οδηγεί στην παρακάτω ταξινόμηση τους: N-TiO₂ (UREA) > N-TiO₂ (NH₃) ~ N-TiO₂ (TEA) > TiO₂ > TiO₂-P25

Οι διαφορές μεταξύ των τριών καταλυτών ενισχυμένων με άζωτο δεν είναι ξεκάθαρες, παρόλα αυτά ο N-TiO₂ (UREA) φαίνεται να εμφανίζει λίγο πιο ισχυρό απολυμαντικό δυναμικό. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι ο καταλύτης αυτός έχει μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (Πίνακας 6-1).

6.2.3 Επίδραση του είδους του βακτηρίου

Είναι φανερό πως τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης κάτω από τις συγκεκριμένες λειτουργικές παραμέτρους επηρεάζονται σημαντικά από την δομή των βακτηρίων που εξετάζονται. Εύκολα εξάγεται το συμπέρασμα πως τα Gram-αρνητικά βακτήρια *E. coli* και *P. aeruginosa* είναι πολύ πιο ευαίσθητα σε σχέση με τον Gram-θετικό *B. cereus* στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία (Πίνακας 6-4).

Ο συνηθέστερα αποδεκτός μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αδρανοποίησης βασίζεται στην επίθεση ριζών ·OH και άλλων δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS) στο κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων, όπου λαμβάνει χώρα η επαφή βακτηρίου-καταλύτη. Η σωρευτική βλάβη οδηγεί στη διαταραχή της κυτταρικής μεμβράνης, αυξάνοντας τη διαπερατότητα της και τελικά στη λύση των κυττάρων και το θάνατο. Συνεπώς, αφού η επίθεση λαμβάνει χώρα στο εξωτερικό τοίχωμα των βακτηρίων, πρέπει να δοθεί μεγαλύτερη προσοχή στις διαφορές της δομής του τοιχώματος που μπορεί να οδηγήσουν σε διαφορετική αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής αδρανοποίησης. Με αυτή την έννοια, οι διαφορές μεταξύ Gram-αρνητικών και Gram-θετικών βακτηρίων, δύο ομάδων προκαρυωτικών μικροοργανισμών, θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως παράδειγμα. Πιο αναλυτικά, οι αρνητικοί κατά Gram μικροοργανισμοί έχουν λεπτότερο κυτταρικό τοίχωμα πεπτιδογλυκάνης από τους Gram-θετικούς, αλλά έχουν μια επιπλέον εξωτερική μεμβράνη που περιέχει δύο λιπιδικές διπλοστοιβάδες οι οποίες τους παρέχουν μεγαλύτερη πολυπλοκότητα (Venieri & Mantzavinos, 2017; Dalrymple, et al., 2010).

Σε πολλές μελέτες έχει θεωρηθεί πως τα διαφορετικά προφίλ αδρανοποίησης ανάμεσα στα Gram-θετικά και στα Gram-αρνητικά βακτήρια σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες οφείλονται στο διαφορετικό κυτταρικό τους τοίχωμα. Συγκεκριμένα, το κυτταρικό τοίχωμα των Gram-θετικών βακτηρίων θεωρείται πυκνότερο καθώς αποτελείται από πολλαπλά στρώματα πεπτιδογλυκάνης και τειχοϊκά οξέα. Το πυκνό τοίχωμα πεπτιδογλυκάνης των κατά Gram-θετικών βακτηρίων μπορεί να παρεμποδίζει τη διείσδυση των ελεύθερων ριζών που παράγονται κατά την ακτινοβολήση του TiO₂ και ως εκ τούτου μπορεί να περιορίσει την έκταση της βλάβης στις κυτταρικές μεμβράνες και στα εσωτερικά οργανίδια

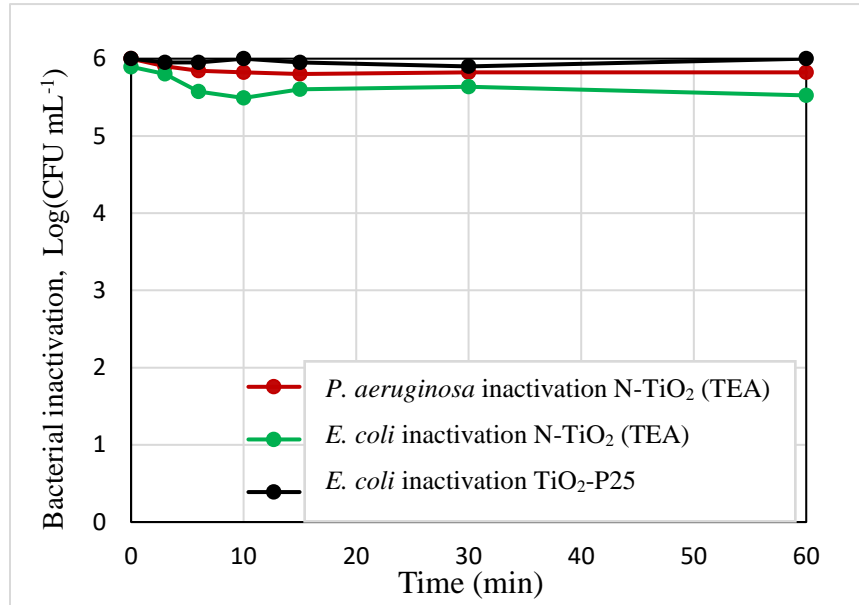
(Malato, et al., 2009; Kühn, et al., 2003; Pal, et al., 2007; Yoo, et al., 2015; Kim, et al., 2013). Σε αυτό το φαινόμενο θα μπορούσαν να αποδοθούν και τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας.

Αυτό όμως δεν ισχύει πάντα. Τα φωτοκαταλυτικά πειράματα με TiO_2 των Van Grieken et al. σε ελαιώρημα δεν δείχνουν διαφορές στον ρυθμό αδρανοποίησης μεταξύ των *E. coli* και *E. faecalis*, τόσο σε απιονισμένο νερό όσο και σε προσομοιωμένο απόβλητο. Και οι δύο μικροοργανισμοί φαίνεται να παρουσιάζουν παρόμοια προφίλ απενεργοποίησης παρά τις διαφορές στη μορφολογία, τη χημική σύνθεση, το φορτίο ή την υδροφοβία της εξωτερικής κυτταρικής δομής μεταξύ των δύο τύπων βακτηρίων. Τα αποτελέσματα αυτά ισχύουν για όλες τις παραμέτρους που εξετάστηκαν όπως η συγκέντρωση του καταλύτη, ο χρόνος ακτινοβολίας και η αρχική συγκέντρωση του μικροοργανισμού (Van Grieken, et al., 2010). Επίσης, οι Vijay et al. βρήκαν ότι η αδρανοποίηση *E. faecalis* είναι πιο αποδοτική από την αδρανοποίηση του βακτηρίου *K. pneumoniae* με φωτοκατάλυση με TiO_2 και παρουσία UV ακτινοβολίας (Vijay, et al., 2013).

6.2.4 Επίδραση της πηγής ακτινοβολίας.

Η βελτιωμένη απολυμαντική δράση των φωτοκαταλυτών αποδίδεται στις οπτικές ιδιότητες που αποκτούν μετά από την ενίσχυση τους με άζωτο. Για να μελετηθεί εκτενέστερα το πόσο επιδρά η διεύρυνση της απορροφητικότητάς τους στο φάσμα του ορατού περαιτέρω δοκιμές πραγματοποιήθηκαν. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία δηλαδή μήκη κύματος από 420 nm και κάτω.

Στα πειράματα αυτά μελετήθηκε ο ρυθμός αδρανοποίησης των βακτηρίων *E. coli* και *P. aeruginosa* παρουσία του καταλύτη N- TiO_2 (TEA) σε συγκέντρωση 50 mg L⁻¹. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-10 ο N- TiO_2 (TEA) καταλύτης επέφερε πολύ μικρή απομάκρυνση των μικροοργανισμών με λίγο πιο διακριτά αποτελέσματα στην περίπτωση της *E. coli*. Επίσης, ο εμπορικός TiO_2 -P25 επέδειξε μηδενική απολυμαντική δράση.



Σχήμα 6-10: Πειράματα απολύμανσης με φωτοκατάλυση υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία και χρήση φίλτρου που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία (CUT ON 420 nm). Επίδραση της ορατής ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση των βακτηρίων *E. coli* και *P. aeruginosa* με αρχική συγκέντρωση 10^6 CFU mL⁻¹ και συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹.

Υπό αυτές τις συνθήκες η απομάκρυνση των μικροοργανισμών δεν είναι επαρκής μετά από 60 min ακτινοβολίας και κατά συνέπεια η απολύμανση χαρακτηρίζεται ανεπιτυχής. Κλείνοντας, τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν πως η δράση των καταλυτών επωφελείται σημαντικά από την υπεριώδη ακτινοβολία.

6.2.5 Έλεγχος επανενεργοποίησης των βακτηρίων μετά την απολύμανση

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την αποτελεσματικότητα μιας απολυμαντικής μεθόδου είναι η πιθανότητα επανενεργοποίησης των μικροοργανισμών. Είναι γνωστό πως μετά από μία επεξεργασία όπως η φωτοκατάλυση μερικοί μικροοργανισμοί και ιδιαίτερα τα βακτήρια, με το πέρας της ακτινοβολίας είναι ικανά να επαναφέρουν τις κατεστραμμένες τους δομές επιδιορθώνοντας το DNA τους παρουσία ή απουσία του ορατού φωτός με μηχανισμούς που αναφέρονται ως φωτοενεργοποίηση (photoreactivation) και σκιερή αποκατάσταση (dark repair) (Chong, et al., 2010).

Ωστόσο, όσον αφορά την υπολειμματική δράση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις στη βιβλιογραφία. Πολλές μελέτες αναδεικνύουν την δυσκολία των μικροοργανισμών να επαναπτυχθούν (Misstear, et al., 2013; Gill & McLoughlin, 2007) ενώ άλλες επισημαίνουν τον γρήγορο πολλαπλασιασμό τους μετά από μία τέτοια επεξεργασία (Chatzisymeon, et al., 2011).

Πίνακας 6-3: Βακτηριακή επανενεργοποίηση μετά από απολύμανση με φωτοκατάλυση. Η αρχική βακτηριακή συγκέντρωση ήταν 10^6 CFU mL⁻¹ για τα βακτήρια *E. coli* και *P. aeruginosa* και 10^5 CFU mL⁻¹ για τον *B. cereus*.

Καταλύτης (50 mg L ⁻¹)	Επανενεργοποίηση μετά από 24 h παραμονή στο σκοτάδι (CFU mL ⁻¹)			Φωτοενεργοποίηση μετά από 24 h ακτινοβολήσης υπό φυσικό φως (CFU mL ⁻¹)		
	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>B. cereus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>B. cereus</i>
TiO ₂ (P25)	30	0	3	12	0	0
TiO ₂	0	1	0	0	0	0
N-TiO ₂ (UREA)	10	0	0	0	13	0
N-TiO ₂ (TEA)	0	0	2	0	0	1
N-TiO ₂ (NH ₃)	0	18	4	0	30	3

Σε αυτό το πλαίσιο, για να εκτιμηθεί η πιθανή εκ νέου ανάπτυξη των μικροοργανισμών κάτω από τις συνθήκες που εκτελέστηκαν τα πειράματα αυτής της εργασίας, τα δείγματα μετά την φωτοκατάλυση διατηρήθηκαν στο σκοτάδι και σε φυσικό φως υπό σταθερή ανάδευση για 24 h. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-3. Στο σύνολο των αποτελεσμάτων παρατηρούμε πως τα βακτήρια δεν επανενεργοποιήθηκαν μετά την απολύμανση με χρήση των N-TiO₂ φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν. Ο πιο δραστήσιμος καταλύτης φαίνεται πως είναι ο N-TiO₂ (TEA) καθώς καθιστά τους μικροοργανισμούς ανίκανους να επαναπτυχθούν και για τα τρία είδη βακτηρίων που μελετήθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί πως ούτε ο *B. cereus* κατάφερε να επαναπτυχθεί παρόλο που είναι εξαιρετικά ανθεκτικό βακτήριο. Συμπερασματικά, τα οξειδωτικά μέσα που παράχθηκαν κάτω από τις συγκεκριμένες λειτουργικές συνθήκες κατέστρεψαν επαρκώς τις κυτταρικές μεμβράνες των βακτηρίων προκαλώντας κυτταρικό θάνατο και αποτρέποντας την επανενεργοποίησή τους.

6.2.6 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη.

Για την αύξηση της απόδοσης της απολυμαντικής διεργασίας είναι σημαντικό να βρεθεί η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη. Με στόχο την περαιτέρω διερεύνηση της ενεργότητας των φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετική συγκέντρωση καταλύτη.

Μια πρώτη επισήμανση είναι, πως με την αρχική συγκέντρωση καταλύτη που επιλέχθηκε 50 mg L^{-1} η μείωση της τάξης 5 Log μετά από 15 min επεξεργασίας για το βακτήριο *E. coli* είναι πολύ ικανοποιητική. Παρόλα αυτά στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί καλύτερα αποτελέσματα για απομάκρυνση του *E. coli* με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καταλύτη. Ειδικότερα, οι Rizzo et al. για την αδρανοποίηση του βακτηρίου *E. coli*, με αρχική συγκέντρωση 10^7 CFU mL^{-1} , με προσομοιωμένη ηλιακή φωτοκατάλυση, καταγράφουν ως βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη (N-TiO_2) 200 mg L^{-1} (Rizzo, et al., 2014). Επίσης, οι Liu et al. παρατήρησαν ολική αδρανοποίηση του *E. coli* (αρχικής συγκέντρωση 10^9 CFU mL^{-1}) με χρήση καταλύτη TiO_2 ενισχυμένου με άζωτο και συγκέντρωσης 100 mg L^{-1} μετά από 120 min επεξεργασίας με ηλιακό φως (Liu, et al., 2006). Η συγκέντρωση 100 mg L^{-1} αναφέρεται ως βέλτιστη για την θανάτωση του *E. coli* και σε άλλες μελέτες (Sethi, et al., 2014) (Malato, et al., 2009).

Σύμφωνα με τα παραπάνω για την συνέχιση των πειραμάτων επιλέχθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη 100 mg L^{-1} . Αντίστοιχα υψηλότερη συγκέντρωση καταλύτη (100 mg L^{-1}) επιλέχθηκε και για τον *B. cereus* ως ένα πολύ πιο ανθεκτικό βακτήριο.

Αντίθετα για την *P. aeruginosa* τα πειράματα εκτελέστηκαν με μικρότερη συγκέντρωση καταλύτη 25 mg L^{-1} καθώς οι πρώτες δοκιμές έδειξαν σχεδόν ολική απομάκρυνση μέσα στα πρώτα 15 min της επεξεργασίας.

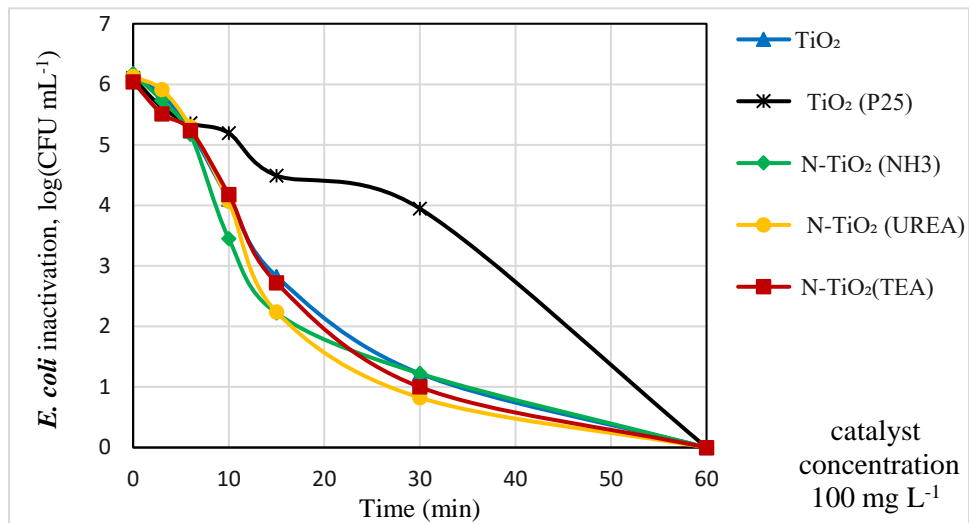
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Σχήμα 6-11 και Πίνακας 6-4) βλέπουμε πως η συγκέντρωση του καταλύτη επηρεάζει διαφορετικά την απολυμαντική απόδοση ανάλογα το είδος του καταλύτη και το είδους του του μικροοργανισμού.

Αρχικά παρατηρούμε, πως η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη στα 100 mg L^{-1} οδήγησε σε βραδύτερη αδρανοποίηση των *E. coli* και *B. cereus* κατά έναν παράγοντα 1-1.3 και 1.2-2 αντίστοιχα (Πίνακας 6-4). Είναι σημαντικό όμως να αναφερθεί, πως επετεύχθη η πλήρης απομάκρυνση της *E. coli* (με όλα τα δείγματα των φωτοκαταλυτών) (Σχήμα 6-11 (A)) και η πλήρης αδρανοποίηση του *B. cereus* (Σχήμα 6-11 (B)) παρουσία του καταλύτη $\text{N-TiO}_2(\text{TEA})$ μέσα σε 60 min ακτινοβολήσης. Ακόμα, η μείωση της συγκέντρωσης καταλύτη σε 25 mg L^{-1} στην περίπτωση της *P. aeruginosa* βελτίωσε τον ρυθμό αδρανοποίησης κατά ένα παράγοντα 1.3 (Πίνακας 6-4 και Σχήμα 6-11 (C)) και για τους τρεις ενισχυμένους καταλύτες.

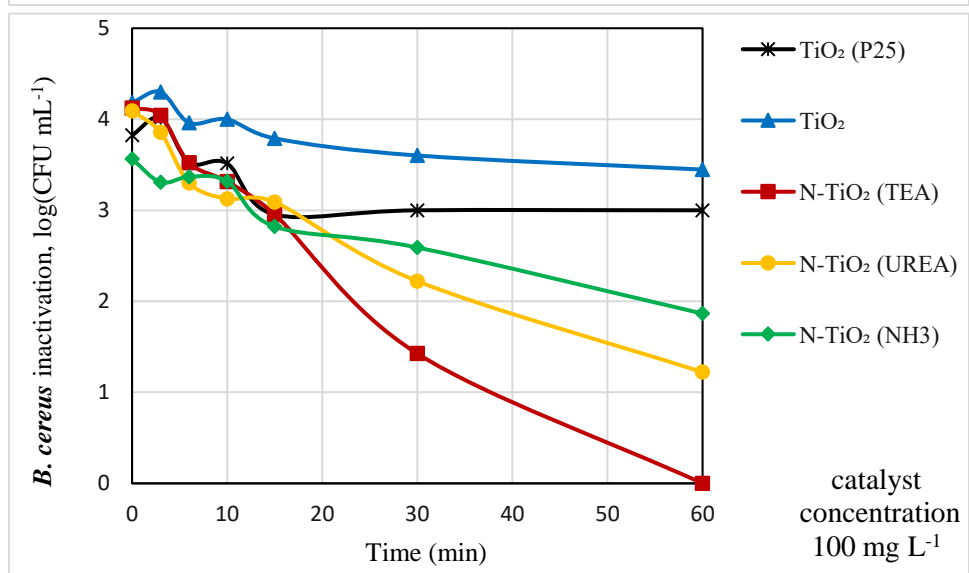
Γενικά, ο ρυθμός αδρανοποίησης αυξάνεται ταυτόχρονα με την αύξηση της φόρτισης του καταλύτη, υποδεικνύοντας ότι η προσθήκη περισσότερων σωματιδίων TiO_2 ενισχύει τον αριθμό των φωτοενεργών θέσεων (photoactive sites) στο εναίωρημα. Από κάποιο σημείο και μετά όμως η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μείωση του ρυθμού αδρανοποίησης κάτι το οποίο οφείλεται στη συσσώματωση των TiO_2 σωματιδίων και ακολούθως στη μείωση των επιφανειακών ενεργών κέντρων. Επιπρόσθετα, η υπερβολική θολερότητα του διαλύματος μπορεί να εμποδίσει τη διείσδυση της

ακτινοβολίας και να αυξήσει τα φαινόμενα διασποράς της ακτινοβολίας (Suri, et al., 2012; Rizzo, et al., 2014). Συμπερασματικά, στο τελευταίο φαινόμενο μπορούν να αποδοθούν και τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη εξαρτάται από το είδος του μικροοργανισμού που εξετάζεται και από άλλες λειτουργικές παραμέτρους όπως το είδος του καταλύτη. Οι περισσότερες έρευνες σήμερα εστιάζουν στη σημασία της γεωμετρίας του αντιδραστήρα και της έντασης της ακτινοβολίας για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης που απαιτείται σε κάθε περίπτωση (Malato et al 2009).

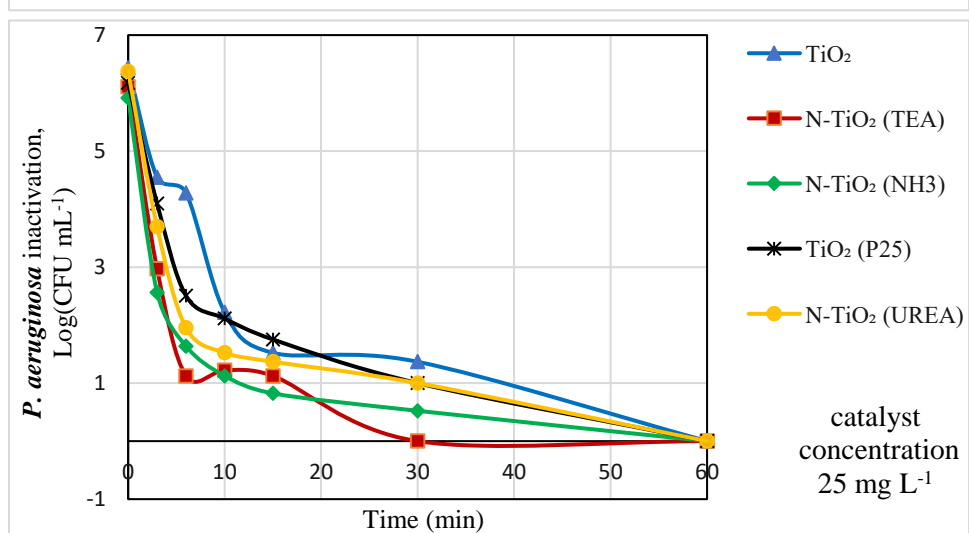
(A)



(B)



(C)



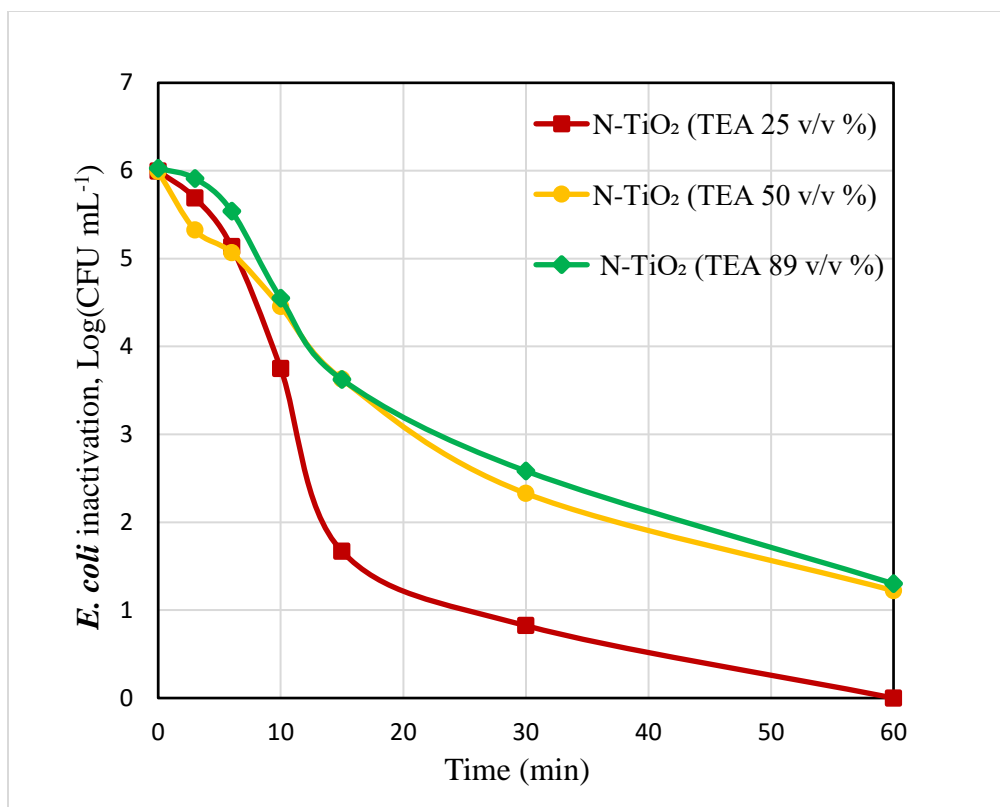
Σχήμα 6-11: Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη στη μικροβιακή αδρανιοποίηση υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία

Πίνακας 6-4: Κινητικές σταθερές και γραμμική προσαρμογή (R^2) των κινητικών της μικροβιακής αδρανοποίησης

Καταλύτης	<i>E. coli</i>		<i>B. cereus</i>		<i>P. aeruginosa</i>	
	k (min^{-1})	R^2	k (min^{-1})	R^2	k (min^{-1})	R^2
Συγκέντρωση καταλύτη: 50 mg L^{-1}						
TiO ₂ (P25)	0.14	0.97	0.12	0.94	0.33	0.96
TiO ₂	0.46	0.92	0.13	0.90	0.60	0.78
N-TiO ₂ (UREA)	0.67	0.94	0.26	0.97	0.86	0.92
N-TiO ₂ (TEA)	0.58	0.92	0.20	0.81	0.82	0.82
N-TiO ₂ (NH ₃)	0.59	0.92	0.14	0.99	0.81	0.87
Συγκέντρωση καταλύτη: 100 mg L^{-1} Συγκέντρωση καταλύτη: 25 mg L^{-1}						
TiO ₂ (P25)	0.16	0.93	0.08	0.74	0.64	0.80
TiO ₂	0.48	0.97	0.05	0.86	0.74	0.94
N-TiO ₂ (UREA)	0.53	0.93	0.21	0.99	1.11	0.87
N-TiO ₂ (TEA)	0.47	0.96	0.13	0.93	1.03	0.86
N-TiO ₂ (NH ₃)	0.58	0.96	0.07	0.88	1.04	0.80

6.2.7 Επίδραση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης

Για τη περαιτέρω διερεύνηση του απολυμαντικού δυναμικού των TiO₂ καταλυτών ενισχυμένων με άζωτο πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετα πειράματα απολύμανσης με N-TiO₂ καταλύτες με διαφορετικές συγκεντρώσεις τριαιθυλαμίνης. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν καταλύτες με συγκεντρώσεις τριαιθυλαμίνης 25, 50 και 89 v/v % και εξετάστηκε η απολυμαντική τους δράση σε εναιώρημα *E. coli* αρχικής συγκέντρωσης 10^6 CFU mL^{-1} και συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L^{-1} . Η αύξηση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ουσίας δεν φαίνεται να ενισχύει την φωτοκαταλυτική απόδοση όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-12. Η απολυμαντική δράση των καταλυτών ακολουθεί την εξής σειρά: N-TiO₂ (25 v/v %) > N-TiO₂ (50 v/v %) > N-TiO₂ (89 v/v %) καθώς οι τιμές της σταθεράς ρυθμού (k) της αδρανοποίησης *E. coli* είναι 0.58, 0.35 και 0.34 min^{-1} αντίστοιχα.



Σχήμα 6-12: Αδρανοποίηση *E. coli*, υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία καταλύτη N-TiO₂ (TEA) παρασκευασμένου με διαφορετικές συγκεντρώσεις τριαιθυλαμίνης (25, 50, 89 v/v %) αρχική συγκέντρωση πληθυσμού 10⁶ CFU mL⁻¹, συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹

Η βέλτιστη συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης είναι η 25 v/v % (Σχήμα 6-12 και Πίνακας 6-5) καθώς καταγράφει ολοκληρωτική απομάκρυνση (6 Log) του πληθυσμού της *E. coli* μέσα σε 60 min επεξεργασίας. Οι άλλοι δύο καταλύτες με συγκέντρωση πρόδρομης ουσίας 50 και 89 v/v % δεν εμφάνισαν εξίσου ικανοποιητική απομάκρυνση του πληθυσμού του βακτηρίου (μείωση της τάξης 4.5 Log) μέχρι το τέλος της επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα χαρακτηριστικά των καταλυτών, με τους δύο τελευταίους να εμφανίζουν ασθενέστερη μετατόπιση προς τα φάσμα του ορατού (Σχήμα 6-4) και μικρότερη ή ίδια μείωση του ενεργειακού χάσματος (Πίνακας 6-2) σε σχέση με τον N-TiO₂ (25 v/v %) καταλύτη.

Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν από τους Li et al. οι οποίοι επίσης παρασκεύασαν φωτοκαταλύτες ενισχυμένους με άζωτο με διαφορετικές συγκεντρώσεις της οργανικής ένωσης αιθυλενοδιαμίνη. Οι συγγραφείς παρατήρησαν πως η αύξηση της συγκέντρωσης της αιθυλενοδιαμίνης δεν οδηγεί στη γραμμική αύξηση της απόκρισης των υλικών στο φάσμα του ορατού και κατέληξαν σε μία βέλτιστη συγκέντρωση πρόδρομης ουσίας. Ακόμα εξηγούν πως αυτό το φαινόμενο μπορεί να οφείλεται στη θερμοκρασία παρασκευής των καταλυτών, καθώς θερμοκρασίες κάτω των 450 °C δεν είναι ικανές να οξειδώσουν και να απομακρύνουν τα οργανικά κατάλοιπα στην επιφάνεια του καταλύτη τα οποία προέρχονται από την αιθυλενοδιαμίνη. Έτσι η αύξηση της αιθυλενοδιαμίνης θα οδηγούσε σε αύξηση

των οργανικών υπολειμμάτων και κατά συνέπεια στη μείωση της φωτοκαλυτικής απόδοσης των υλικών (Li, et al., 2015).

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί πως η τροποποίηση των καταλυτών με doping έχει περιορισμούς όσον αφορά στη συγκέντρωση του ενισχυτή. Έχει αποδειχθεί ότι η συγκέντρωση του αζώτου που ενσωματώνεται στο TiO_2 από κάποιο σημείο και μετά δημιουργεί υψηλό αριθμό κενών θέσεων οξυγόνου και έντονη παραμόρφωση στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού. Το φαινόμενο αυτό αυξάνει την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών και κατά συνέπεια μειώνει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη (Asahi, et al., 2014).

Πίνακας 6-5: Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης και γραμμική προσαρμογή (R^2) *E. coli*, με χρήση N-TiO₂ ενισχυμένου με διαφορετικές συγκεντρώσεις τριαθυλαμίνης, αρχική συγκέντρωση 10^6 CFU mL⁻¹ και συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹

Καταλύτης	<i>E. coli</i>	
	k	R ²
N-TiO ₂ (25 v/v %)	0.58	0.92
N-TiO ₂ (50 v/v %)	0.35	0.99
N-TiO ₂ (89 v/v %)	0.34	0.92

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η απολύμανση με ηλιακή φωτοκατάλυση προσφέρει μια εναλλακτική λύση στην επεξεργασία νερού ως μία βιώσιμη και αποτελεσματική τεχνολογία. Ωστόσο, η απόδοση της μεθόδου δεν έχει διερευνηθεί εκτενώς από τους ερευνητές σε παθογόνα βακτήρια τα οποία έχουν δείξει ανθεκτικότητα σε απολυμαντικές μεθόδους και επίμονη παρουσία στα υδάτινα οικοσυστήματα. Σε αυτό το πλαίσιο, η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματεύεται τη σύνθεση ενισχυμένων φωτοκαταλυτών με άζωτο (N-TiO₂) με χρήση διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων (ουρία, τριαιθυλαμίνη-TEA, NH₃) και την απολυμαντική τους δράση έναντι στελεχών των *E. coli*, *P. aeruginosa* και *B. cereus* με χρήση τεχνητής ηλιακής ακτινοβολίας. Τα κυριότερα συμπεράσματα συνοψίζονται παρακάτω:

Από τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμό των φωτοκαταλυτών προκύπτει ότι:

- Η ειδική επιφάνεια του δείγματος TiO₂ που παρασκευάστηκε (79 m² g⁻¹) είναι μεγαλύτερη από αυτήν του εμπορικού καταλύτη TiO₂-P25 (46 m² g⁻¹). Επίσης, η ειδική επιφάνεια των ενισχυμένων με άζωτο φωτοκαταλυτών μειώθηκε σε σχέση με το δείγμα της καθαρής τιτάνιας και ο βαθμός μείωσης εξαρτάται από τη φύση της πρόδρομης ένωσης αζώτου που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή τους. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων N-TiO₂ (NH₃) και N-TiO₂ (TEA) μειώθηκε στις τιμές 29 m² g⁻¹ και 12 m² g⁻¹ αντίστοιχα, ενώ η ειδική επιφάνεια του δείγματος N-TiO₂ (UREA) δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την ενίσχυση του αζώτου. Ακόμα, η αύξηση της πρόδρομης ένωσης (τριαιθυλαμίνη) από 25 σε 50 και 89 v/v % οδηγεί σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας των φωτοκαταλυτών από 12 m² g⁻¹ σε 29 και 25 m² g⁻¹.
- Όλοι οι καταλύτες σύμφωνα με τα φάσματα XRD που ελήφθησαν, αποτελούνται από TiO₂ στη μορφή της ανατάσης. Εξαίρεση αποτελούν, οι καταλύτες TiO₂ και N-TiO₂ (UREA) οι οποίοι περιλαμβάνουν 6% και 7% μπρουκίτη αντίστοιχα.
- Από τα φάσματα XRD, παρατηρούμε ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών διαφέρει για κάθε καταλύτη. Αρχικά, το δείγμα TiO₂ που παρασκευάστηκε έχει μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών (8.7 nm) σε σχέση με τον TiO₂-P25 (23.4 nm). Η ενίσχυση με άζωτο προκαλεί αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών από 8.7 σε 18 nm με τρόπο που εξαρτάται από την πρόδρομη ένωση. Οι καταλύτες που συντέθηκαν κατατάσσονται σύμφωνα με το μέγεθος των κρυσταλλιτών με την εξής σειρά: TiO₂ < N-TiO₂ (UREA) < N-TiO₂ (TEA) < N-TiO₂ (NH₃). Ακόμα, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης δεν μεταβάλλει το μέγεθος το κρυσταλλιτών. Τα δείγματα N-TiO₂ (TEA) με συγκεντρώσεις τριαιθυλαμίνης 25, 50 και 89 v/v % έχουν μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών 11.5-11.7 nm.
- Σύμφωνα με τα φάσματα DRS, τα ενισχυμένα δείγματα N-TiO₂ παρουσιάζουν αυξημένη απόκριση στο φάσμα του ορατού σε σχέση με τα δείγματα της καθαρής τιτάνιας (TiO₂, TiO₂-P25). Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα TiO₂ και TiO₂-P25 έχουν παρόμοιο ενεργειακό χάσμα (3.17 και 3.14 eV) ενώ η ενίσχυση με άζωτο προκαλεί μείωση του ενεργειακού χάσματος των καταλυτών από 3.17 σε 2.89 eV σύμφωνα με την ακόλουθη φθίνουσα σειρά: TiO₂ ~ TiO₂-P25 > N-TiO₂ (UREA) > N-TiO₂ (NH₃) > N-TiO₂ (TEA). Η μείωση του ενεργειακού χάσματος καθορίζεται από τη φύση της πρόδρομης ένωσης που επιλέχθηκε για τη σύνθεση των δειγμάτων. Ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης 89 v/v % έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα (2.99 eV) από τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με

συγκεντρώσεις 50 και 25 v/v % (2.89 eV). Από αυτό το αποτέλεσμα συμπεραίνουμε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ουσίας δεν οδηγεί απαραίτητα σε καταλύτες με βελτιωμένες οπτικές ιδιότητες. Συνοψίζοντας, όλοι οι ενισχυμένοι φωτοκαταλύτες εμφανίζουν βελτιωμένη απόκριση στο φάσμα του ορατού και αυτό οφείλεται στην ενσωμάτωση του αζώτου στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 .

Από τα αποτελέσματα της απολύμανσης με φωτοκατάλυση προκύπτει ότι:

- Η απολυμαντική ικανότητα των N- TiO_2 φωτοκαταλυτών υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία είναι καλύτερη σε σχέση με αυτήν των μη ενισχυμένων και για τα τρία βακτηριακά είδη που εξετάστηκαν. Αυτό, έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υλικών. Πιο συγκεκριμένα, η ενεργότητα των φωτοκαταλυτών σύμφωνα με τους ρυθμούς αδρανοποίησης και των τριών βακτηρίων οδηγεί στην παρακάτω ταξινόμηση τους: N- TiO_2 (UREA) > N- TiO_2 (NH_3) ~ N- TiO_2 (TEA) > TiO_2 > TiO_2 -P25. Η φύση της πρόδρομης ένωσης δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την απολυμαντική δράση των καταλυτών. Όλα τα παραπάνω ισχύουν για συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹ και αρχική συγκέντρωση του μικροβιακού πληθυσμού 10⁶ CFU mL⁻¹.
- Το είδος του μικροοργανισμού παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας. Τα βακτήρια *E. coli* και *P. aeruginosa* τα οποία χαρακτηρίζονται ως Gram-αρνητικά, αδρανοποιήθηκαν ικανοποιητικά σε υδατικά διαλύματα με απομάκρυνση της τάξης 6 Log μετά από 60 min επεξεργασίας, με αρχική συγκέντρωση 10⁶ CFU mL⁻¹ και συγκέντρωση καταλύτη 50 mg L⁻¹. Ειδικότερα ο ρυθμός αδρανοποίησης της *P. aeruginosa* είναι μεγαλύτερος από αυτόν της *E. coli* κατά έναν παράγοντα 1.4-1.58. Στις ίδιες συνθήκες, ο *B. cereus* ένα Gram-θετικό και ανθεκτικό βακτήριο δεν αδρανοποιείται επαρκώς, με μέγιστη μείωση της τάξης 4 Log μετά από 60 min επεξεργασίας. Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα γίνεται κατανοητό πως το κάθε βακτηριακό είδος μπορεί να εμφανίζει άλλη ανθεκτικότητα στο οξειδωτικό στρες των φωτοκαταλυτικών διεργασιών, με την πιο έντονη διαφοροποίηση να εντοπίζεται μεταξύ των Gram-αρνητικών και των Gram-θετικών βακτηρίων.
- Η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη επίσης μεταβάλλει σημαντικά την απολυμαντική απόδοση. Παρατηρείται ελάττωση του ρυθμού αδρανοποίησης των βακτηρίων με αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στη συσσωμάτωση των TiO_2 σωματιδίων (λόγω υπερβολικής φόρτισης) στα διαλύματα, η οποία μειώνει τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του καταλύτη και παρεμποδίζει τη διείσδυση της ακτινοβολίας. Η αύξηση της συγκέντρωσης των φωτοκαταλυτών από 50 σε 100 mg L⁻¹ σε πειράματα αδρανοποίησης των *E. coli* και *B. cereus* βακτηρίων οδήγησε στην επιβράδυνση της διεργασίας κατά έναν παράγοντα 1-1.3 και 1.2-2 αντίστοιχα. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί πως παρουσία καταλύτη N- TiO_2 (TEA) συγκέντρωσης 100 mg L⁻¹ επετεύχθη η ολοκληρωτική αδρανοποίηση του ανθεκτικού *B. cereus* (μείωση της τάξης 6 Log) μετά από 60 min ακτινοβολήσης. Επίσης, η μείωση της φόρτισης του καταλύτη από 50 σε 25 mg L⁻¹ στην περίπτωση της *P. aeruginosa* οδηγεί σε βελτίωση του ήδη ικανοποιητικού ρυθμού αδρανοποίησης κατά έναν παράγοντα 1.3.
- Η αύξηση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ουσίας στη σύνθεση των φωτοκαταλυτών δεν φαίνεται να βελτιώνει την απολυμαντική τους δράση. Οι φωτοκαταλύτες με διαφορετικές συγκεντρώσεις τριαιθυλαμίνης κατατάσσονται σύμφωνα με την ικανότητα τους να

αδρανοποιούν πληθυσμούς *E. coli* σε υδατικά διαλύματα υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, στην εξής σειρά: N-TiO₂ (25 v/v %) > N-TiO₂ (50 v/v %) > N-TiO₂ (89 v/v %). Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα οπτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων.

- Η πηγή της ακτινοβολίας έχει μεγάλη επίπτωση στην απόδοση της διεργασίας. Πειράματα με φίλτρα που κόβουν την υπεριώδη ακτινοβολία έδειξαν ανεπαρκή αδρανοποίηση των μικροοργανισμών υποδεικνύοντας πως η φωτοκαταλυτική ενεργότητα των δειγμάτων επωφελείται σημαντικά από την υπεριώδη ακτινοβολία, παρά τη βελτιωμένη απόκριση που εμφανίζουν στο φάσμα του ορατού.
- Τα βακτήρια, δεν έδειξαν κάποια άξια λόγου επανενεργοποίηση μετά το πέρας της επεξεργασίας -ειδικά αν λάβουμε υπόψη την υψηλή αρχική συγκέντρωση των μικροβιακών πληθυσμών- τόσο υπό συνθήκες σκότους όσο και υπό φυσικό φωτισμό. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός, πως ο *B. cereus* επίσης δεν επανεργοποιήθηκε παρόλο που χαρακτηρίζεται ως ένα επίμονο και ανθεκτικό βακτήριο.

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, η απόδοση της διεργασίας μεταβάλλεται σημαντικά από τις λειτουργικές παραμέτρους που εξετάστηκαν όπως το είδος του καταλύτη, το είδος του βακτηρίου, την πηγή ακτινοβολίας, τη συγκέντρωση του καταλύτη, τη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης αζώτου. Κάθε παράμετρος έχει διαφορετικό αντίκτυπο στην απόδοση της απολύμανσης με το είδος του μικροοργανισμού να παίζει καθοριστικό ρόλο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο συνδυασμός των παραμέτρων όπως το είδος του βακτηρίου με το είδος του καταλύτη έχοντας υπόψιν ότι ο *B. cereus* αδρανοποιείται πλήρως μόνο παρουσία του N-TiO₂ (TEA) φωτοκαταλύτη. Για τη σωστή εφαρμογή της μεθόδου, ο σχεδιασμός των λειτουργικών παραμέτρων πρέπει να γίνεται σύμφωνα με το κατά περίπτωση μικροβιακό φορτίο του νερού. Η ικανοποιητική αδρανοποίηση βακτηρίων όπως ο *B. cereus* και η *P. aeruginosa* τα οποία έχουν δείξει ανθεκτικότητα σε συμβατικές μεθόδους απολύμανσης και το γεγονός ότι δεν έλαβε χώρα κάποια σημαντική επανενεργοποίηση των παθογόνων, αναδεικνύουν την ηλιακή φωτοκατάλυση με N-TiO₂ καταλύτες ως μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο στην απολύμανση νερού.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ως συνέχεια της συγκεκριμένης διατριβής θα μπορούσαν να ερευνηθούν τα εξής:

- Η σύνθεση νέων φωτοκαταλυτών ενισχυμένων με άζωτο για περαιτέρω βελτίωση των χαρακτηριστικών τους και ειδικότερα των οπτικών τους ιδιοτήτων. Για την επίτευξη αυτού του στόχου μπορούν να παρασκευαστούν καταλύτες με διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους έψησης.
- Η ενίσχυση του TiO_2 με διαφορετικές συγκεντρώσεις NH_3 . Ο καταλύτης $\text{N-TiO}_2(\text{NH}_3)$ προσφέρει ισχυρή αδρανοποίηση και θα μπορούσε να δείξει διαφορετικό βαθμό ενσωμάτωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 από την οργανική ένωση τριαιθυλαμίνη.
- Η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των N-TiO_2 καταλυτών.
- Η αξιολόγηση των φωτοκαταλυτών ως προς την ικανότητά τους να αδρανοποιούν και άλλα ανθεκτικά είδη όπως είναι οι ιοί και οι κύστες πρωτοζώων.
- Η επίπτωση της φωτοκατάλυσης στην κυτταρική δομή των βακτηρίων. Με αυτό τον τρόπο θα μπορεί να αξιολογηθεί καλύτερα η ανθεκτικότητα που παρουσιάζουν, υπό τις συνθήκες στρες της φωτοκατάλυσης, διαφορετικές βακτηριακές ομάδες όπως τα Gram-αρνητικά και τα Gram-θετικά βακτήρια.
- Η επίδραση της υδατικής μήτρας όπως φυσικά νερά και υγρά απόβλητα. Σε αυτές τις συνθήκες μειώνεται δραστικά η απόδοση της φωτοκατάλυσης και αυξάνεται η πιθανότητα επανενεργοποίησης των μικροοργανισμών.
- Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της απολύμανσης με φωτοκατάλυση όπως η ένταση της ακτινοβολίας, η αρχική συγκέντρωση του μικροοργανισμού, η θερμοκρασία και το pH.
- Η επίδραση της πηγής της ακτινοβολίας με εκτέλεση πειραμάτων σε φυσικό ηλιακό φως.

8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ansari, S., Khan, M., Ansari, O. & MH, C., 2016. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis. *NewJ.Chem.*, Volume 40, pp. 3000-3009.

Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H. & Ohwaki, T., 2014. Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects. *Chemical reviews*, 114(19), pp. 9824-9852.

Asahi, R. et al., 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *science*, 293(5528), pp. 269-271.

Batzill, M., Morales, E. & Diebold, U., 2006. Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase. *Physical review letters*, 96(2), p. 026103.

Benabbou, A. et al., 2007. Photocatalytic inactivation of Escherischia coli: Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Appl Catal B Environ*, Volume 76, p. 257 – 263.

Birben, N. C., Tomruk, A. & Bekbolet, M., 2017. The role of visible light active TiO₂ specimens on the solar photocatalytic disinfection of E. coli.. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), pp. 12618-12627.

Bitton:, G., 2005. “*Wastewater microbiology*” 3rd Edition. New Jersey: John Wiley and Sons.
Bottone, E., 2010. Bacillus cereus, a Volatile Human Pathogen.. *Clin Microbiol Rev.*, 23(2), pp. 382-98.

Burda, C. et al., 2003. Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles. *Nano Letters*, 3(8), p. 1049–1051.

Carp, O., Huisman, C. & Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry.*, 32(1-2), pp. 33-177.

Chatzisymeon, E., Droumpali, A., Mantzavinos, D. & Venieri, D., 2011. Disinfection of water and wastewater by UV-A and UV-C irradiation: application of real-time PCR method. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 10(3), pp. 389-395.

Chong, M., Jin, B., Chow, C. W. & Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, Volume 44, p. 2997.

Clancy, J., Hargy, T., Marshall, M. & Dyksen, J., 1998. UV light inactivation of *Cryptosporidium* oocysts. *J. Am. Water Works Assoc.*, 90 (9), pp. 92-102.

Constanza, C. & Ricard, M., 2018. Genotoxicity of disinfection byproducts and disinfected waters: A review of recent literature. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, Volume 831, pp. 1-12.

Cristo, D., Leopardi, A., Quintiliani, C. & Marinis, G., 2015. Drinking water vulnerability assessment after disinfection through chlorine. *Procedia Engineering* 119, p. 389 – 397.

Daghrir, R., Drogui, P. & Robert, D., 2013. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10), p. 3581–3599.

Dalrymplea, O. K., Stefanakosa, E., Trotsb, A. M. & Goswamia, Y. D., 2010. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental* , 98(1-2), pp. 27-38.

Daniela., H., Schmalz., V., Worch., T. & Dittmar., E., 2013. Limits of UV disinfection: UV/electrolysis hybrid technology as a promising alternative for direct reuse of biologically treated wastewater. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, Volume 7, pp. 442-45.

Di Valentin, C. et al., 2007. N-doped TiO₂: Theory and experiment. *Chemical Physics*, 339(1-3), pp. 44-56.

Ding, N. et al., 2013. Kinetics of ozone inactivation of infectious prion protein. *Appl. Environ. Microbiol.*, 79 (8) , pp. 2721-2730.

Dong, S. et al., 2015. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. *RSC Adv.*, Volume 5, 14610.

Dunlop, S. et al., 2008. Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* spores on TiO₂ electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 196, pp. 113-119.

Etacheri, V. et al., 2013. A Highly Efficient TiO₂-xCx Nano-heterojunction Photocatalyst for Visible Light Induced Antibacterial Applications. *ACS applied materials & interfaces*, 5(5), pp. 1663-1672.

Falkinham, J. O., 2017. Pseudomonas aeruginosa as an Indicator for Opportunistic Premise Plumbing Pathogens. *JSM Microbiology*, 5(2), p. 1042.

Fang, W., Xing, M. & Zhang, J., 2017. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Volume 32, pp. 21-39.

Fisher, M. et al., 2013. Nitrogen and Copper doped visible light active TiO₂ photocatalysts for water decontamination.. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 130, pp. 8-13.

Fujishima, A., Rao, T. & Tryk, D., 2000. Titanium dioxide photocatalysis.. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 1(1), p. 1-21.

Galbavy, E., Ram, K. & Anastasio, C., 2010. 2-Nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry.. *J Photochem Photobiol A, Chem*, Volume 209, pp. 186-192.

Gill, L. & McLoughlin, O., 2007. Solar Disinfection Kinetic Design Parameters for Continuous Flow Reactors. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129(1), pp. 111-118.

Gogniat, G. et al., 2006. The bactericidal effect of TiO₂ photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity.. *FEMS Microbiol. Lett.* 258,, pp. 18-24.

Han, X., Zhou, F., Li, L. & Wang, C., 2013. Morphology Control of Anatase TiO₂ Spindly Octahedra with Exposed High-Index {401} Facets and Application in Lithium-Ion Batteries.. *Chemistry—An Asian Journal*, 8(7), pp. 1399-1403.

Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A., 2005. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *J.JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 44(12), pp. 8269-8285.

Hernández-Alonso, M., Fresno, F., Suárez, S. & Coronado, J., 2009. "Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities". *Energy & Environmental Science*, Volume 2, pp. 1231-1257.

Herrmann, J.-M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), pp. 115-129.

Herrmann, J., 2005. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Top. Catal.* 14, p. 48.

Hijnen, W., Beerendonk, E. & Medema, G., 2006. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. *Water Research* , Volume 40, pp. 3-22.

Huang, W., Fang, G. & Wang, C., 2005. The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water.. *Sci. Total Environ.* 345 (1-3),, p. 261–272.

Hu, Y. et al., 2011. Effects of N Precursor on the Agglomeration and Visible Light Photocatalytic Activity of N-Doped TiO₂ Nanocrystalline Powder. *J Nanosci Nanotechnol.* , 11(4), pp. 3434-44.

Ihara, T. et al., 2003. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(2), pp. 403-409.

Kim, S. et al., 2013. Bacterial inactivation in water, DNA strand breaking, and membrane damage induced by ultraviolet-assisted titanium dioxide photocatalysis. *Water Res.*, 47(13), pp. 4403-11.

Kühn, K. P. et al., 2003. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. *Chemosphere* , 53(1), pp. 71-77.

Kuo, Y., Su, T., Kung, F. & Wu, T., 2011. A study of parameter setting and characterization of visible-light driven nitrogen-modified commercial TiO₂ photocatalysts.. *J Hazard Mater* 190, 190(1-3), pp. 938-944.

Kuznetsov, V. & Serpone, N., 2006. Visible Light Absorption by Various Titanium Dioxide Specimens. *The Journal of Physical Chemistry B* , 110(50), p. 25203-25209.

Lazarova, V. & Bahri, A., 2004. *Water reuse for irrigation: agriculture, landscapes, and turf grass*. s.l.:CRC PRESS.

Li, H. et al., 2015. A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method. *Applied Surface Science*, Volume 344, p. 112–118.

Li, H. et al., 2015. A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method.. *Applied Surface Science*, Volume 344, p. 112–118.

Li, Q., Wu, P., Xie, R. & Shang, J. K., 2010. Enhanced photocatalytic disinfection of microorganisms by transition-metal-ion-modification of nitrogen-doped titanium oxide. *Journal of Materials Research*, 25(1), pp. 167-176.

Liu, Y., Li, J., Qiu, X. & Burda, C., 2006. Novel TiO₂ Nanocatalysts for Wastewater Purification-Tapping Energy from the Sun. *Water Practice and Technology*, 1(4), p. 47–54.

Livraghi, S. et al., 2006. Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light. *Journal of the American Chemical Society*, 128(49), p. 15666–15671.

Luo, Z. et al., 2015. Crystalline Mixed Phase (Anatase / Rutile) Mesoporous Titanium Dioxides for Visible Light Photocatalytic Activity.. *Chem Mater*, Volume 27, p. 6–17.

Mahy, J. G. et al., 2016. Towards a large scale aqueous sol-gel synthesis of doped TiO₂: Study of various metallic dopings for the photocatalytic degradation of p-nitrophenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, , Volume 329, p. 189–202.

Malato, S. et al., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, Volume 147, pp. 1-59.

Mamane, H. et al., 2014. The role of physical and operational parameters in photocatalysis by N-doped TiO₂ sol-gel thin films.. *Chem. Eng.J.*, 257, p. 159–169.

Maness, P. et al., 1999. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism.. *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 65, pp. 4094-4098.

Mansouri, J., Harrisson, S. & Chen, V., 2010. Strategies for controlling biofouling in membrane filtration systems: challenges and opportunities. *J. Mater. Chem.*, pp. 4567-4586.

Marugán J, v. G. R. P. C., 2010. Kinetics and influence of water composition on photocatalytic disinfection and photocatalytic oxidation of pollutants.. *Environ Technol. (13)*, pp. 1435-40.

Matsunaga, T. & Namba, Y., 1984. Detection of Microbial Cells by Cyclic Voltammetry. *Anal. Chim. Acta* , Volume 159, p. 87–94.

Mena, K. & Gerbab, C., 2009. Risk Assessment of *Pseudomonas aeruginosa* in Water.. *Reviews of environmental contamination and toxicology*. , Volume 201, pp. 71-115.

Metcalf & Eddy, 2003. Wastewater Engineering: Treatment Disposal Reuse, 4th edn. McGraw-Hill Companies Inc.

Missteart, D., Murtagh, J. & Gill, L., 2013. The Effect of Dark Periods on the UV Photolytic and Photocatalytic Disinfection of *Escherichia coli* in a Continuous Flow Reactor.. *Journal of Solar Energy Engineering* , 135(2), p. 021012.

N. Serpone, 2006. Photocatalysts?, Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation. *J. Phys. Chem. B* 110, p. 24287–24293..

Nakamura, I. et al., 2000. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal.. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161(1-2), p. 205–212.

Nakamura, R., Tanaka, T. & Nakato, Y., 2004. Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes. *J. Phys. Chem. B*, Volume 118, pp. 10617-10620.

Pal, A., Pehkonen, S. O., Liya, E. Y. & Ray, M. B., 2007. Photocatalytic inactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria using fluorescent light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* , 186(2-3), pp. 335-341.

Pal, A., Pehkonen, S., Yu, L. & Ray, M., 2007. Photocatalytic inactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria using fluorescent light. *J. Photochem. Photobiol. A* 186 .

Pelaez, M. et al., 2012. "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications". *Applied Catalysis B: Environmental*, 125,, p. 331– 349.

Petala, A. et al., 2014. Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ photocatalysts with tunable response to solar radiation. *Applied Surface Science*, Volume 305, p. 281–291.

Pexara, A. & Govaris, A., 2010. *Bacillus cereus*: an important foodborne pathogen. *Journal of the Hellenic Veterinary Medical Society*, Volume 61.

Ratnayaka, D. D., Brandt, M. J. & and K. M. Johnson, 2009. *Twort's Water Supply 6th Edition*. s.l.:s.n.

Reddy, K. M. et al., 2005. S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: synthesis, characterization and redox charge transfer study. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11), p. 3352–3358.

Rengifo-Herrera, J. A., Kiwi, J. & Pulgarin, C., 2009a.. N, S co-doped and N-doped Degussa P-25 powders with visible light response prepared by mechanical mixing of thiourea and urea. Reactivity toward E.coli sinactivation and phenol oxidation under simulated solar irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 205(2-3), pp. 109-115.

Rengifo-Herrera, J. A. et al., 2009b.. Abatement of organics and Escherichia coli by N, S co-doped TiO₂ under UV and visible light. Implications of the formation of singlet oxygen (¹O₂) under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(3-4), pp. 398-406.

Rice, E. W., Adcock, N. J., Sivaganesan, M. & Rose, L. J., 2005. Inactivation of spores of *Bacillus anthracis* Sterne, *Bacillus cereus*, and *Bacillus thuringiensis* subsp. *Israelensis* by chlorination. *Applied and environmental microbiology*, 71(9), pp. 5587-5589.

Richardson, S. et al., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research Volume 636, Issues 1–3, 2007,*, pp. 178-242.

Rincon, A. & Pulgarin, C., 2004. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂ implications in solar water disinfection. *Appl. Catal. B: Environ.*, 51(4), pp. 283-302.

Rincon, A. & Pulgarin, P. C., 2003. Photocatalytical inactivation of E.coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration.. *Appl. Catal. B: Environ.*, Volume 44, pp. 263-284.

Rizzo, L. et al., 2014. Effect of solar simulated N-doped TiO₂ photocatalysis on the inactivation and antibiotic resistance of an E. coli strain in biologically treated urban wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental* 144, p. 369– 378.

Rumaiz, A. et al., 2009. Oxygen vacancies in N doped anatase TiO₂ : Experiment and first-principles calculations.. *Applied Physics Letters*, 95(26), p. 262111.

Sacco, O. et al., 2012. Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light on n-doped TiO₂ photocatalysts.. *International Journal of Photoenergy* , Volume 2012.

Sanz, E., Dávila, I., Andrade Balao, J. & Quiroga Alonso, J., 2007. Modelling of reactivation after UV disinfection: Effect of UV-C dose on subsequent photoreactivation and dark repair. *Water Research*, 41(14), pp. 3141-3151.

Serpone, N., 2006. Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts?. *The Journal of Physical Chemistry B* , 110(48), pp. 24287-24293.

Sethi, D. et al., 2014. Water disinfection through photoactive modified titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Volume 130, p. 310–317.

Sichel, C., Tello, J., Cara, M. & Fernandez-Ibanez, P., 2007. Effect of UV solar intensity and dose on the photocatalytic disinfection of bacteria and fungi.. *Catal. Today*, Volume 129, pp. 152-160.

Sinha, R. & Häder, D., 2002. UV-induced DNA damage and repair: a review. *Photobiol Sci* , 1(4), p. 225–236.

Soni, S. D. G. H. M. G. A., 2013. Visible light induced cell damage of Gram positive bacteria by N-doped TiO₂ mesoporous thin films.. *Thin Solid Films* 531, p. 559–565.

Spadavecchia, F. et al., 2011. Electronic structure of pure and N-doped TiO₂ nanocrystals by electrochemical experiments and first principles calculations.. *J Phys Chem C*, Volume 115, p. 6381–6391.

Suib, S., 2013. New and future developments in catalysis : catalysis for remediation and environmental concerns.. *Elsevier Ltd*.

Sun, M., Fang, Y., Suna, S. & Wang, Y., 2016. Surface co-modification of TiO₂ with N doping and Ag loading for enhanced visible-light photoactivity. *RSC Advances*, 6(15), pp. 12272-12279.

Suri, R. P. S., Thornton, H. M. & Muruganandham, M., 2012. Disinfection of water using Pt- and Ag-doped TiO₂ photocatalysts.. *Environmental Technology* , 33(14), pp. 1651-1659.

Swetha, S., Santhosh, S. M. & and Geetha Balakrishna, R., 2010. Enhanced Bactericidal Activity of Modified Titania in Sunlight against *Pseudomonas aeruginosa*, a Water-Borne Pathogen.. *Photochemistry and photobiology*, 86(5), p. 1127–1134.

Tsydenova, O., Batoev, V. & Batoeva, A., 2015. Solar-Enhanced Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Simultaneous Removal of Pathogens and Chemical Pollutants. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 12(8), pp. 9542-9561.

Tsydenova, et al., 2015. Solar-Enhanced Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Simultaneous Removal of Pathogens and Chemical Pollutants. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, Volume 12 (8), pp. 9542-9561.

Van Grieken, R. et al., 2010. Comparison between the photocatalytic inactivation of Gram-positive *E. faecalis* and Gram-negative *E. coli* faecal contamination indicator microorganisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1-2), pp. 212-220.

Venieri, D., Chatzisyneon, E. & Markogiannaki, E., 2013. Inactivation of *Bacillus anthracis* in water by photocatalytic, photolytic and sonochemical treatment. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 12, 12(4), pp. 645-52.

Venieri, D. et al., 2014. Solar light and metal-doped TiO₂ to eliminate water-transmitted bacterial pathogens: Photocatalyst characterization and disinfection performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 154–155, p. 93–101.

Venieri, D. et al., 2017. Solar photocatalysis as disinfection technique: Inactivation of *Klebsiella pneumoniae* in sewage and investigation of changes in antibiotic resistance profile. *Journal of Environmental Management*, Volume 195, pp. 140-147.

Venieri, D. & Mantzavinos, D., 2017. *Disinfection of Waters/Wastewaters by Solar Photocatalysis*. Berlin: Springer, Berlin, Heidelberg.

Vijay, M. et al., 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.

Wang, W., Huang, G., Yu, J. C. & Wong, P. K., 2015. Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: Development of photocatalysts and mechanisms. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES* 34, p. 232–247.

Wang, Y. et al., 2011. Visible light active N-doped TiO₂ prepared from different precursors: Origin of the visible light absorption and photoactivity.. *Applied Catalysis B: Environmental* , 104(3-4), p. 268–274.

WHO, 2014. *Preventing diarrhoea through better water, sanitation and hygiene*. s.l.:World Health Association.

WHO, W. H. O., 2008. Guidelines for Drinking-water Quality. *THIRD EDITION INCORPORATING THE FIRST AND SECOND ADDENDA Volume 1 Recommendations Geneva*.

Willett, K. & Hites, R., 2000. Chemical actinometry: using o-Nitrobenzaldehyde to measure lamp intensity in photochemical experiments.. *J Chem Educ* , Volume 77, p. 900.

Wong, M. et al., 2006. Visible-light-induced bactericidal activity of a nitrogen-doped titanium photocatalyst against human pathogens. *Appl Environ Microbiol* , Volume 72, p. 6111–6116.

Xiao, Y. et al., 2017. Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: A review. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 58, pp. 51-63.

Xi, J., Zhang, F., Lu, Y. & Hu, H.-Y., 2017. A novel model simulating reclaimed water disinfection by ozonation. *Separation and Purification Technology*, Volume 179, pp. 45-52.

Xiong, P. & Hu, J., 2013. Inactivation/reactivation of antibiotic-resistant bacteria by a novel UVA/LED/TiO₂ system. *Water Research*, 47(13), pp. 4547-4555.

Xu, J. et al., 2015. Preparation of brookite titania quasi nanocubes and their application in dye-sensitized solar cells.. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(14), pp. 7453-7462.

Yang, G. et al., 2010. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry* 20, 20(25), pp. 5301-5309.

Yang, X. & Wang, Y., 2008. Photocatalytic effect on plasmid DNA damage under different UV irradiation time. *Build. Environ.*, Volume 43, p. 253–257.

Yoo, S. et al., 2015. Inactivation of pathogenic bacteria inoculated onto a Bacto™ agar model surface using TiO₂-UVC photocatalysis, UVC and chlorine treatments.. *J Appl Microbiol* , Volume 119, p. 688–69.

Yu, J. et al., 2005. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania.. *Environmental science & technology*, 39(4), p. 1175–1179.

Zhao, J. et al., 2009. Effect of UVA irradiance on photocatalytic and UVA inactivation of *Bacillus cereus* spores. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 94(2), pp. 96-100.

Ξεκουκουλωτάκης, Ν., 2016. Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης για την Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Διαλέξεις, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος,.

Παναγιωτοπούλου, Π., 2006. Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός καινοτόμων καταλυτών για την αντίδραση μετατόπισης του Co με ατμό (WGS) σε χαμηλές θερμοκρασίες και κινητική μελέτη. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Παναγιωτοπούλου, Π., 2015. Ειδικά θέματα καταλυτικών επιφανειών και καταλυτικών διεργασιών για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Πανεπιστημιακές διαλέξεις, Χανιά: Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Πεταλά, Α., 2013. Α. Πεταλά, Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών με απόκριση στην ορατή ακτινοβολία για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πάτρα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Χατζησυμεών, Ε., 2009. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων κατεργασίας ελιάς με εφαρμογή χημικών και βιολογικών διεργασιών. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά..