

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών & Μηχανικών
Περιβάλλοντος



«Απολύμανση έρματος με χρήση νανοφυσαλίδων όζοντος»

“Disinfection of ballast water using ozone nanobubble technology”

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κωνσταντίνος Κάτρης

Νοέμβριος 2021, Χανιά



Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επιβλέποντα Ομότιμο Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη για την πολύτιμη συμβολή του στην εκπόνηση αυτής της εργασίας. Οι ιδέες του ήταν εξαιρετικά ενδιαφέρουσες αποτελώντας κίνητρο για περαιτέρω επιστημονική μελέτη.

Ευχαριστώ πολύ και τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για την αποδοχή τους. Συγκεκριμένα, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Δανάη Βενιέρη και την Διδάκτορα κ. Εύη Συρανίδου.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαιτέρως την υποψήφια διδάκτορα κ. Πετρούλα Σερίδου για την ατελείωτη υποστήριξη που μου προσέφερε από την αρχή ως το τέλος της εργασίας. Χωρίς εκείνη η επίτευξη του στόχου θα ήταν αναμφίβολα αδύνατη. Της εύχομαι καλή σταδιοδρομία σαν Διδάκτωρ!

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου που ήταν δίπλα μου καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου από το 2015 μέχρι σήμερα.

«Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης».

Περίληψη

Η παγκόσμια εμπορευματική διακίνηση στην συντριπτική πλειοψηφία της πραγματοποιείται δια θαλάσσης με κατάλληλα πλοία. Εδώ και δεκαετίες η ναυτιλία αποτελεί την κορυφαία επιλογή για διακινήσεις αγαθών ανά την υφήλιο. Ωστόσο όμως, αναπόφευκτα αυτό οδηγεί στο να υπάρχει μεγάλο περιβαλλοντικό αποτύπωμα στον πλανήτη, που γεννά ανησυχητικές σκέψεις την σημερινή περίοδο για την αντιμετώπιση των έντονων περιβαλλοντικών προκλήσεων. Οι δύο μεγαλύτερες αιτίες που αποδίδονται για την επιβάρυνση του περιβάλλοντος από την ναυτιλία είναι: οι εκπομπές τοξικών ρύπων από τους κινητήρες εσωτερικής καύσεως καθώς επίσης και η – εν πολλοίς – ανεξέλεγκτη διάθεση θαλασσινού νερού, το οποίο χρησιμοποιείται ως έρμα. Οι δεξαμενές έρματος σε ένα πλοίο γεμίζουν και εκκενώνουν θαλασσινό νερό για να ισοσταθμίσουν την μείωση του βάρους που πραγματοποιείται κατά την φορτοεκφόρτωση των εμπορευμάτων. Συνεπώς, από μόλις ένα πλοίο χιλιάδες κυβικά θαλασσινού νερού που φορτώθηκαν από μια θαλάσσια πιθανώς ρυπασμένη περιοχή μπορεί να διατεθεί σε μια άλλη με εντελώς διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Από το 2018 ο Διεθνής Οργανισμός Ναυσιπλοΐας (IMO) έχει θεσπίσει περιβαλλοντικά όρια για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του θαλασσινού νερού που εκκενώνονται από τα πλοία. Οι μέθοδοι απολύμανσης του νερού αυτού είναι ποικίλες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η απολύμανση του θαλασσινού νερού με χρήση Νανοφουσαλίδων Όζοντος. Πραγματοποιείται ανάλυση για το κατά πόσο αποδίδει στην απολύμανση έναντι του συμβατικού οζονισμού με μακροφουσαλίδες, καθώς επίσης και για το ποσοστό εξουδετέρωσης των βακτηρίων που αναφέρεται στον περιβαλλοντικό κανονισμό D2 του IMO. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της αλατότητας και της αρχικής συγκέντρωσης όζοντος στη διαδικασία οζονισμού, επιβεβαιώνοντας την ραγδαία αντίδραση του όζοντος με τα βρωμικά και χλωρικά ιόντα που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό. Κατά την πειραματική διαδικασία απολύμανσης με χρήση νανοφουσαλίδων όζοντος, προσθέτοντας 10^7 CFU/mL αρχικής βακτηριακής συγκέντρωσης των βακτηρίων *Escherichia coli* και *Enterococci*, η απόδοση της απολύμανσης ($CFU_{Inactivated}/mg$ ozone) αυξάνεται με την αύξηση της αλατότητας με την ίδια αρχική συγκέντρωση όζοντος.

Abstract

The majority of freight transportation internationally is carried by vessels. For a very long time, maritime remains the top choice in the ways of global transportation. Nevertheless, since maritime is so widespread across the world, it certainly has an impact in sea ecosystems, leaving an ecological footprint. Two most important factors of sea environment pollution are: the toxic gas emissions from internal combustion ship engines, and the uncontrolled discharge of ballast water. Each vessel has its own ballast water tanks that are occasionally filled with sea water in order to regulate the freight weight loss when travelling with less cargo. Therefore, very large amount of sea water, possibly contaminated from foreign sea shores may be illegally discharged at a totally different coastal area without any local authority control. In 2018, International Maritime Organization (comm. IMO) established a regulation framework (D2 regulation) concerning restrictions on discharged sea water quality standards. Many shipyard companies have developed ballast water disinfection systems that manage to treat and discharge ballast sea water completely cleaned. In this thesis a new way of sea water disinfection is being examined. More specifically, sea water is treated by using ozone nanobubbles which are expected to maintain the ozone in a more stable way than ordinary macrobubbles. Apart from the significance of the bubbles size, bacteria inactivation analysis is also a very important aspect that shows whether this water treatment method has capabilities or not. Moreover, the effect of salinity and initial ozone concentration on the ozonation process was studied. During the experimental process of sea water disinfection, bacteria was added to the saline water with an initial bacterial concentration of 10^7 CFU/mL of *Escherichia coli* and *Enterococci*. The ultimate disinfection effect ($\text{CFU}_{\text{inactivated}}/\text{mg ozone}$) was increased by the increase of salinity.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 2 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	4
2.1 Έρμα	4
2.2 Μικροοργανισμοί.....	5
2.3 IMO.....	7
4.1 Διεργασίες απολύμανσης έρματος.....	8
4.2 Όζον.....	9
2.5.1 Ιδιότητες	10
2.5.2 Παραγωγή όζοντος.....	11
2.5.3 Εφαρμογές.....	12
4.3 Νανοφυσαλίδες	13
2.6.1 Ιδιότητες	14
2.6.2 Τρόποι Παραγωγής Νανοφυσαλίδων	18
2.6.3 Ανίχνευση Νανοφυσαλίδων.....	19
2.6.4 Εφαρμογές Νανοφυσαλίδων	20
4.4 Νανοφυσαλίδες Όζοντος	20
2.7.1 Εφαρμογές Νανοφυσαλίδων	22
Κεφάλαιο 3 Πειραματική Διαδικασία.....	23
3.1 Ποσοτικοποίηση συγκέντρωσης όζοντος – Μέθοδος Indigo	23
3.2 Προετοιμασία της βακτηριακής συγκέντρωσης.....	25
3.3 Όργανα Μετρήσεων.....	26
3.3.1 Εκτίμηση κατανομής νανωσωματιδίων.....	26
3.3.2 Φασματοσκοπία (Spectroscopy)	29
3.3.3 Μέτρηση ORP/RedOx.....	30
3.4 Ανάλυση πειραματικής διαδικασίας	31
Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα.....	33
4.1 Χωρίς την προσθήκη βακτηρίων.....	33

4.1.1 Πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας	33
4.1.2 Πειράματα συνεχούς λειτουργίας	45
4.2 Προσθήκη μικροοργανισμών.....	47
4.2.1 Επίδραση αλατότητας στην απόδοση της απολύμανσης - MBs.....	47
4.2.2 Απολύμανση θαλασσινού νερού με προσθήκη βακτηρίων <i>Enterococci</i> - NBs	50
4.2.3 Απολύμανση θαλασσινού νερού με προσθήκη βακτηρίων <i>E. coli</i> -NBs	50
4.2.4 Σύγκριση ποιότητας απολύμανσης με χρήση μάκρο – και νανοφυσαλίδων	52
Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα.....	55
Σύνοψη πειραματικών δεδομένων.....	55
Ανάδειξη πλεονεκτημάτων στην χρήση νανοφυσαλίδων όζοντος	55
Προτάσεις για βελτίωση της μεθόδου & μελλοντική έρευνα	56
Βιβλιογραφία	58

Εικόνες

Εικόνα 2. 1. Είδη δεξαμενών έρματος (Wankhede, 2019)	4
Εικόνα 3. 1 Τα αντιδραστήρια Indigo σε διαφορετικές συγκεντρώσεις O ₃	24
Εικόνα 3. 2 Η επίδραση του οζονισμού στις βακτηριακές αποικίες.	26
Εικόνα 3. 3 Συσκευή ανίχνευσης και καταγραφής νανοσωματιδίων (Shimadzu Japan, 2015)...	27
Εικόνα 3. 4 Σχέση μεταξύ της διαμέτρου των σωματιδίων και του μοτίβου κατανομής του φωτός (Shimadzu Japan, 2015)	28
Εικόνα 3. 5 Σκέδαση/Περίθλαση φωτός από το σωματίδιο (Shimadzu Japan, 2015)	28
Εικόνα 3. 6 Φασματοφωτόμετρο εργαστηρίου (Shimadzu Europa, 2009).....	30
Εικόνα 3. 7 Φορητό Ηλεκτρόδιο ORP/RedOx (Hach ORP - Meter, 2015)	31
Εικόνα 3. 8 Πειραματική διαδικασία μέσω διαγράμματος ροής.....	31

Πίνακες

Πίνακας 2.1 Επιτρεπόμενα όρια των μικροοργανισμών στο νερό έρματος σύμφωνα με την οδηγία D2 του IMO.....	7
Πίνακας 2.2 Θετικά και αρνητικά στοιχεία της εκάστοτε μεθόδου απολύμανσης (Bakalar, 2016), (Stehouwer, Buma and Peperzak, 2015), (Jung et al., 2017).....	9
Πίνακας 2.3 Ενδεικτικές τιμές αποτελεσματικότητας οζόνωσης σε διάφορα πειράματα	13
Πίνακας 2.4 Ενδεικτικά δεδομένα για το ζ δυναμικό	17
Πίνακας 2.5 Βασικά πεδία χρήσης ναοφυσαλίδων (Azevedo, Oliveira and Rubio, 2019).....	20
Πίνακας 2.6 Τα βασικά πεδία εφαρμογής των ναοφυσαλίδων όζοντος.	22

Διαγράμματα

Διάγραμμα 2 1 Συγκέντρωση διαλυμένου όζοντος ανάλογα με τον χρόνο λειτουργίας του διαχυτήρα (Hu and Xia, 2018)	21
Διάγραμμα 4. 1 Μείωση στην συγκέντρωση όζοντος (SW vs DI)	33
Διάγραμμα 4. 2 Μείωση συγκεντρώσεων όζοντος σε αλατότητα 3.3 PSU	34
Διάγραμμα 4. 3 Μείωση συγκεντρώσεων όζοντος σε αλατότητα 8.1 PSU	35
Διάγραμμα 4. 4 Μείωση συγκεντρώσεων όζοντος σε αλατότητα 15.7 PSU	35
Διάγραμμα 4. 5 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 0.9 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας	36
Διάγραμμα 4. 6 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 1.2 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας	37
Διάγραμμα 4. 7 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 1.7 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας	37
Διάγραμμα 4. 8 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 1.2 & 0.9 ppm αντίστοιχα, με ή χωρίς αλατότητα (SW vs DI)	38
Διάγραμμα 4. 9 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 1.6 & 1 ppm αντίστοιχα, με ή χωρίς αλατότητα (SW vs DI).....	38
Διάγραμμα 4. 10 Κατανάλωση όζοντος σε νερό με αλατότητα 3.51 PSU με την παρουσία ναοφυσαλίδων.....	39

Διάγραμμα 4. 11 Κατανάλωση όζοντος σε νερό με αλατότητα 8.06 PSU	40
Διάγραμμα 4. 12 Κατανάλωση όζοντος σε νερό με αλατότητα 15.49 PSU	40
Διάγραμμα 4. 13 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 0.5 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας με την παρουσία ναοφουσαλίδων	41
Διάγραμμα 4. 14 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 1 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας με την παρουσία ναοφουσαλίδων	41
Διάγραμμα 4. 15 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 1.19 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας με την παρουσία ναοφουσαλίδων	42
Διάγραμμα 4. 16 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 0.5 & 1 ppm αντίστοιχα, με ή χωρίς αλατότητα (SW vs DI) και με την παρουσία ναοφουσαλίδων	43
Διάγραμμα 4. 17 Σύγκριση της αυτοδιάσπασης του όζοντος με την παρουσία και χωρίς των ναοφουσαλίδων σε απιονισμένο νερό.....	44
Διάγραμμα 4. 18 Σύγκριση της αυτοδιάσπασης του όζοντος με την παρουσία και χωρίς των ναοφουσαλίδων σε θαλασσινό νερό.....	44
Διάγραμμα 4. 19 Ταξινόμηση μεγεθών και κατανομή πλήθους ναοφουσαλίδων.....	45
Διάγραμμα 4. 20 Μείωση συγκέντρωσης όζοντος ανάλογα με τον τύπο νερού	46
Διάγραμμα 4. 21 Επίδραση της μείωσης της θερμοκρασίας του νερού στην συγκέντρωση όζοντος	47
Διάγραμμα 4. 22 Κατανάλωση του όζοντος.....	48
Διάγραμμα 4. 23 Απολύμανση μικροοργανισμών E.coli	49
Διάγραμμα 4. 24 Ο δείκτης οξειδοαναγωγής ORP.....	49
Διάγραμμα 4. 25 Απόδοση απολύμανσης του βακτηρίου Enterococcus σε διαφορετικές αλατότητες.....	50
Διάγραμμα 4. 26 Απόδοση απολύμανσης του βακτηρίου E. coli σε διαφορετικές αλατότητες.	51
Διάγραμμα 4. 27 Σύγκριση αποτελεσματικότητας απολύμανσης (Enterococci vs E. coli).....	51
Διάγραμμα 4. 28 Υπολειμματική συγκέντρωση όζοντος σε διάφορες αναλογίες διαλυμάτων ναοφουσαλίδων.....	52
Διάγραμμα 4. 29 Κατανάλωση όζοντος ανάλογα με τον χρόνο σε θαλασσινό και απιονισμένο νερό και σε αναλογία 30% NBs	53
Διάγραμμα 4. 30 Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ORP σε θαλασσινό και απιονισμένο νερό και σε αναλογία 30% NBs	53

Διάγραμμα 4. 31 Εξουδετέρωση του βακτηρίου E. coli ανάλογα με το είδος νερού σε θαλασσινό και απιονισμένο νερό και σε αναλογία 30% NBs.....	54
---	----

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

Εδώ και πολλές δεκαετίες το μεγαλύτερο μέρος του παγκοσμίου εμπορίου και διεθνών μεταφορών βασίζεται στην Ναυτιλία. Πιο συγκεκριμένα, το μεγαλύτερο μέρος των εμπορευμάτων ανά τον κόσμο μεταφέρεται με πλοία, τα οποία σε κάθε ταξίδι τους μπορούν να μεταφέρουν χιλιάδες τόνους φορτίου μέχρι τον τελικό προορισμό τους. Πρέπει να τονισθεί ότι είναι σχεδιασμένα να ταξιδεύουν με καθορισμένο βάρος φορτίου με κάποιο εύρος (min, max), έτσι ώστε να διατηρείται η απαραίτητη ευστάθεια πλεύσεως. Για αυτό το σκοπό, υπάρχουν ειδικές δεξαμενές οι οποίες τροφοδοτούνται/αδειάζουν με θαλασσινό νερό, κοινώς έρμα με σκοπό να αναπληρώσουν την διαφορά βάρους όταν αυτό καθίσταται αναγκαίο. Στην περίπτωση που τα πλοία εκτελούν διαδρομές από ένα θαλάσσιο οικοσύστημα σε ένα άλλο, η φόρτιση και αποφόρτιση των δεξαμενών έρματος εγκυμονεί κινδύνους που απειλούν και μπορούν να επηρεάσουν το φυσικό περιβάλλον κάθε θάλασσας. Αυτό οδηγεί στο να διαταράσσεται η ευαίσθητη ισορροπία των θαλασσίων οικοσυστημάτων καθώς η εισαγωγή οργανισμών, γνωστοί ως βιοεισβολείς και η εγκατάστασή τους σε οικοσυστήματα εκτός του φυσικού περιβάλλοντός τους παρουσιάζουν επιζήμιες επιπτώσεις όπως η αλλοίωση της βιοποικιλότητας και η ποιοτική υποβάθμιση των οικοσυστημάτων.

Όπως είναι λογικό με μια τόσο διαδεδομένη χρήση έρματος οι αρμόδιες αρχές κινητοποιούνται για να αναλάβουν δράση ενάντια στην ανεξέλεγκτη διάθεση αυτού. Η σύμβαση D2 του IMO αφορά την διασφάλιση της προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος και ως εκ τούτου έχουν θεσπιστεί ανώτατα όρια ως προς τους μικροοργανισμούς κατά την διαδικασία του αφερματισμού των πλοίων. Γίνεται, επομένως κατανοητό ότι είναι αναγκαίο σε κάθε πλοίο να υπάρχει ένα σύστημα διαχείρισης/επεξεργασίας νερού έρματος. Προς αντιμετώπιση αυτής της απειλής μελετάται και εξελίσσεται διαρκώς η τεχνολογία απολύμανσης νερού έρματος, με τις αποδοτικές τεχνολογίες να είναι πολλές.

Το σύστημα εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ευρέως γνωστό στο διεθνές εμπόριο καθώς είναι μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους απολύμανσης. Οι ανεπιθύμητοι μικροοργανισμοί αδρανοποιούνται από την υπεριώδη ακτινοβολία. Σημαντικότερο μειονέκτημα είναι ότι η τεχνολογία αυτή έχει επιπλοκές όταν το νερό που απολυμαίνεται έχει έντονη θολερότητα (Fokanov, Gavrilova and Fokanov, 2019). Επίσης διαδεδομένο σύστημα είναι αυτό της ηλεκτρόλυσης ή ηλεκτροχλωρίωσης. Όταν το νερό έρματος φτάσει στην δεξαμενή που γίνεται η απολύμανση, το ηλεκτρόδιο προκαλεί χημική αντίδραση στα ιόντα χλωρίου που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό, παράγοντας υποχλωριώδες οξύ (HOCl). Ωστόσο, μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι τυχούσα υπολειμματική συγκέντρωση υποχλωριώδους οξέος μπορεί να προσβάλει τα θαλάσσια οικοσυστήματα ή ακόμα και τα υλικά μέρη στις δεξαμενές έρματος (διάβρωση) (Cha *et al.*, 2015).

Η μέθοδος της οζόνωσης του νερού αποτελεί ένα επίσης διαδεδομένο σύστημα απολύμανσης. Γενικά το όζον θεωρείται ισχυρό οξειδωτικό και αποδοτικό λόγω της ισχυρής του οξειδωτικής δράσης ενάντια σε μικροοργανισμούς και ιούς. Όσον αφορά στο θαλασσινό νερό η χημεία του όζοντος είναι διαφορετική λόγω της παρουσίας των ιόντων βρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, το όζον αντιδρά χημικά με τα ιόντα χλωρίου (Cl^-) και βρωμίου (Br^-) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται υποχλωριώδη και υποβρωμιώδη οξέα αντίστοιχα, τα οποία έχουν και αυτά απολυμαντική δράση (Sugita *et al.*, 1992). Παρόλα αυτά, η χρήση του όζοντος μπορεί να καταστεί μερικές φορές αναποτελεσματική, όπως για παράδειγμα στην μελέτη απολύμανσης του βακτηρίου βακίλου χόρτου (*Bacillus subtilis*), εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων όζοντος που απαιτούνται για την αδρανοποίηση βακτηρίων που παράγουν ενδοσπόρια, τα οποία έχουν βρεθεί να είναι πιο ανθεκτικά (Oemcke and Van Leeuwen, 2004). Οι υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος που είναι αναγκαίες για την πλήρη αδρανοποίηση των μικροοργανισμών πέραν της ανθεκτικότητάς αυτών μπορεί να οφείλεται στην αστάθεια του όζοντος λόγω της γρήγορης αυτοδιάσπασής του το οποίο οδηγεί σε χαμηλή υπολειμματική συγκέντρωση.

Από την άλλη πλευρά, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει κεντρίσει η τεχνολογία των αέριων νανοφουσαλίδων η οποία έχει εφαρμοστεί ήδη σε πολλούς τομείς επεξεργασίας υδάτων. Πιο συγκεκριμένα είναι οι φουσαλίδες αερίου που έχουν διάμετρο μικρότερη από 1 μm και παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ιδιότητες με την σημαντικότερη να είναι η μεγάλη παραμονή στο νερό λόγω της μηδενικής άνωσης. Σημαντικά πλεονεκτήματα είναι επίσης ότι μπορούν να παραμένουν στο υγρό για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και ότι έχουν υψηλή δυνατότητα μεταφοράς μάζας, μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, καθώς επίσης επιτυγχάνουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό (Singh *et al.*, 2021). Επομένως, γίνεται κατανοητό ότι ο συνδυασμός της τεχνολογίας των νανοφουσαλίδων με το όζον μπορεί μειώσει τον ρυθμό αυτό-διάσπασης, καθώς και να ενισχύσει την υπολειμματική του συγκέντρωση.

Στην μελέτη αυτή ο σκοπός είναι να προσομοιωθεί σε εργαστηριακή κλίμακα ένα σύστημα επεξεργασίας θαλασσινού νερού με νανοφουσαλίδες όζοντος. Οι σημαντικότερες παράμετροι που αξιολογούνται είναι: το ποσοστό εξουδετέρωσης των μικροοργανισμών, η δόση του όζοντος που απαιτείται καθώς και η υπολειμματική του συγκέντρωση.

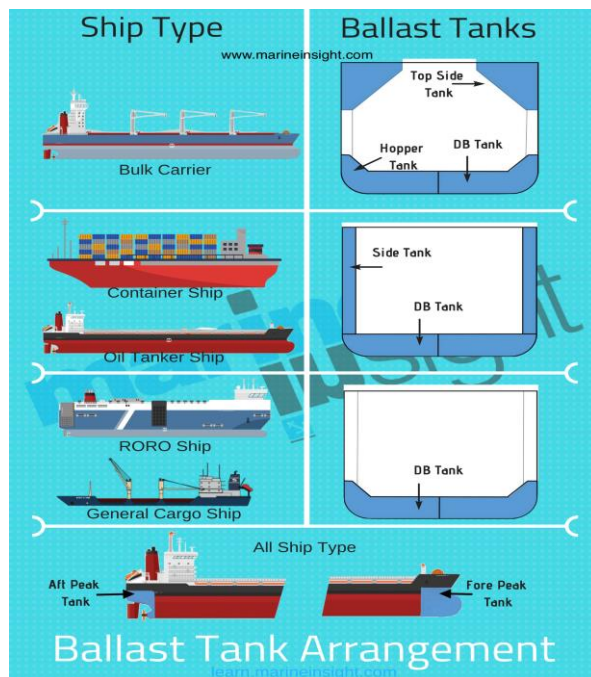
Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία υπάρχουν τα εξής Κεφάλαια:

- Το **Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή** αναφέρεται στον στόχο της διπλωματικής εργασίας, παρουσιάζοντας την σύντομη περιγραφή του προβλήματος καθώς και της μεθόδου απολύμανσης που προτείνεται.
- Στο **Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Υπόβαθρο** παρουσιάζονται αναλυτικά οι ορισμοί, οι έννοιες και οι θεωρίες, των οποίων η κατανόηση είναι απαραίτητη για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.
- Στο **Κεφάλαιο 3: Πειραματική Διαδικασία** εξηγείται αναλυτικά το πειραματικό μέρος που πραγματοποιείται σε αυτήν την μελέτη, από τα αντιδραστήρια που απαιτούνται μέχρι και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων.
- Το **Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα** περιλαμβάνει την επεξεργασία και την ανάλυση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τα πειράματα μέσω της παρουσίασης με γραφήματα και διαγράμματα των δεδομένων που προέκυψαν, καθώς και σχολιασμός αυτών.
- Το **Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα** παρουσιάζει τα βασικά συμπεράσματα στο τελικό στάδιο της μελέτης. Επίσης γίνεται αναφορά στις προτάσεις για περαιτέρω έρευνα πάνω στο θέμα αυτό.

Κεφάλαιο 2 Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Έρμα

Με τον όρο Έρμα (Ballast) νοείται το θαλασσινό νερό που χρησιμοποιείται ως αντίβαρο με σκοπό να αποφέρει ευστάθεια σε ένα πλοίο. Συγκεκριμένα, το θαλασσινό νερό εισέρχεται από κατώτερες δεξαμενές του σκάφους (sea chest), με στόχο να προσφέρει την απαιτούμενη υδροδυναμική ευστάθεια και ευελιξία όταν το πλοίο έχει ελάχιστο ή ακόμα και μηδενικό φορτίο. Χωρίς το έρμα το πλοίο δεν θα έχει την απαραίτητη ευστάθεια με αποτέλεσμα την ενδεχόμενη ανατροπή του. Η πρακτική αυτή επιτυγχάνει την μείωση των υδροστατικών πιέσεων που δημιουργούνται λόγω της διαφοράς πίεσης ανάλογα με την βύθιση. Στην Εικόνα 2.1 αποτυπώνονται τα είδη των δεξαμενών έρματος ανάλογα με τον τύπο του πλοίου (φορτηγό πλοίο, container πλοίο, δεξαμενόπλοια και επιβατικά πλοία). Ο τύπος του πλοίου καθορίζει την κατανομή του βάρους.



Εικόνα 2. 1. Είδη δεξαμενών έρματος (Wankhede, 2019)

Κατά την διαδικασία ερματισμού, τα πλοία γεμίζουν με θαλασσινό νερό τις δεξαμενές έρματος κατά την εκφόρτωση των φορτίων τους στους λιμένες άφιξης και εν συνεχεία, αποβάλουν το νερό έρματος, έτσι ώστε να φορτώσουν εκ νέου εμπορεύματα από άλλες περιοχές. Τα πλοία κυρίως τα εμπορικά εκτελούν υπερατλαντικά ταξίδια με αποτέλεσμα το νερό έρματος κατά την διάρκεια του αφερματισμού να καταλήγει σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα με διαφορετική

βιοποικιλότητα. Σύμφωνα με τον IMO την σημερινή εποχή περίπου 3-10 δισεκατομμύριο τόνοι θαλάσσιου νερού έρματος μεταφέρονται ανά την υφήλιο κάθε χρόνο, οι οποίοι αντιστοιχούν σε πάνω από 7000 είδη ζωντανών οργανισμών (IMO, 2017).

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού έρματος, όπως η αλατότητα, το pH, διαφέρουν ανά περιοχή, επομένως δεν μπορούν να ζήσουν όλοι οι μικροοργανισμοί σε όλα τα περιβάλλοντα. Σημειώνεται επίσης ότι ο κύκλος ερματισμού/αφερματισμού αλλά και οι δεξαμενές έρματος, λόγω της απουσίας φωτός και οξυγόνου και της διαφοροποίησης της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια του ταξιδιού, αποτελούν αρνητικό στοιχείο για τα έμβια όντα. Συνεπώς, η πλειοψηφία των οργανισμών δεν μπορεί να επιβιώσει ώστε τελικά να απελευθερώνονται αδρανοποιημένα στο λιμάνι φόρτωσης εμπορευμάτων. Επιπρόσθετα, το σκοτάδι μέσα στις δεξαμενές αποτελεί δυσμενή συνθήκη για τους φωτοσυνθετικούς μικροοργανισμούς. Όσοι μικροοργανισμοί επιβιώνουν κατά το ταξίδι τους μπορεί λόγω των περιβαλλοντικών συνθηκών του νέου οικοσυστήματος να μην μπορέσουν να εγκατασταθούν και να προσαρμοστούν και εν συνεχεία να θανατωθούν. Ωστόσο, οι ανθεκτικότεροι οργανισμοί που θα καταφέρουν να επιβιώσουν, να προσαρμοστούν και να εγκατασταθούν στα νέα περιβάλλοντα, υπάρχει πιθανότητα να αποτελέσουν απειλή για τα νέα οικοσυστήματα λόγω της αλληλεπίδρασής τους με τα τοπικά είδη και τους διαθέσιμους πόρους της περιοχής, όπως επίσης και να προκαλέσουν βλάβες στην οικονομία ή την ανθρώπινη υγεία (IMO BWT Convention, 2017).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περιβαλλοντική καταστροφή που έγινε το 1992 στην ευρύτερη περιοχή του Κόλπου του Μεξικού όπου ανιχνεύθηκαν μεγάλες ποσότητες του τοξικού βακτηρίου *Vibrio cholerae* καταστρέφοντας μεγάλο μέρος του τοπικού θαλάσσιου οικοσυστήματος και των κοραλλιογενών υφάλων. Μετά από μακροχρόνια έρευνα της Αμερικανικής ακτοφυλακής (USCG) βρέθηκε ότι η κύρια πηγή της επιδημίας ήταν η ανεξέλεγκτη διάθεση νερού έρματος (McCarthy and Khambaty, 1994).

2.2 Μικροοργανισμοί

Μικροοργανισμοί είναι όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί που έχουν μέγεθος μικρότερο από τα 0.1 mm. Διακρίνονται σε 5 βασικές κατηγορίες, τους μύκητες, τα μικροφύκη, τα πρωτόζωα, τα βακτήρια και τους ιούς. Το θαλάσσιο περιβάλλον περιέχει πολύ ευρύ πεδίο ειδών μικροοργανισμών το οποίο παίζει καθοριστικό ρόλο στην έναρξη της τροφικής αλυσίδας στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Το νερό έρματος περιέχει πολλά διαφορετικά είδη μικροοργανισμών με ξεχωριστές ιδιότητες το καθένα (Hess-Erga *et al.*, 2019). Επιπρόσθετα, παθογόνος μικροοργανισμός ονομάζεται ο κάθε μικροοργανισμός, μύκητες, πρωτόζωα, βακτήρια, που μπορεί να προκαλέσει ασθένειες και λοιμώξεις σε έναν άλλο ζωντανό οργανισμό (Richards *et al.*, 2018).

Σύμφωνα με τον κανονισμό D2 τα βακτήρια που συναντώνται στο θαλάσσιο έρμα και λειτουργούν ως δείκτες ποιότητας νερού είναι τα *Escherichia coli*, *Intestinal enterococci* & *Toxicogenic Vibrio cholera*. Αναλυτικότερα:

- *E. coli*

Το *Escherichia coli*, συντομ. *E. Coli*, είναι ένα αρνητικό κατά Gram, ραβδοειδούς σχήματος κολοβακτηρίδιο. Συναντάται πολύ συχνά σε υδατικό περιβάλλον και μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα μολύνσεων και ασθενειών (Lacasa *et al.*, 2013). Σύμφωνα με τον IMO αποτελεί βασικό δείκτη ποιοτικών χαρακτηριστικών του θαλασσινού νερού καθώς θεωρείται ένα εύκολα ανιχνεύσιμο στοιχείο που δίνει πληροφορίες για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της εκάστοτε θαλάσσιας περιοχής (Cabrinini *et al.*, 2019). Επιπλέον, το βακτήριο *E. coli* είναι υπεύθυνο για αρκετές παθήσεις του γαστρεντερικού συστήματος σε ανθρώπους και άλλα ζώα όπως τα μεγάλα ψάρια. Συγκεκριμένα, βακτηριακά στελέχη του *E. coli* μπορούν να προκαλέσουν ασθένειες στο έντερο και στο στομάχι των ζώων, προσδίδοντας έντονα συμπτώματα και επιπλοκές στην υγεία (Soleimani *et al.*, 2021). Εκτός από το θαλασσινό νερό, θεωρείται δείκτης ποιότητας πόσιμου νερού.

- *Enterococci*

Οι *Enterococci* είναι βακτηριακοί μικροοργανισμοί ο οποίοι χαρακτηρίζονται ως Gram θετικοί κόκκοι και δυνητικά αναερόβιοι. Επιπλέον, η ποιότητα των υδάτων εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα των εντερόκοκκων (Escobar *et al.*, 2015). Όπως και στο *E. coli*, ο IMO θεωρεί την ανίχνευση εντερόκοκκου βασικό στοιχείο στην ποιότητα του θαλασσινού νερού. Το βακτήριο εντερόκοκκου αναπτύσσεται σε ζώα και ανθρώπους προκαλώντας τους ήπιες συνήθως μολυσματικές ασθένειες. Παρατηρούνται συχνά σε υδάτινα περιβάλλοντα όπως ποταμοί, λίμνες, ωκεανοί καθώς και σε νερά αποχέτευσης. Η παρουσία του εντερόκοκκου ίσως να μην είναι τόσο επικίνδυνη για την υγεία των ανθρώπων, ωστόσο είναι σημάδι που υποδεικνύει την ύπαρξη μικροβιακού φορτίου στα ύδατα προμηνύοντας την ανίχνευση και άλλων πιο μολυσματικών μικροοργανισμών όπως ιοί και πρωτόζωα. Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι αποτελεί έναν προπομπό για εκτεταμένη ρύπανση που μπορεί να υπάρχει στα νερά που πραγματοποιήθηκε έλεγχος. Τέλος, με την εξουδετέρωση τέτοιου είδους μικροοργανισμών μπορεί να διασφαλιστεί ένα μεγάλο μέρος της προστασίας των θαλάσσιων οικοσυστημάτων προς όφελος της καλής εννοούμενης οικονομικής ναυτιλιακής ανάπτυξης - ευμάρειας (US EPA, 2021).

- *Πλαγκτόν*

Το πλαγκτόν αποτελεί ένα σύνολο έμβιων θαλάσσιων μικροοργανισμών που αναπτύσσεται στα επιφανειακά νερά των ωκεανών. Τα σύνολα αυτά κινούνται ανάλογα με την κατεύθυνση των ρευμάτων και πολλές φορές παρουσιάζουν τοξικά χαρακτηριστικά για τα κατά τόπους θαλάσσια οικοσυστήματα. Διακρίνεται σε δύο βασικές κατηγορίες, το φυτοπλαγκτόν και το ζωοπλαγκτόν. Το πλαγκτόν μπορεί να ταξιδεύσει και μέσω του νερού έρματος των πλοίων γεγονός που καθιστά αναγκαία την απολύμανση (Cabrinini *et al.*, 2019).

- *Vibrio cholerae*

Γνωστό και ως βακτήριο της χολέρας, είναι ένα αρνητικό-Gram βακτήριο ραβδοειδούς σχήματος εξαιρετικά υψηλής μολυσματικής ικανότητας και μεταξύ άλλων είναι υπεύθυνο για αρκετές ανθρώπινες ασθένειες κατά το παρελθόν. Το *Vibrio* αποτελεί ένα γένος βακτηρίων που μπορεί να βρεθεί σε οποιοδήποτε θαλάσσιο οικοσύστημα απειλώντας ανθρώπους και ζώα. Πιο συγκεκριμένα, το βακτήριο αναπτύσσεται στο πεπτικό σύστημα των οργανισμών δημιουργώντας έντονα συμπτώματα ασθένειας ή ακόμη και θάνατο. Η διάδοση του *Vibrio* αποτελεί μεγάλη απειλή διότι η εξάπλωση του εντείνεται μέσω της τροφικής αλυσίδας (Baker *et al.*, 2018).

2.3 IMO

Ο IMO και οι συναφείς οργανώσεις, κατανοούν το αντίκτυπο της μεταφοράς αλλόχθονων οργανισμών διαμέσου του νερού έρματος, και προσπαθούν μέσω κανονισμών να προτείνουν στους πλοιοκτήτες και στα ναυπηγεία να εγκαταστήσουν σύγχρονα συστήματα διαχείρισης και επεξεργασίας του νερού έρματος, προκειμένου να αποτραπεί η επέκταση αυτής της περιβαλλοντικής πρόκλησης. Πιο συγκεκριμένα, η σύμβαση D2 του IMO αφορά την διασφάλιση της προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος κατά την διαδικασία του ερματισμού/αφερματισμού των πλοίων. Έχει μπει σταδιακά σε ισχύ και είναι επικυρωμένη σε περισσότερες από 60 χώρες, συμπεριλαμβανομένων και των ΗΠΑ που εκτελούνται και ελέγχονται από την Αμερικανική Ακτοφυλακή (USCG). Επί της ουσίας, η σύμβαση αυτή διαδέχεται και συμπληρώνει την παλαιότερη σύμβαση D1, η οποία μεταξύ άλλων αναφέρει ότι τα πλοία πρέπει να ερματίζουν/αφερματίζουν, τουλάχιστον κατά 95%, σε ανοιχτή και βαθιά θάλασσα, μακριά από παραθαλάσσιες περιοχές ή λιμένες. (IMO BWT Convention, 2017)

Το πλαίσιο D2 έχει τεθεί σταδιακά σε ισχύ παγκοσμίως από τις 8 Σεπτεμβρίου 2018, [IMO, “Implementing the Ballast Water Convention”]. Εν συνεχεία, τα πλοία που εντάσσονται στο πλαίσιο D2 υποχρεούνται να πληρούν τα παρακάτω κριτήρια, αναφορικά με την ποιότητα νερού κατά τον αφερματισμό. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.1) αναφέρονται τα νομοθετικά όρια που ισχύουν σε παγκόσμια κλίμακα σχετικά με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του θαλασσινού νερού που απορρίπτεται από τα πλοία.

Πίνακας 2.1 Επιτρεπόμενα όρια των μικροοργανισμών στο νερό έρματος σύμφωνα με την οδηγία D2 του IMO.

ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΣΥΝΑΝΤΩΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΘΑΛΑΣΣΑ					
ΕΙΔΟΣ	<i>Phytoplankton/Zooplankton</i> D≥50 μm	<i>Phytoplankton/Zooplankton</i> 10μm≤D≤50μm	<i>Vibrio cholerae</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Intestinal enterococci</i>
ΟΡΙΑΚΗ ΤΙΜΗ	10/m ³	10/m ³	1 CFU/ 100 mL	250 CFU/ 100 mL	100 CFU/ 100 mL

4.1 Διεργασίες απολύμανσης έρματος

Κάθε ναυπηγική εταιρία που καλείται να κατασκευάσει ένα πλοίο θα πρέπει να επιλέξει σύμφωνα με τις ανάγκες και δυνατότητες που έχει, ποιο σύστημα επεξεργασίας θαλασσινού νερού έρματος θα εγκαταστήσει στα πλοία της. Οι βασικότερες μέθοδοι απολύμανσης είναι οι εξής:

- *Ηλεκτρόλυση*

Η ηλεκτρόλυση αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους επεξεργασίας νερού καθώς χρησιμοποιείται κατά κόρον στην απολύμανση του νερού ύδρευσης και στην επεξεργασία αστικών λυμάτων. Η απολύμανση επιτυγχάνεται σε θαλασσινό νερό ή νερό που περιέχει χλωριούχο νάτριο με την παραγωγή απολυμαντικού που περιέχει χλώριο καθώς διέρχεται από το διάλυμα ηλεκτρικό ρεύμα. Η επιτόπια παραγωγή του υποχλωριώδους οξέος (χλωρίνη) στο νερό αντιδρά άμεσα εξουδετερώνοντας το μικροβιακό φορτίο. Η παρουσία ιόντων και αλάτων στο νερό επιδρά θετικά στην ποιότητα της απολύμανσης, σε συνδυασμό με το υπολειμματικό χλώριο που υπάρχει στο νερό με σκοπό να αποτρέψει φαινόμενα ανακαλλιέργειας των μικροοργανισμών (Bakalar, 2016).

- *Ακτινοβολήση με υπεριώδεις ακτίνες UV*

Η απολύμανση νερού με υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία νερού. Όσον αφορά το θαλασσινό νερό οι ακτίνες UV εξουδετερώνουν άμεσα τους μικροοργανισμούς, καταστρέφοντας την κυτταρική δομή τους. Στην ουσία, οι υπεριώδεις ακτίνες εισέρχονται στο εσωτερικό των κυττάρων προκαλώντας ζημιά στο γεννητικό υλικό DNA των μικροοργανισμών το οποίο οδηγεί τελικά στην θανάτωσή τους (Casas-Monroy *et al.*, 2016).

- *Οζόνωση*

Η οζόνωση είναι ένα εξίσου δημοφιλές σύστημα απολύμανσης υδάτων με πολλές εφαρμογές στην επεξεργασία νερού όπως οι, απολύμανση πόσιμου νερού, τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων, καθαρισμός υπογείων υδροφορέων κλπ. Συγκεκριμένα, στο θαλασσινό νερό το όζον αντιδρά άμεσα με το χλώριο και το βρώμιο που υπάρχουν στην θάλασσα, δημιουργώντας έτσι τα υποχλωριώδη και υποβρωμιώδη οξέα που έχουν έντονη απολυμαντική δράση ενάντια σε μικροοργανισμούς. Ωστόσο, μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι το όζον είναι ασταθές που σημαίνει ότι διασπάται άμεσα. Από την άλλη πλευρά, κατά την διάσπαση του όζοντος παράγονται ρίζες υδροξυλίου (HO^\cdot) οι οποίες έχουν μεγαλύτερο οξειδωτικό δυναμικό και μικρή εκλεκτικότητα σε σχέση με το όζον (Jung *et al.*, 2017). Εν συνεχεία, στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.2) πραγματοποιείται σύγκριση των μεθόδων απολύμανσης και παρουσιάζονται εν συντομία τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της κάθε μεθόδου.

Πίνακας 2.2 Θετικά και αρνητικά στοιχεία της εκάστοτε μεθόδου απολύμανσης (Bakalar, 2016), (Stehouwer, Buma and Peperzak, 2015), (Jung et al., 2017)

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Ηλεκτρόλυση	Οικονομική, ευρέως διαδεδομένη στο εμπόριο	Καταστροφή ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού λόγω διάβρωσης, διάθεση υπολειμματικών παραπροϊόντων στην θάλασσα
UV Ακτινοβολία	Εξαιρετικά αποτελεσματική, πρακτική διάταξη στον χώρο	Υψηλό κόστος συντήρησης, μεγάλη απαίτηση ενέργειας
Οζόνωση	Οικονομική, χαμηλό κόστος συντήρησης, στοχευμένη απολυμαντική δράση	Το όζον είναι ασταθές. Μικρός χρόνος παραμονής στο νερό.

4.2 Όζον

Το όζον είναι μια ουσία η οποία βρίσκεται στην αέρια φάση σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Είναι άχρωμο και διαθέτει μια χαρακτηριστική οσμή που το κάνει εύκολα ανιχνεύσιμο από τον άνθρωπο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Όντας βαρύτερο κατά 1.6 φορές από τον ατμοσφαιρικό αέρα, σε περιπτώσεις διαρροής συγκεντρώνεται σε κατώτερα σημεία. Είναι τοξικό για τον άνθρωπο σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.05 ppm. Επιπροσθέτως, το αέριο όζον είναι εξαιρετικά διαβρωτικό και χρειάζεται προσοχή ο χειρισμός του στις διεργασίες ούτως ώστε να διασφαλισθεί η σωστή λειτουργία των εγκαταστάσεων οζονισμού, καθώς επίσης και η αποφυγή διαρροών του προς το περιβάλλον (Imaizumi et al., 2018).

Η χρήση του όζοντος στον τομέα της επεξεργασίας νερού μεταξύ άλλων εξασφαλίζει μια ασφαλή απολύμανση καθώς δεν παράγονται τοξικά παραπροϊόντα εν αντιθέσει με το χλώριο που σχηματίζονται τοξικά χημικά υπολείμματα όπως τα τριαλογονοπαράγωγα του μεθανίου (THMs) και τα αλογονοπαράγωγα του οξικού οξέος (HAAs). Για αυτόν τον λόγο το χλώριο τα τελευταία χρόνια έχει αντικατασταθεί από όζον σε πισίνες, ιαματικά λουτρά και σε πολλές άλλες περιοχές που απαιτούν καθαρό και ασφαλές νερό. Επίσης άλλο ένα σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι δεν αλλοιώνει τα χαρακτηριστικά του νερού, όπως είναι η ουδέτερη γεύση και οσμή του, προσδίδοντας έτσι μια υπερκάθαρη αίσθηση κατά την χρήση του (Remondino and Valdenassi, 2018).

Στο θαλασσινό νερό το όζον αντιδρά αμέσως με τα άλατα που υπάρχουν σε αυτό (χλωριούχο νάτριο NaCl, βρωμιούχο νάτριο NaBr) (Jung et al., 2017). Στο θαλασσινό νερό η συγκέντρωση των χλωρικών μπορεί να φτάσει τα 18000 mg/L, ενώ στα βρωμικά τα 65 mg/L. Αντιθέτως, στο καθαρό νερό οι συγκεντρώσεις αυτών είναι κάτω από 100 mg/L και 1 mg/L αντίστοιχα (Shah et al., 2015). Τα βρωμικά και χλωρικά άλατα σε σχέση με το όζον, έχουν αρκετά λιγότερη οξειδωτική ισχύ, ωστόσο παραμένουν πολύ πιο σταθερά από το όζον, το οποίο είναι έντονα ασταθές και διασπάται πολύ γρηγορότερα. Η παρουσία βέβαια του βρωμίου στο θαλασσινό νερό και η αντίδρασή του με το όζον οδηγεί στην παραγωγή βρωμικών ανιόντων τα οποία είναι τοξικά και πρέπει να ελεγχθεί η συγκέντρωσή τους κατά την διεργασία της οζόνωσης.

2.5.1 Ιδιότητες

Το όζον κατά την διάλυσή του στο νερό είναι πιθανό να δημιουργήσει αντιδράσεις έμμεσης οξείδωσης. Συγκεκριμένα, κατά την διάλυση του διασπάται αμέσως και σχηματίζει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (OH⁻) οι οποίες προέρχονται από τα μόρια του νερού (Shah et al., 2015). Η σταθερότητα και ο χρόνος ημι-ζωής του όζοντος εξαρτώνται από: την θερμοκρασία, τον δείκτη οξύτητας pH, τα επίπεδα ριζών υδροξυλίου, τις υδροδυναμικές ιδιότητες του νερού, την ποσότητα οργανικού φορτίου καθώς επίσης και από την αρχική συγκέντρωση όζοντος που δίνει η αντλία. Πιο συγκεκριμένα, η οξύτητα (pH) του νερού αναλόγως επηρεάζει σημαντικά στην αποσύνθεση του όζοντος, άρα και κατ' επέκταση στον τρόπο που θα οξειδώσει τον οργανικό μικρό-ρύπο στο νερό. Το βασικό pH (>7) ενισχύει την αποσύνθεση του όζοντος κι έτσι δημιουργούνται περισσότερες ελεύθερες ρίζες υδροξυλίων και υπεροξειδίων του υδρογόνου. Αντιθέτως, σε όξινο pH (<7), οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται είναι λιγότερες και δεν επηρεάζουν σημαντικά την αποσύνθεση του όζοντος. Για τιμές του pH, μεταξύ 7 και 10 ο χρόνος ημιζωής του όζοντος στο νερό είναι από 15-25 λεπτά. Το νερό περιέχει αρκετές ενώσεις που μπορούν να ξεκινήσουν, να προωθήσουν ή και να αναστείλουν της αλυσιδωτές χημικές αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών που έχουν δημιουργηθεί σύμφωνα με τις αντιδράσεις (i-v).

Όσον αφορά το όζον και την οξείδωση του βρωμίου στο θαλασσινό νερό, οι κινητικές αντιδράσεις διάσπασης που ακολουθούνται είναι (Penru et al., 2013):

- i) $O_3 + Br^- \rightarrow O_2 + BrO^-$
- ii) $O_3 + BrO^- \rightarrow O_2 + Br^-$
- iii) $2O_3 + BrO^- \rightarrow 2O_2 + BrO_3^-$
- iv) $H_2O + HOBr \rightleftharpoons H_3O^+ + BrO^-$

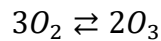
Και αντίστοιχα, για την οξείδωση χλωρίου είναι:

- i) $O_3 + Cl^- \rightarrow O_2 + ClO^-$
- ii) $O_3 + ClO^- \rightarrow O_2 + Cl^-$
- iii) $2O_3 + ClO^- \rightarrow 2O_2 + ClO_3^-$
- iv) $HOCl + Br^- \rightleftharpoons HOBr + Cl^-$

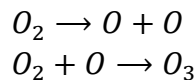
Τέλος, τα υποβρωμιώδη/υποχλωριώδη οξέα που σχηματίζονται με το πέρας των αντιδράσεων οξόνωσης μπορούν να ποσοτικοποιηθούν μέσω του Ολικού Υπολειμματικού Οξειδωτικού (TRO). Όσο υπάρχουν αρκετά υπολειμματικά οξειδωτικά μέσα, εξασφαλίζεται πως δεν θα υπάρξουν φαινόμενα βακτηριακής ανακαλλιέργειας μέσα στο θαλασσινό νερό (Penru et al., 2013).

2.5.2 Παραγωγή όζοντος

Το όζον από τη φύση του είναι ασταθές μόριο, έτσι θα πρέπει να παράγεται και να χρησιμοποιείται αμέσως στο σημείο που βρίσκεται η διεργασία ούτως ώστε να μην προλάβει να διασπαστεί σε ελεύθερο οξυγόνο. Η παραγωγή του στηρίζεται στην εξής χημική αντίδραση :



Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη και χρειάζεται μια ικανή ποσότητα προδιδόμενης ενέργειας για να πραγματοποιηθεί. Μπορεί να παραχθεί με δυο κύριους τρόπους, ωστόσο μόνο ο ένας έχει υιοθετηθεί στη βιομηχανική κλίμακα κι αυτό διότι είναι ικανός να παράγει μεγάλο όγκο όζοντος με μεγάλη απόδοση (Rice, 1996). Σε πρακτικό επίπεδο το όζον παράγεται με ηλεκτρική ενεργοποίηση του ατμοσφαιρικού αέρα εντός ηλεκτρικού πεδίου σύμφωνα με τις ταυτόχρονες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός της γεννήτριας όζοντος :



Για τη συνεχή παραγωγή του, ο αέρας κυκλοφορεί ανάμεσα σε δυο επίπεδες αγωγίμες επιφάνειες ή ηλεκτρόδια τα οποία χωρίζονται από τη ζώνη εκκένωσης. Δηλαδή ένα μικρού πλάτους διάστημα με ομοιόμορφο πάχος και στις δυο πλευρές του. Ο αέρας που κυκλοφορεί εντός της ζώνης εκκένωσης εκτίθεται σε υψηλής τάσης εναλλασσόμενο ηλεκτρικό ρεύμα και δημιουργείται ηλεκτρική εκκένωση που προσδίδει την ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια για να πραγματοποιηθούν οι παραπάνω αντιδράσεις για την παραγωγή του όζοντος. Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρικής εκκένωσης πρέπει να αποφευχθεί η δημιουργία ηλεκτρικού τόξου (βραχυκύκλωμα), η οποία συμβαίνει όταν ο αέρας έρχεται σε επαφή με τα ηλεκτρόδια. (Rice, 1996).

2.5.3 Εφαρμογές

Το όζον λόγω της υψηλής οξειδωτικής δράσης του, έχει ευρύτατο πεδίο εφαρμογής παγκοσμίως διότι αποτελεί ένα οικονομικό και δραστικό μέσο καταπολέμησης των ρυπάνσεων (Remondino and Valdenassi, 2018). Μερικές από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές του όζοντος που πραγματοποιούνται είναι:

- ✓ Βελτίωση & αειφορία αγροτικών καλλιεργειών
(Εξασφάλιση της ποιότητας των αγροτικών προϊόντων)
- ✓ Επεξεργασία τροφίμων και ποτών
(Ευρεία χρήση συστημάτων οζόνωσης στην βιομηχανία τροφίμων)
- ✓ Φαρμακευτική, σε αντικατάσταση των αντιβιοτικών
(Η οζονοθεραπεία χρησιμοποιείται ως ιατρική μέθοδος αντί της χρήσης αντιβιοτικών που είναι αναποτελεσματικά σε ανθεκτικά βακτήρια)
- ✓ Ιατρική μέριμνα, συστήματα φροντίδας ασθενών
(Χρήση σε μηχανήματα υποστήριξης ασθενών)
- ✓ Επεξεργασία και απολύμανση υδάτων
(Δημοφιλέστερο πεδίο εφαρμογής τεχνολογίας οζόνωσης)

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το όζον χρησιμοποιείται ευρέως στον τομέα της ναυτιλίας για την απολύμανση θαλασσινού νερού έρματος (Loeb, 2018). Στον Πίνακα 2.3 αναφέρονται ενδεικτικές τιμές αρχικών συγκεντρώσεων όζοντος καθώς και ποσοστά απολύμανσης που έχουν καταγραφεί σε πειράματα.

Πίνακας 2.3 Ενδεικτικές τιμές αποτελεσματικότητας οζόνωσης σε διάφορα πειράματα

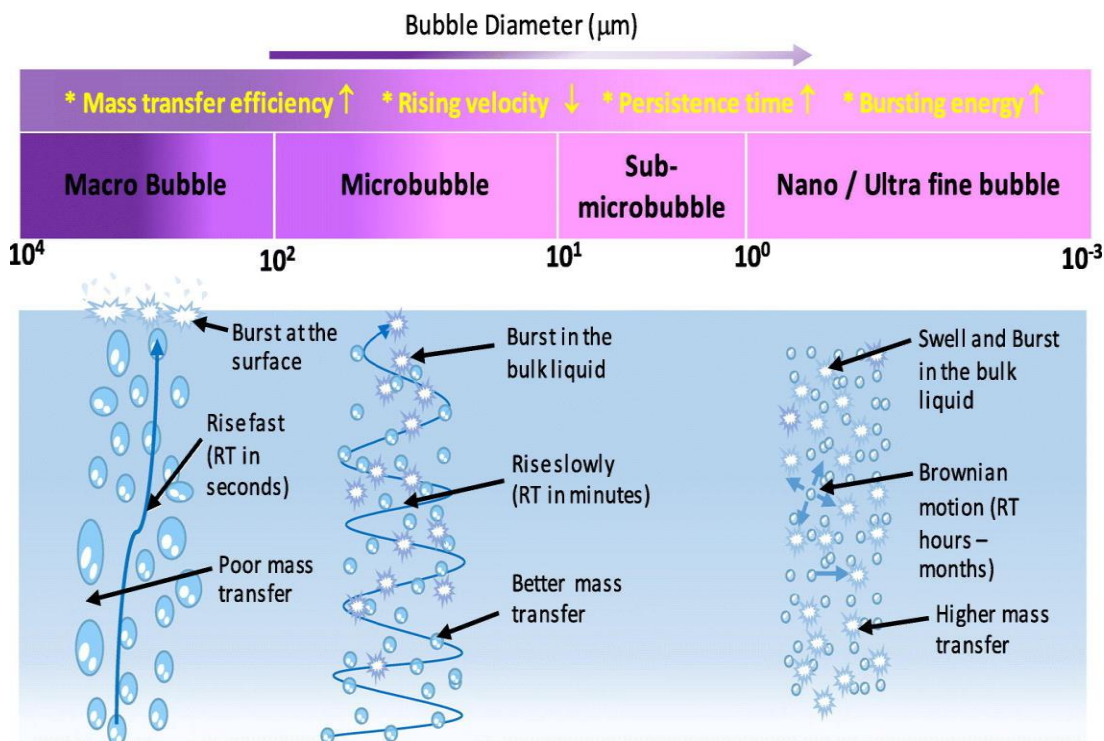
ΠΗΓΗ	ΕΙΔΟΣ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟΥ ΝΕΡΟΥ	ΑΛΑΤΟΤΗΤΑ (PSU)	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΖΟΝΤΟΣ (mg/L)	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ (CFU/mL)	ΤΥΠΟΣ ΒΑΚΤΗΡΙΟΥ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ
(Penru <i>et al.</i> , 2013)	Φυσικό	32.5	4.89	$3.8 \cdot 10^4$	<i>Enterococci</i>	100%
(Jung <i>et al.</i> , 2017)	Τεχνητό	32	2	$1.3 \cdot 10^4$	<i>E. coli</i>	99%
(Jung <i>et al.</i> , 2013)	Φυσικό	33.4	1	$2 \cdot 10^4$	<i>B. subtilis</i>	52%
(Danylyan, 2021)	Φυσικό	ND	8.83	$7.5 \cdot 10^3$	<i>Enterococci</i>	93.3%
(Tsolaki and Diamadopoulos, 2010)	Τεχνητό	ND	3.5	10^4	<i>Amphidinium sp. Viitasalo</i>	99%
(Perrins <i>et al.</i> , 2006)	Τεχνητό	30	4	10^4	<i>Enterococcus seriolicida</i>	100%
(Oemcke and Van Leeuwen, 2004)	Τεχνητό	33	2.9	10^3	<i>Bacillus subtilis</i>	99%
(Oemcke and Van Leeuwen, 2004)	Φυσικό	35	9	10^4	<i>Bacillus subtilis</i>	99%

Τέλος, προς αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων που υπάρχουν στην συμβατική οζόνωση, έχουν γίνει έρευνες που δείχνουν ότι με χρήση νανοφουσαλίδων όζοντος μπορεί ενισχύσει την υπολειμματική συγκέντρωση που παρουσιάζει το όζον στο νερό, βελτιώνοντας την επαφή των φουσαλίδων όζοντος με το νερό, και ταυτόχρονα επιτυγχάνοντας αύξηση στην αρχική συγκέντρωση όζοντος. (Batagoda, Hewage and Meegoda, 2019)

4.3 Νανοφουσαλίδες

Οι Νανοφουσαλίδες (NBs) είναι φουσαλίδες αερίου που έχουν διάμετρο μικρότερη από 1 μm . Η ανάπτυξή τους σε βιομηχανικό και επιστημονικό επίπεδο έχει εξελιχθεί ραγδαία τελευταίως λόγω της σταθερότητας που επιτυγχάνουν σε σχέση με τις μεγαλύτερες φουσαλίδες. Γενικά, οι φουσαλίδες αερίων κατηγοριοποιούνται σε 3 μεγέθη. Συγκεκριμένα, οι μακροφουσαλίδες έχουν

διάμετρο πάνω από 1 mm, ενώ πριν τις νανοφυσαλίδες προηγούνται οι μικροφυσαλίδες με εύρος διαμέτρου 1000 με 1 μm . Επιπρόσθετα, οι νανοφυσαλίδες πλεονεκτούν σημαντικά στο νερό λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους τους κάτι που συμβάλει στο να έχουν μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες, γεγονός που βελτιώνει χρονικά την επαφή του αερίου με το νερό (Batagoda, Hewage and Meegoda, 2018). Στην Εικόνα 2.2 που βρίσκεται παρακάτω, γίνεται ταξινόμηση των φυσαλίδων ανάλογα με την διάμετρο καθώς επίσης απεικονίζονται μερικές βασικές φυσικές ιδιότητες:



Εικόνα 2.2 Οι κατηγορίες των φυσαλίδων και οι βασικές ιδιότητές τους (Temesgen et al., 2017)

2.6.1 Ιδιότητες

- **Επιφανειακή Φόρτιση**

Σε θεωρητικό επίπεδο, οι νανοφυσαλίδες έχουν αυξημένη επιφανειακή φόρτιση με το νερό, γεγονός που βελτιώνει την απόδοση της απολύμανσης. Επιπρόσθετα, οι νανοφυσαλίδες επιτυγχάνουν μεγαλύτερη διαλυτότητα και διασπορά μέσα στο νερό, λόγω της καλύτερης κατανομής τους στον χώρο. Έτσι, αυξάνουν σημαντικά την ικανότητα μεταφοράς μάζας εντός του υγρού κάτι που κατά συνέπεια οδηγεί στο να επεκταθεί περισσότερο η απολυμαντική δράση του όζοντος στο νερό (Temesgen et al., 2017).

Όσο μικρότερη διάμετρο έχει μια φυσαλίδα τόσο μικρότερη δύναμη άνωσης θα ασκείται σε αυτήν. Αντιστρόφως ανάλογη όμως είναι η σχέση με την σχετική ειδική επιφάνεια της φυσαλίδας. Η νανοφυσαλίδες έχουν την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια γεγονός που οδηγεί στο να υπάρχει αυξημένη μεταφορά μάζας μεταξύ του αερίου των φυσαλίδων και του νερού (νόμος Henry). Η μεγάλη επιφανειακή κυρτότητα σε συνδυασμό με την διεπιφανειακή τάση (σχέση Young – Laplace) προκαλεί διακυμαινόμενες πιέσεις στις νανοφυσαλίδες κάτι που κατά συνέπεια οδηγεί σε αύξηση πιέσεων και πυκνοτήτων αερίου βελτιώνοντας την αλληλεπίδραση του αερίου με το νερό (Klammler *et al.*, 2020).

- *Μέγεθος*

Στις νανοφυσαλίδες ασκούνται μικρότερες υδροστατικές πιέσεις λόγω της μικρότερης επιφάνειας σε σχέση με τις μακροφυσαλίδες γεγονός που προκαλεί στις φυσαλίδες να αναδύονται δυσκολότερα στην επιφάνεια της δεξαμενής. Λόγω των εξασθενημένων υδροστατικών δυνάμεων οι φυσαλίδες αναδύονται δυσκολότερα στην επιφάνεια της δεξαμενής. Ο χρόνος ανάδυσης των φυσαλίδων στην επιφάνεια είναι από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την επαφή του αερίου με το νερό (Temesgen *et al.*, 2017). Επιπρόσθετα, έχει βρεθεί ότι καταλυτικό ρόλο στην μεγάλη παραμονή των νανοφυσαλίδων στο νερό παίζει η διαφορά των πιέσεων ανάμεσα στο εξωτερικό και εσωτερικό των φυσαλίδων, γεγονός που περιγράφεται και από την εξίσωση Young – Laplace (Wada, Onoe and Matsumoto, 2021)

$$\Delta P = \frac{4\sigma}{d_{bbl}}$$

Όπου:

ΔP : η διαφορά πιέσεων μεταξύ εσωτερικού και εξωτερικού μέρους της φυσαλίδας

σ : η επιφανειακή τάση

d_{bbl} : η διάμετρος της φυσαλίδας

- *Αυξημένη μεταφορά μάζας*

Σύμφωνα με τον νόμο του Henry (Μεταφορά μάζας) πραγματοποιείται αύξηση των πιέσεων, τόσο του αερίου όσο και του νερού όταν χρησιμοποιούνται μικρότερες φυσαλίδες, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητας του αερίου μέσα στο νερό. Συνεπώς, η μεταφορά μάζας εντείνεται και πραγματοποιείται σε ταχύτερα στάδια, βελτιώνοντας τελικώς την αποδοτικότητα της μεθόδου (Klammler *et al.*, 2020).

Επομένως, όσο χαμηλότερη είναι η σχετική πίεση στο υγρό, τόσο χαμηλότερη είναι η διαλυτότητα του αερίου μέσα σε αυτό, επιτρέποντας έτσι στο αέριο να απελευθερωθεί υπό μορφή φυσαλίδων στο διάλυμα. (Ferraro, Jadhav and Barigou, 2020)

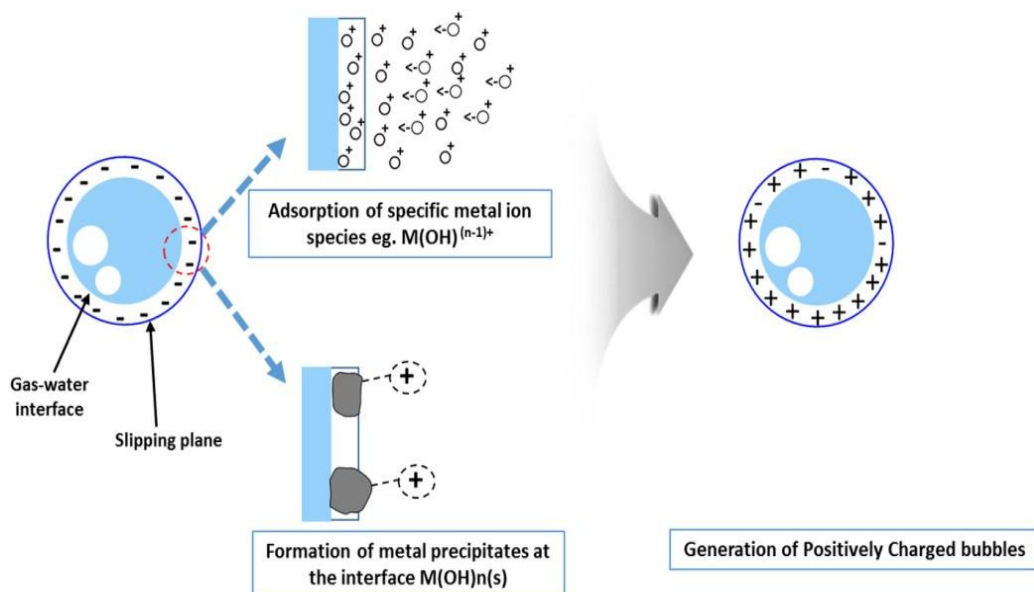
Επιπρόσθετα, αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι στα υδατικά διαλύματα με έντονη παρουσία αλάτων, όπως το θαλασσινό νερό, οι φυσαλίδες όζοντος τείνουν να παρουσιάζουν αυξημένη διάμετρο σε σχέση με τα απιονισμένα (Temesgen *et al.*, 2017).

- Ζήτα Δυναμικό Νανοσωματιδίων

Το ζήτα «ζ» δυναμικό (Zeta potential) στις νανοφουσαλίδες ορίζεται ως η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ του μέσου διασποράς και του στατικού στρώματος του υγρού (νερό) σε σχέση με τις φυσαλίδες. Η μέτρησή του γίνεται από έναν αναλυτή δυναμικού ζήτα και η μονάδα μέτρησης είναι τα volt (V). Η παράμετρος αυτή είναι σημαντική καθώς σχετίζεται με τις συνθήκες στις οποίες παράγονται οι νανοφουσαλίδες. Οι συνθήκες (pH, αλατότητα, θερμοκρασία) μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την σταθερότητα των φυσαλίδων. (Hewage et al., 2017)

Το ζ δυναμικό των φυσαλίδων εξαρτάται άμεσα από τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του αερίου και ιδιαίτερα από την οξύτητά του (pH). Γενικά, οι νανοφουσαλίδες ατμοσφαιρικού αέρα σε νερό βρύσης έχουν αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο με το pH τους να κυμαίνεται μεταξύ 2-12. Σε ουδέτερο pH (7) το ζήτα δυναμικό είναι περίπου -50 με - 20 mV. Το αρνητικό ζήτα δυναμικό των νανοφουσαλίδων σχετίζεται με την προσρόφηση των ιόντων υδροξυλίου (OH^-) στο εσωτερικό της φυσαλίδας από το νερό (Temesgen et al., 2017).

Στην Εικόνα 2.3 που ακολουθεί παρακάτω παρουσιάζεται η ηλεκτρική αλληλεπίδραση των νανοφουσαλίδων με τις ρίζες υδροξυλίου. Η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια της φυσαλίδας έλκεται με τα θετικά φορτισμένα ιόντα δημιουργώντας έτσι ηλεκτρικά διεγερμένα σωματίδια θετικού φορτίου.



Εικόνα 2.3 Η ηλεκτροχημική φόρτιση των φυσαλίδων με ιόντα (OH^-) (Temesgen et al., 2017)

Στον Πίνακα 2.4 αναφέρονται χρήσιμα δεδομένα για τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των νανοφουσαλίδων που έχουν προκύψει σε διάφορα πειράματα.

Πίνακας 2.4 Ενδεικτικά δεδομένα για το ζ δυναμικό

ΠΗΓΗ	ζ Δυναμικό (mV)	Μέγεθος Φυσαλίδας (nm)	pH	Είδος Αερίου	Είδος Νερού
(Zhang et al., 2020)	-38.8	451,5	7.5	Air	Βρύση
(Hewage, Kewalramani and Meegoda, 2021)	-9.23	91.3	6.27	Air	Απιονισμένο
	-11.93	78.8	6.38	Air	Θαλασσινό
(Ushikubo et al., 2010)	-40	275	6.5	O2	Απιονισμένο
	-32	202	6.3	N2	Απιονισμένο
(Xia and Hu, 2018)	-20	246	6	O3	Θαλασσινό
(Jia, Ren and Hu, 2013)	-40	176	6.5	Air	Βρύση
(Meegoda, Aluthgun Hewage and Batagoda, 2018)	-27	147	10	O3	Απιονισμένο
	-22.4	113.4	4.3	O2	Απιονισμένο
	-21.3	112.3	4	Air	Απιονισμένο
	-19.8	102.2	7	N2	Απιονισμένο

2.6.2 Τρόποι Παραγωγής Νανοφουσαλίδων

- *Σπηλαίωση*

Ο συνηθέστερος τρόπος παραγωγής Νανοφουσαλίδων σε διαλύματα είναι μέσω σπηλαίωσης (cavitation) και συγκεκριμένα με υδροδυναμική μέθοδο (Agarwal, Ng and Liu, 2011). Κατά την διεργασία αυτή πραγματοποιείται συνεχής ανακυκλοφορία αερίου-νερού από την δεξαμενή στην αντλία, και πίσω στην δεξαμενή. Αρχικά, το νερό υπεισέρχεται στο ακροφύσιο του σωλήνα υπό γωνία με σκοπό να δημιουργηθεί τύρβη. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται κενό αέρος στο ακροφύσιο, στο οποίο διοχετεύεται το αέριο σε ελεγχόμενο ρυθμό. Τέλος, λόγω των έντονων διαφορών πίεσης στο ακροφύσιο, οι φυσαλίδες αερίου που υπάρχουν στο νερό διασπώνται σε μικρότερες κατά την διάχυσή τους στην δεξαμενή, φτάνοντας τελικά σε μέγεθος μερικών νανομέτρων (Meegoda, 2017).

- *Ηλεκτρόλυση*

Η συγκεκριμένη μέθοδος πραγματοποιείται μέσω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που προκύπτουν με την χρήση ηλεκτροδίου. Κατά την λειτουργία της μεθόδου, σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται συνήθως διάλυμα θειικού νατρίου (Na_2SO_4). Τα ηλεκτρόδια που είναι κατασκευασμένα από στρώσεις οξειδωμένου πυριτίου βυθίζονται μέσα στο διάλυμα. Έχουν συμμετρικά σχήματα κάτι που βοηθά στην καλύτερη κατανομή των νανοφουσαλίδων. Κατά την ηλεκτρική φόρτιση των ηλεκτροδίων το διαλυμένο αέριο που περιέχεται στο διάλυμα αλλάζει φάση δημιουργώντας έτσι τις νανοφουσαλίδες (Fannas *et al.*, 2021)

- *Μείγμα αιθανόλης – νερού*

Έχει παρατηρηθεί ότι η μίξη υψηλής καθαρότητας αιθανόλης και απιονισμένου υπερκάθαρου νερού δημιουργεί νανοφουσαλίδες ως αποτέλεσμα της μεγάλης συσσώρευσης αερίου στο εσωτερικό του διαλύματος. Το περιθώριο κορεσμού του διαλυμένου αερίου με διαχωρισμένη την αιθανόλη από το νερό είναι σαφώς μεγαλύτερο όταν αιθανόλη και νερό είναι αναμεμιγμένα. Συνεπώς, η μίξη αιθανόλης-νερού δημιουργεί συνθήκες υπερκορεσμού στο διάλυμα καθώς το αέριο είναι περισσότερο διαλυτό σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία του διαλύματος, αναγκάζοντάς το πρακτικά να έχει διαφορετική φάση (Alheshibri and Craig, 2019).

2.6.3 Ανίχνευση Νανοφυσάλιδων

- *Nanoparticle Tracking Analysis - NTA*

Η NTA ή αλλιώς Μέθοδος Καταγραφής Νανοσωματιδίων είναι μια τεχνική απεικόνισης και καταγραφής της κίνησης των σωματιδίων. Περιλαμβάνει δεδομένα που αφορούν τις μετρήσεις διαμέτρου καθώς και συγκέντρωσης αερίου των φυσαλίδων. Συγκεκριμένα, μέσω μονοχρωματικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται στο δείγμα ανιχνεύεται η μικροσκοπική κίνηση που εκτελούν τα σωματίδια προσδίδοντας έτσι τα στοιχεία που ερευνώνται. Για την ακρίβεια μια τέτοια μέθοδος μπορεί να ανιχνεύσει σωματίδια διαμέτρου από 10 μέχρι 1000 nm (Oh and Kim, 2017).

- *Dynamic Light Scattering - DLS*

Οι νανοφυσάλιδες μπορούν να ανιχνευθούν μέσω της μεθόδου DLS (Δυναμική σκέδαση φωτός) η οποία θεωρείται εξαιρετική για την ποσοτικοποίηση και κατηγοριοποίηση των νανοσωματιδίων. Η λειτουργία της μεθόδου είναι ως εξής: μέσα σε μια υψηλής ποιότητας εργαστηριακή κυβέτα χαλαζία τοποθετείται το υδατικό δείγμα μέσα από το οποίο διαχέεται ακτινοβολία από την συσκευή DLS. Μερικές ακτίνες φωτός συγκρούονται με τα νανοσωματίδια δημιουργώντας φαινόμενα σκέδασης του φωτός. Η συσκευή DLS έχει την δυνατότητα να ανιχνεύει την γωνία σκέδασης του φωτός από την ανάκλαση στα σωματίδια καταγράφοντας δεδομένα για την ποσότητα και την διάμετρο των φυσαλίδων. Η κάθε δέσμη φωτός που εκπέμπεται έχει μέγεθος 10 χιλιοστών περίπου και ανάλογα με το μέγεθος του σωματιδίου το σκεδαζόμενο φως θα ανιχνευθεί είτε ταχύτερα είτε αργότερα. (Eklund, Alheshibri and Swenson, 2021)

- *ζ-Potential Measurement*

Η εύρεση της σταθερότητας των νανοφυσάλιδων επιτυγχάνεται με έναν αναλυτή ζ δυναμικού. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται συνήθως σε ηλεκτρικό πεδίο έντασης 27 V/cm περίπου. (Oh and Kim, 2017). Κατά την φόρτιση των σωματιδίων καταγράφεται από τον αναλυτή οι κινήσεις που πραγματοποιούν οι νανοφυσάλιδες (Ushikubo *et al.*, 2010).

Οι υψηλότερες τιμές ζ δυναμικού σημαίνουν ότι οι νανοφυσάλιδες έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα λόγω αποστροφής μεταξύ τους. Αντιθέτως, το χαμηλότερο δυναμικό οδηγεί σε συσσωμάτωση φυσαλίδων και αστάθεια. Το πρόσημο της ηλεκτρικής φόρτισης εξαρτάται από το πλήθος των ιόντων που υπάρχουν, είτε περισσότερα θετικά H^+ είτε αρνητικά OH^- . Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι όταν η τιμή του ζ δυναμικού καταγράφεται μεγάλη με αρνητικό πρόσημο και οι τιμές του pH παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση σημαίνει πως λόγω της έντονης παρουσίας ανιόντων υδροξυλίου OH^- η επίδραση και η αλληλεπίδραση του αερίου φυσαλίδων με το νερό είναι πιο αποτελεσματική. (Anciti, 2018)

2.6.4 Εφαρμογές Νανοφουσαλίδων

Η χρήση των Νανοφουσαλίδων είναι ευρεία τόσο στην επιστήμη όσο και στην βιομηχανία, ιδιαίτερα όταν αφορά διεργασίες περιβαλλοντικού χαρακτήρα όπως η απολύμανση υδάτων. Πιο συγκεκριμένα, κατά την επεξεργασία λυμάτων έχει μετρηθεί ότι η χρήση Νανοφουσαλίδων μπορεί να μειώσει το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) μέχρι και 90%, ανάλογα με την σύσταση των αποβλήτων (Ulatowski and Sobieszuk, 2020)

Αναλυτικά, οι Νανοφουσαλίδες έχουν ευρύτατο πεδίο εφαρμογής σε διάφορους τομείς, με τους πιο βασικούς να βρίσκονται στον παρακάτω Πίνακας 2.5 (Azevedo, Oliveira and Rubio, 2019).

Πίνακας 2.5 Βασικά πεδία χρήσης νανοφουσαλίδων (Azevedo, Oliveira and Rubio, 2019)

ΧΡΗΣΗ	ΟΦΕΛΗ ✓
Επεξεργασία Πόσιμου Νερού	Βελτίωση ποιότητας πόσιμου νερού, εκτεταμένη απολύμανση
Επεξεργασία Λυμάτων	Απομάκρυνση ρυπαντικών στοιχείων (πχ. Αιωρούμενα στερεά)
Απολύμανση Υπογείων Υδάτων & Εδαφών	Καθαρισμός υπογείων υδροφορέων, καθαλάτωση ανθρακικών αλάτων από τα ρυπασμένα εδάφη
Βιοιατρικές Μέθοδοι	Αντικαρκινικές θεραπείες, παροχή Οξυγόνου σε ασθενείς, οδοντιατρική
Γεωργικές Καλλιέργειες	Βελτίωση μεταβολισμού των φυτών
Ιχθυοκαλλιέργειες	Βελτίωση ποιότητας νερού σε μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας
Τεχνολογίες Τροφίμων	Βελτίωση ποιότητας τροφίμων

4.4 Νανοφουσαλίδες Όζοντος

Κατά την απολύμανση με όζον έχει βρεθεί ότι η χρήση νανοφουσαλίδων ως μέσου επαφής του όζοντος με το νερό προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, με ορισμένες εξαιρετικά χρήσιμες ιδιότητες, Συγκεκριμένα παρατηρούνται:

- Αύξηση συγκέντρωσης όζοντος στο νερό

Μελέτες έχουν δείξει ότι χρησιμοποιώντας νανοφουσαλίδες το όζον παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο νερό. Σε συνδυασμό με τον μεγάλο χρόνο παραμονής των φουσαλίδων η πυκνότητα όζοντος στο νερό τελικώς αυξάνεται, ενισχύοντας την απολυμαντική δράση της μεθόδου. (Batagoda, Hewage and Meegoda, 2018)

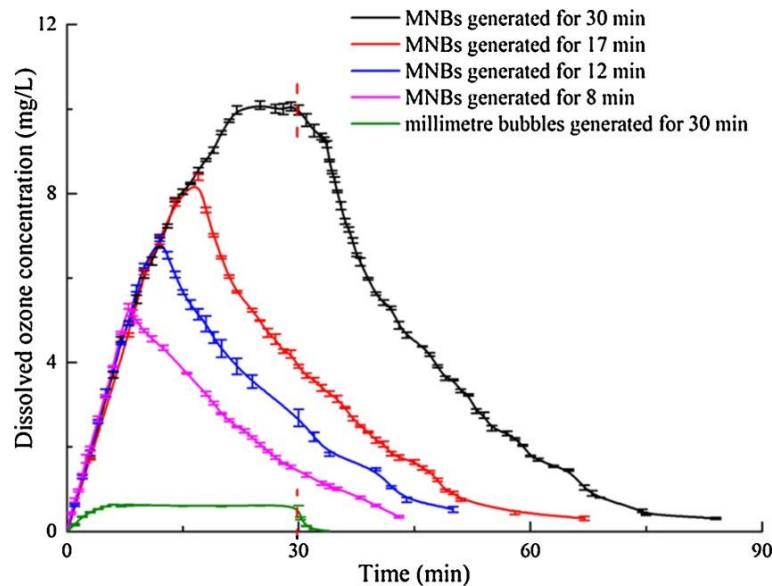
- Αλληλεπίδραση με ρίζες υδροξυλίου

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι νανοφουσαλίδες μέσω της ηλεκτροστατικής δύναμης (ζ δυναμικό) μπορούν να προσελκύουν τις αντίθετα φορτισμένες ρίζες υδροξυλίου από τα μόρια του νερού. Στην περίπτωση (Batagoda, Hewage and Meegoda, 2018).

- Αύξηση ρυθμού μεταφοράς μάζας όζοντος-νερού

Οι νανοφουσαλίδες έχουν το πλεονέκτημα να έχουν μεγάλη σχετική επιφάνεια, γεγονός που αυξάνει τον ρυθμό μεταφοράς μάζας. Έτσι στην απολύμανση με νανοφουσαλίδες όζοντος η μεταφορά μάζας αυξάνεται στο νερό, αποδίδοντας περισσότερο ενάντια στους μικροοργανισμούς. (Hu and Xia, 2018).

Η αυξημένη μεταφορά μάζας οδηγεί στο να αυξηθούν τα επίπεδα του διαλυμένου όζοντος στο νερό όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.1 παρακάτω. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα 30 λεπτά λειτουργίας οι νανοφουσαλίδες παρουσιάζουν περίπου δεκαπλάσια συγκέντρωση σε σχέση με τις μακροφουσαλίδες. Αντίστοιχα, για να επιτευχθεί μια συγκεκριμένη συγκέντρωση όζοντος οι νανοφουσαλίδες χρειάζονται πολύ λιγότερο χρόνο (άρα και ενέργεια) σε σχέση με τις μακροφουσαλίδες:



Διάγραμμα 2.1 Συγκέντρωση διαλυμένου όζοντος ανάλογα με τον χρόνο λειτουργίας του διαχυτήρα (Hu and Xia, 2018)

2.7.1 Εφαρμογές Νανοφουσαλίδων

Στον Πίνακα 2.6 που βρίσκεται παρακάτω αναφέρονται μερικές από τις βασικές εφαρμογές που χρησιμοποιούν νανοφουσαλίδες όζοντος ως κύριο μέσο απολύμανσης υδάτινων πόρων. Η αυξημένη αρχική συγκέντρωση όζοντος σε συνδυασμό με την μείωση της χημικής αστάθειας των μορίων όζοντος αποτελούν ίσως τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα στην χρήση αυτής της μεθόδου.

Πίνακας 2.6 Τα βασικά πεδία εφαρμογής των νανοφουσαλίδων όζοντος.

ΧΡΗΣΗ	ΟΦΕΛΗ ✓
Καθαρισμός πόσιμου νερού	Αύξηση χρόνου παραμονής όζοντος στο νερό, αύξηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης όζοντος στο νερό, αυξημένη αρχική συγκέντρωση όζοντος σε σχέση με τον συμβατικό οζονισμό (Batagoda, Hewage and Meegoda, 2018)
Επεξεργασία οργανικών ρύπων	Με την χρήση νανοφουσαλίδων επιτυγχάνεται και παράλληλη αύξηση ρυθμού μεταφοράς μάζας άρα περισσότερη επαφή του όζοντος με τους οργανικούς ρύπους. (Xia and Hu, 2018)
Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ποταμούς	Οξειδωση βαρέων μετάλλων μέσω επίπλευσης. Τα μέταλλα μέσω οξειδωσης μπορούν να αφαιρεθούν αρκετά ευκολότερα στην επιφάνεια με διαδικασίες επίπλευσης που επιτυγχάνεται αποτελεσματικά με χρήση νανοφουσαλίδων. (Batagoda, Hewage and Meegoda, 2019)
Καθαρισμός υπόγειων υδροφορέων	Ο μεγάλος χρόνος παραμονής των νανοφουσαλίδων όζοντος βελτιώνει σημαντικά την απολύμανση υπογείων υδάτων με όζον (Ulatowski and Sobieszuk, 2020)
Απολύμανση ρυπασμένου θαλασσινού νερού	Οι νανοφουσαλίδες όζοντος σε θαλασσινό νερό αυξάνουν τον δείκτη οξειδωτικών ORP προσφέροντας μεγαλύτερη απολυμαντική δράση. Η διεπαφή των νανοφουσαλίδων με τα ιόντα Cl & Br είναι πιο άμεση σε σχέση με αυτήν των μακροφουσαλίδων. (Imaizumi et al., 2018)

Κεφάλαιο 3 Πειραματική Διαδικασία

3.1 Ποσοτικοποίηση συγκέντρωσης όζοντος – Μέθοδος Indigo

Τα αντιδραστήρια Indigo χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ισοδύναμης συγκέντρωσης όζοντος στο υδατικό διάλυμα. Για τον προσδιορισμό της ισοδύναμης ποσότητας όζοντος χρησιμοποιήθηκε η χρωστική indigo. Αναλυτικά, η μέθοδος Indigo (Τρισουλφονικό Κάλιο ($C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$)) βασίζεται στις αρχές της φασματοφωτομετρίας και χρησιμοποιείται για να ποσοτικοποιήσει την ποσότητα όζοντος ή ισοδύναμων αυτού (παράγωγα) σε ένα υδατικό διάλυμα (Bader and Hoigne, 1982). Το Indigo (Potassium Indigo trisulfonate) αποτελεί μια φωτοευαίσθητη χρωστική ουσία, έντονου ιώδους-μπλε χρώματος με καθαρότητα 80-85%, η οποία αποχρωματίζεται καθώς προστίθεται στο υδατικό διάλυμα με οξειδωτική δράση όπως το όζον. Το ποσοστό αποχρωματισμού είναι ανάλογο με την ισοδύναμη συγκέντρωση του όζοντος στο διάλυμα. Επιπρόσθετα, το indigo διατηρείται στο ψυγείο όπως όλα τα οργανικά διαλύματα. Σημειώνεται ότι η καθαρότητα του Indigo μπορεί να αγγίξει και το 80-85%. Η παρασκευή του αντιδραστηρίου Indigo συντελείται σε δύο στάδια, αρχικά δημιουργείται το stock διάλυμα Indigo, κι έπειτα το Indigo I & II.

- *Stock Διάλυμα Indigo*

Για την παρασκευή των αντιδραστηρίων Indigo απαιτείται να προϋπάρχει ένα αρχικό stock διάλυμα. Σε μια ογκομετρική φλάσκα των 500 mL προστίθενται 250 mL απιονισμένου νερού καθώς και 0,5 mL φωσφορικού οξέος. Εν συνεχεία, τοποθετούνται υπό ανάδευση 385 mg από το Indigo Τρισουλφονικό Κάλιο ($C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$), και ύστερα αραιώνεται με απιονισμένο νερό (DI) μέχρι την χαραγή της φλάσκας. Το παρόν διάλυμα πρέπει να αποθηκευτεί σε κλειστό και σκιερό μέρος έως και για 4 μήνες.

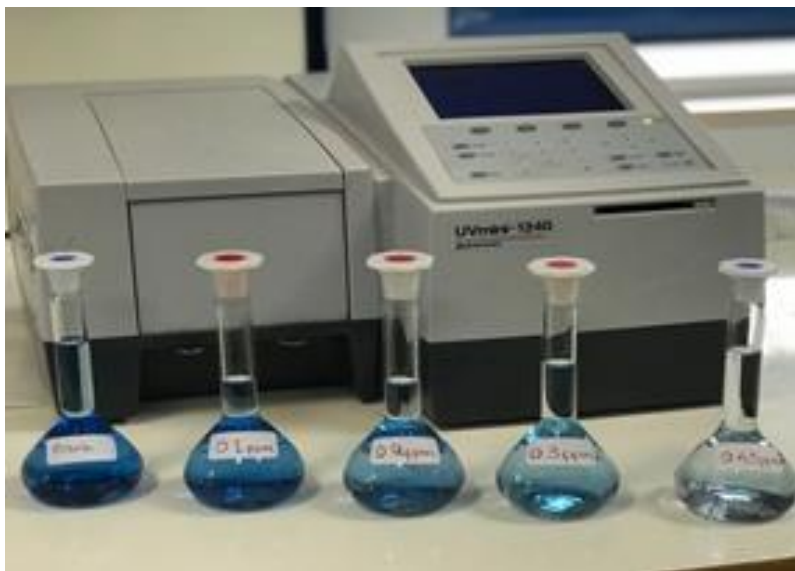
- *Αντιδραστήριο Indigo I*

Χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση του όζοντος, του οποίου οι συγκεντρώσεις είναι μεταξύ 0,01 και 0,1 mg O_3 /L. Σε μια ογκομετρική φλάσκα των 1000 mL τοποθετούνται 20 mL από το αρχικό διάλυμα Indigo Stock. Εν συνεχεία γίνεται προσθήκη 10 g διένυδρου φωσφορικού νατρίου (sodium dihydrogen phosphate $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$), καθώς και 7 mL πυκνού φωσφορικού οξέος. Όπως και πριν, απαιτείται αραιώση με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή της φλάσκας.

- *Αντιδραστήριο Indigo II*

Χρησιμοποιείται αντίστοιχα για την ποσοτικοποίηση του όζοντος με συγκεντρώσεις άνω των 0.1 mg O₃/L. Ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία με το Indigo I, με την μόνη διαφορά να είναι στην ποσότητα του Indigo Stock που προστίθεται, 100 mL αντί για 20 mL.

Στην Εικόνα 3.1 παρατηρούνται ογκομετρικές φιάσκες με αντιδραστήρια Indigo. Ο αποχρωματισμός των διαλυμάτων είναι εμφανής και οφείλεται στην διαφορά των ισοδύναμων συγκεντρώσεων όζοντος που έχει η κάθε φιάσκα.



Εικόνα 3. 1 Τα αντιδραστήρια Indigo σε διαφορετικές ισοδύναμες συγκεντρώσεις O₃.

Υπάρχουν δύο παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τις φασματοσκοπικές μετρήσεις της συγκέντρωσης όζοντος. Αφενός, η ύπαρξη υπολειπόμενου χλωρίου στο νερό βρύσης, και αφετέρου η περίσσεια όζοντος μετά τις αντιδράσεις απολύμανσης που πραγματοποιήθηκαν. Έτσι χρησιμοποιούνται τα δύο παρακάτω διαλύματα για να διορθώσουν τυχόν αποκλίσεις:

- *Μαλονικό Οξύ (Malonic Acid Reagent)*

Προστίθεται στο διάλυμα για να δεσμεύσει τα υπολειπόμενα χλωριόντα που υπάρχουν στο νερό βρύσης που χρησιμοποιείται στα δείγματα, έτσι ώστε να μην επηρεαστούν οι μετρήσεις. Η αναλογία που προτείνεται από τον (Bader and Hoigne, 1982) είναι 5 g μαλονικού οξέος ανά 100 mL απιονισμένου νερού.

- *Sodium Thiosulfate – Θειοθειικό Νάτριο*

Το Θειοθειικό νάτριο ($S_2O_3^{2-}$), χρησιμοποιείται κατά την δειγματοληψία του απλού και καταλυτικού οζονισμού και δρα σαν αναγωγικό με σκοπό να εξουδετερώσει το υπολειμματικό όζον που υπάρχει μέσα στα δείγματα. Για την παρασκευή του χρησιμοποιούνται 10 mL πυκνού θειοθειικού νατρίου τα οποία αραιώνονται σε ογκομετρική φιάλη 100 mL με αποσταγμένο νερό. Με αυτό τον τρόπο διασφαλίζεται η διακοπή της αντίδρασης κατά την έξοδο των δειγμάτων από τις δυο στήλες.

- *Κυβέτα Δειγματοληψίας*

Η φασματοφωτομετρία γίνεται με χρήση γυάλινης κυβέτας καθώς στα δείγματα αυτά το φάσμα που μελετάται ανήκει σε ορατό μήκος κύματος (600 nm).

Έτσι, αρχικά γίνεται ρύθμιση (μηδενισμός) στο φασματοφωτόμετρο με απιονισμένο νερό προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως σημείο αναφοράς. Εν συνεχεία, μετράται η απορρόφηση (before) του τυφλού διαλύματος καθώς χρησιμοποιείται ως δείκτης αναφοράς στους υπολογισμούς. Η ποσότητα του αντιδραστήριου Indigo II είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του όζοντος που μετράται. Εφόσον η συγκέντρωση τείνει να αυξάνεται, αυξάνεται και ο όγκος του αντιδραστήριου. Αυτό συμβαίνει διότι το όζον αποχρωματίζει το αντιδραστήριο και μετά υπάρχει σφάλμα στη μέτρηση εφόσον υπάρχει περίσσεια όζοντος. Για αυτό το λόγο το τυφλό θα πρέπει να είναι πυκνό ή αραιό, ανάλογα με τη συγκέντρωση του όζοντος.

3.2 Προετοιμασία της βακτηριακής συγκέντρωσης

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αναπτύχθηκαν 2 είδη μικροοργανισμών, τα βακτήρια *Enterococci* και *E. coli*. Ομοίως και για τα δύο ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία ανάπτυξης καλλιέργειας η οποία είναι:

a) Αποστείρωση των χρησιμοποιούμενων σκευών: φλάσκες, tips πιπέτας, σωλήνες τύπου falcon για αποθήκευση του διαλύματος.

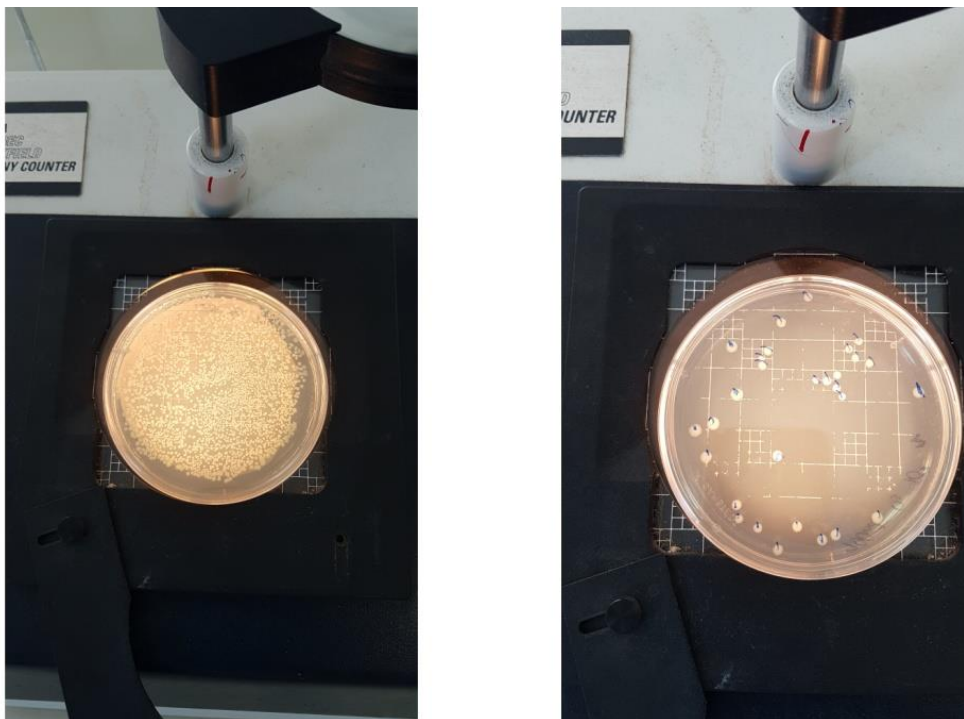
b) Εμπλουτισμός υδατικού διαλύματος με βακτήρια

Το δείγμα βακτηρίων τοποθετήθηκε σε σωλήνα ταχείας ανάδευσης falcon με σκοπό την δημιουργία βακτηριακού διαλύματος συγκέντρωσης περίπου 10^8 μικροοργανισμών/mL σύμφωνα με τα πρότυπα McFarland (Simpson et al., 2014).

c) Αποθήκευση διαλύματος στην συντήρηση (4°C) έως ότου ξεκινήσει η διαδικασία του πειράματος.

Με το πέρας της πειραματικής διαδικασίας, τα δείγματα απολυμασμένου θαλασσινού νερού με βακτήρια εναποτέθηκαν σε τρυβλία επώασης εμπλουτισμένα με θρεπτικό άγαρ με σκοπό την εύρεση του ποσοστού εξουδετέρωσης των μικροοργανισμών. Να σημειωθεί ότι τα τρυβλία με τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικό θάλαμο επώασης μικροοργανισμών (37°C) για μία ημέρα.

Έτσι, το επόμενο 24ωρο οι αποικίες των βακτηρίων σχηματίζονται στην επιφάνεια με το άγαρ. Στην Εικόνα 3.2 φαίνεται η δράση των νανοφυσολιδων όζοντος στην εξουδετέρωση των μικροοργανισμών. Από αριστερά είναι τρυβλίο με αρχικό βακτηριακό δείγμα, δεξιά είναι τρυβλίο δείγματος μετά από απολύμανση.



Εικόνα 3. 2 Η επίδραση του οζονισμού στις βακτηριακές αποικίες.

3.3 Όργανα Μετρήσεων

3.3.1 Εκτίμηση κατανομής νανοσωματιδίων

Η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων εκτιμήθηκε με την χρήση της συσκευής SALD-7500 nano της Shimadzu (Εικόνα 3.3). Το μηχάνημα αυτό παρέχει ακριβή και υψηλής ευαισθησίας μέτρηση των νανο και μικρο-σωματιδίων χαμηλής συγκέντρωσης. Επιπλέον, μπορούν να μετρηθούν δείγματα με χαμηλότερη συγκέντρωση από 1 ppm (Particle and Analyzer n.d.).



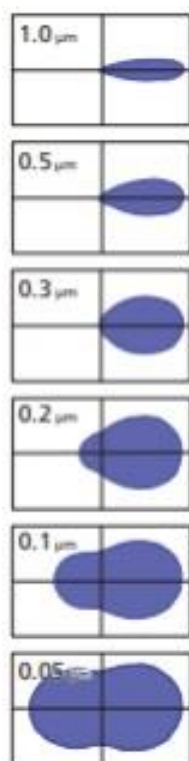
Εικόνα 3. 3 Συσκευή ανίχνευσης και καταγραφής νανοσωματιδίων (Shimadzu Japan, 2015)

- Αρχή Λειτουργίας Συσκευής:

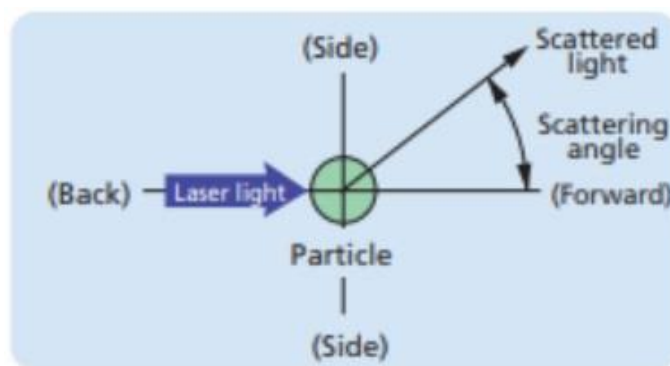
Όταν ένα σωματίδιο ακτινοβολείται με την δέσμη λέιζερ του μηχανήματος, φώς εκπέμπεται από το σωματίδιο προς κάθε κατεύθυνση. Αυτό ονομάζεται σκεδαζόμενο φως (scattered light). Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός ποικίλει ανάλογα με την γωνία σκέδασης και περιγράφει ένα χωρικό μοτίβο κατανομής της έντασης, γνωστό ως μοτίβο κατανομής έντασης φωτός (light intensity distribution pattern). Αν η διάμετρος του σωματιδίου είναι μεγάλη, τότε το σκεδαζόμενο φως που εκπέμπεται από το σωματίδιο συγκεντρώνεται στην μπροστινή κατεύθυνση (π.χ. στην κατεύθυνση της ακτίνας του λέιζερ) και παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις σε μια περιοχή γωνιών που είναι πολύ μικρή για να αναπαρασταθεί σε διάγραμμα. Συγκρίνοντας την με το φως που εκπέμπεται με τη μπροστινή κατεύθυνση, η ένταση όλου του υπόλοιπου φωτός είναι αρκετά χαμηλή.

Όσο η διάμετρος του σωματιδίου γίνεται μικρότερη, το μοτίβο του σκεδαζόμενου φωτός εκτείνεται προς τα έξω. Όσο το σωματίδιο γίνεται ακόμα μικρότερο, η ένταση του φωτός που εκπέμπεται πλάγια και πίσω γίνεται εντονότερη. Το μοτίβο κατανομής της φωτεινής έντασης αποκτά ένα σχεδόν στρόγγυλο σχήμα και εκτείνεται προς κάθε κατεύθυνση. Αυτό σημαίνει ότι η διάμετρος του σωματιδίου μπορεί να επαληθευτεί με την ανίχνευση του μοτίβου κατανομής έντασης του φωτός.

Μέσω του λογισμικού που παρέχει η συσκευή, τα δεδομένα που συλλέγονται επεξεργάζονται και αναλύονται για να προκύψουν τα αποτελέσματα των καταγραφών νανοσωματιδίων. Η Εικόνα 3.4 περιγράφει τον τρόπο κατανομής του φωτός ανάλογα με την διάμετρο του νανοσωματιδίου. Στην Εικόνα 3.5 εξηγείται ο τρόπος που σκεδάζονται οι ακτίνες του φωτός όταν συγκρούονται με τα νανοσωματίδια για να προκύψουν δεδομένα για τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων.



Εικόνα 3. 4 Σχέση μεταξύ της διαμέτρου των σωματιδίων και του μοτίβου κατανομής του φωτός (Shimadzu Japan, 2015)



Εικόνα 3. 5 Σκέδαση/Περίθλαση φωτός από το σωματίδιο (Shimadzu Japan, 2015)

3.3.2 Φασματοσκοπία (Spectroscopy)

Η φασματοφωτομετρία ή φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φάσματος (200-800 nm) χρησιμοποιείται κυρίως για ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, κυρίως με τη συσχέτιση ποσοστού απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ως προς την συγκέντρωση της ουσίας που είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση. Γενικά, όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα που περιέχει κάποια ουσία προς ανίχνευση η οποία απορροφά, η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μειώνεται σταδιακά κατά μήκος της διαδρομής, επειδή απορροφάται από την ουσία. Η συγκέντρωση της ουσίας που απορροφάει, καθώς και η απόσταση που διανύει η δέσμη μέσα στο διάλυμα καθορίζει τελικά και την ελάττωση της ισχύος της ακτινοβολίας (Ψυλλάκη Ε., 2014).

Ο υπολογισμός της απορρόφησης γίνεται σύμφωνα με τον νόμο Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

Όπου:

A: Απορρόφηση

ε : Μοριακή απορροφητικότητα

b: Πάχος της κυψελίδας

C: Συγκέντρωση της ουσίας

Χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο μπορεί να μετρηθεί η διαφορά απορρόφησης ανάμεσα σε 2 δείγματα, το αρχικό δείγμα αναφοράς και το μετρούμενο. Άρα, βρίσκοντας την διαφορά απορρόφησης από την ένδειξη της συσκευής, μέσω της εξίσωσης [Bader Hoigne] μπορεί τελικά να υπολογιστεί η ισοδύναμη συγκέντρωση του όζοντος στο δείγμα:

$$O_3 [mg] / [L] = \frac{\Delta A \cdot 100}{f \cdot b \cdot V}$$

Όπου:

O₃ : Ισοδύναμη Συγκέντρωση Όζοντος [mg/L]

ΔA: Διαφορά απορρόφησης ανάμεσα σε δείγμα (τελικό) και τυφλό διάλυμα (αρχικό)

b: Μήκος οπτικής διαδρομής κυβέτας δείγματος [cm]

V: Τελικός όγκος δείγματος [mL]

f: Συντελεστής ευαισθησίας (σταθερά) [f=0.42]

Τα φασματοφωτόμετρα, εξ' ορισμού, έχουν την ικανότητα να απομονώνουν συγκεκριμένο μήκος κύματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος για την μέτρηση της απορρόφησης. Όλα τα είδη φασματοφωτομέτρων αποτελούνται από τις ίδιες βασικές μονάδες. Δηλαδή, περιέχουν μια πηγή φωτός, ένα μονοχρωμάτωρα, την κυψελίδα, τον ανιχνευτή και ένα σύστημα μετρήσεως το οποίο περιέχει ενισχυτή σήματος και όργανο αναγνώσεως. Στην Εικόνα 3.6 είναι ο τύπος του φασματοφωτόμετρου που χρησιμοποιήθηκε:



Εικόνα 3. 6 Φασματοφωτόμετρο εργαστηρίου (Shimadzu Europa, 2009)

3.3.3 Μέτρηση ORP/RedOx

Το Δυναμικό Μείωσης Οξειδοαναγωγής (Oxidation Reduction Potential – Redox Potential) μετράει την ικανότητα που έχει ένα υδατικό διάλυμα να απορροφά ή να αποβάλλει ηλεκτρόνια μετά από χημικές αντιδράσεις. Όταν το σύστημα τείνει να απορροφά ηλεκτρόνια χαρακτηρίζεται ως οξειδωτικό, και αντίστοιχα όταν τα αποβάλλει ως μη οξειδωτικό. Η μέτρηση του ORP λειτουργεί όπως ακριβώς και η μέτρηση του pH για την οξύτητα του διαλύματος, που μετράει πόσα ιόντα H^+ παίρνει ή αποβάλλει ένα διάλυμα. Όσον αφορά την επεξεργασία νερού, οι μετρήσεις του ORP πραγματοποιούνται συχνά για να ανιχνεύσουν ποσότητες χλωρίου και υποχλωρικών, τα οποία έχουν οξειδωτική λειτουργία στο νερό. Ακόμη, μελέτες έχουν δείξει ότι η ανάπτυξη βακτηρίων στο νερό εξαρτάται άμεσα από το πόσο υψηλές είναι οι τιμές του ORP. (Hach USA, 2018)

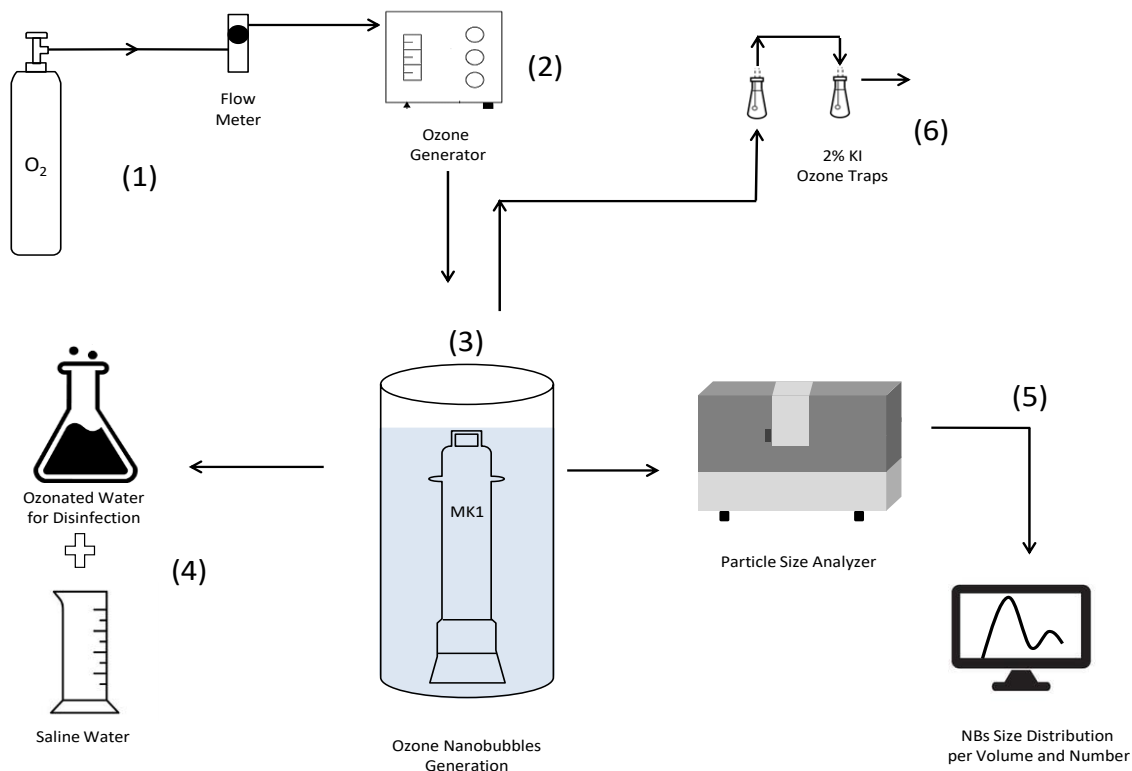
Κατά την διάρκεια του πειράματος πραγματοποιείται μέτρηση των οξειδωτικών που υπάρχουν στο διάλυμα με σκοπό την ποσοτικοποίηση της οξειδωτικής ικανότητας αυτού σε συνάρτηση με τον χρόνο. Στην Εικόνα 3.7 παρουσιάζεται η συσκευή που χρησιμοποιείται στο πείραμα και συγκεκριμένα είναι ένα ηλεκτρόδιο που μέσω της διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού (τάση) μπορεί και μετράει πόσο μειώνεται η οξειδοαναγωγή. Οι συσκευές αυτού του τύπου έχουν επίσης την δυνατότητα να μετρούν την οξύτητα καθώς και την αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων.



Εικόνα 3. 7 Φορητό Ηλεκτρόδιο ORP/RedOx (Hach ORP - Meter, 2015)

3.4 Ανάλυση πειραματικής διαδικασίας

Στην Εικόνα 3.8 αποτυπώνεται ένα διάγραμμα ροής που περιέχει τα βήματα που ακολουθήθηκαν κατά την διάρκεια του πειράματος. Από κάτω στην συνέχεια, πραγματοποιείται επεξηγηματική ανάλυση του κάθε βήματος.



Εικόνα 3. 8 Πειραματική διαδικασία μέσω διαγράμματος ροής

Βήμα (1):

Αρχικά, μέσω ενός ροομέτρου αέρα παρέχεται στην συσκευή οζονισμού αέριο οξυγόνο καθαρότητας 99,99%.

Βήμα (2):

Η συσκευή οζονισμού ή αλλιώς γεννήτρια όζοντος, μετατρέπει το μοριακό οξυγόνο σε όζον. Η γεννήτρια περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο από το οποίο δημιουργούνται ηλεκτρικές εκκενώσεις που προσδίδουν την απαραίτητη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί η χημική αντίδραση μετατροπής οξυγόνου – όζοντος.

Βήμα (3):

Σε αυτό το σημείο το όζον διοχετεύεται στην αντλία παραγωγής νανοφουσαλίδων η οποία βρίσκεται μέσα στην δεξαμενή νερού συνολικής χωρητικότητας 500 λίτρων. Η συγκεκριμένη συσκευή παραγωγής νανοφουσαλίδων έχει τη δυνατότητα να παράγει 222 εκατομύρια νανοφουσαλίδες σε 1 mL νερού.

Βήμα (4):

Στην συνέχεια, μόλις επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση όζοντος για τα πειράματα απολύμανσης ολοκληρώνεται η διαδικασία της οζόνωσης. Έπειτα, συλλέγεται δείγμα οζονισμένου νερού σε φλάσκα Erlenmeyer με σκοπό την ανάμειξη σε διαφορετικές ποσότητες θαλασσινού νερού. Ταυτόχρονα γίνεται η προσθήκη συγκεκριμένης βακτηριακής συγκέντρωσης και μελετάται η απόδοση της διεργασίας απολύμανσης. Πιο συγκεκριμένα, αυτό επιτυγχάνεται με την μέτρηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης όζοντος στα χρονικά διαστήματα 1, 5, 10 & 20 min και στην εκτίμηση του βακτηριακού φορτίου μέσω της καταμέτρησης των βακτηρίων σε ένα τρυβλίο με Nutrient Agar, πραγματοποιώντας την μέθοδο των διαδοχικών αραιώσεων. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το υπολειμματικό όζον μετά την λήψη του δείγματος για τον προσδιορισμό της τελικής βακτηριακής συγκέντρωσης στα προαναφερθέντα χρονικά διαστήματα γίνεται με την προσθήκη θειοθειικού νατρίου. Τέλος, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος πραγματοποιήθηκε η καταγραφή του δυναμικού οξειδοαναγωγής και της θερμοκρασίας.

Βήμα (5):

Επιπρόσθετα, δείγμα οζονισμένου νερού συλλέγεται ώστε να αναλυθεί στην συσκευή κατανομής νανοσωματιδίων. Η συσκευή καταγράφει δεδομένα για το πλήθος και το μέγεθος των νανοφουσαλίδων.

Βήμα (6):

Κατά την διεργασία της οζόνωσης όταν το νερό στην δεξαμενή υπερκορεστεί από όζον πραγματοποιείται εκτροπή του επιφανειακού εκλυόμενου όζοντος ώστε να παγιδευτεί ελεγχόμενα σε φλάσκες περιέχουν 2% ιωδιούχο κάλιο (KI), προς αποφυγή διαρροών

Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα

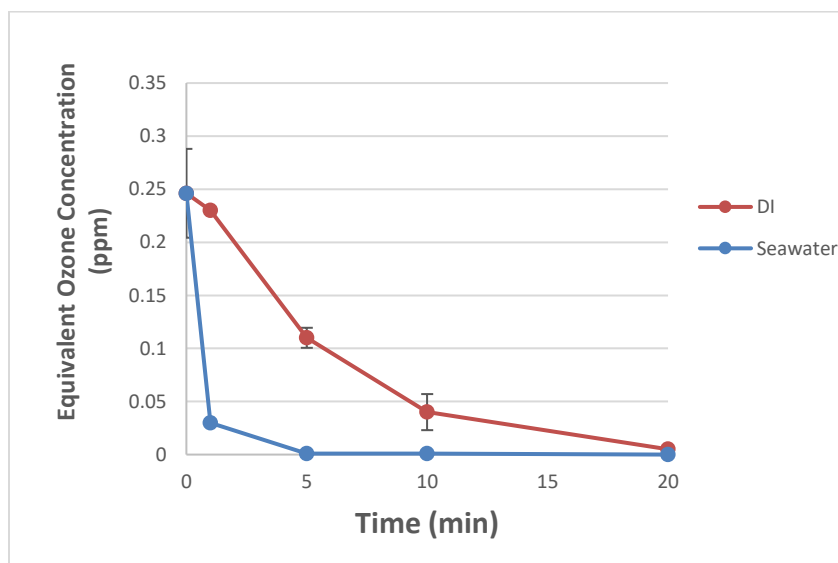
Τα Αποτελέσματα χωρίζονται σε δύο πειραματικές φάσεις. Στην Πειραματική Φάση I πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης της ισοδύναμης συγκέντρωσης του όζοντος και της αλατότητας σε σχέση με το χρόνο με την χρήση μακρο- και νανοφουσαλίδων. Στη δεύτερη Πειραματική Φάση II μελετήθηκε η εξουδετέρωση των βακτηρίων *E. coli* και *Enterococci* σε διαφορετική συγκέντρωση αλατότητας και αρχικής συγκέντρωσης όζοντος με την ύπαρξη και όχι των νανοφουσαλίδων.

4.1 Χωρίς την προσθήκη βακτηρίων

4.1.1 Πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας

4.1.1.1 Επίδραση της αλατότητας στην ισοδύναμη συγκέντρωση του όζοντος (MBs)

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε σύγκριση στην αυτοδιάσπαση του όζοντος μεταξύ θαλασσινού (Seawater-SW) και απιονισμένου νερού (Distilled Water-DI).

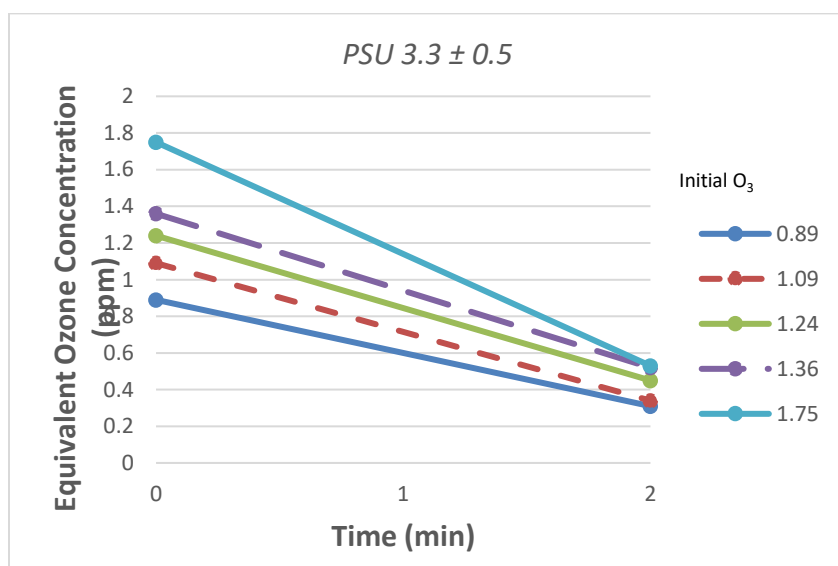


Διάγραμμα 4. 1 Μείωση στην συγκέντρωση ισοδύναμων όζοντος (SW vs DI)

Παρατηρείται ότι στα πρώτα 5 λεπτά το όζον έχει καταναλωθεί πλήρως στο θαλασσινό νερό, ενώ στο απιονισμένο το όζον δεν είναι πλέον ανιχνεύσιμο μετά τα 20 λεπτά. Γίνεται αντιληπτό ότι η αντίδραση του όζοντος με τα βρωμικά και χλωρικά ιόντα είναι ταχεία και για να μπορέσουμε να συγκρίνουμε την υπολειμματική συγκέντρωση του όζοντος σε διαφορετικές

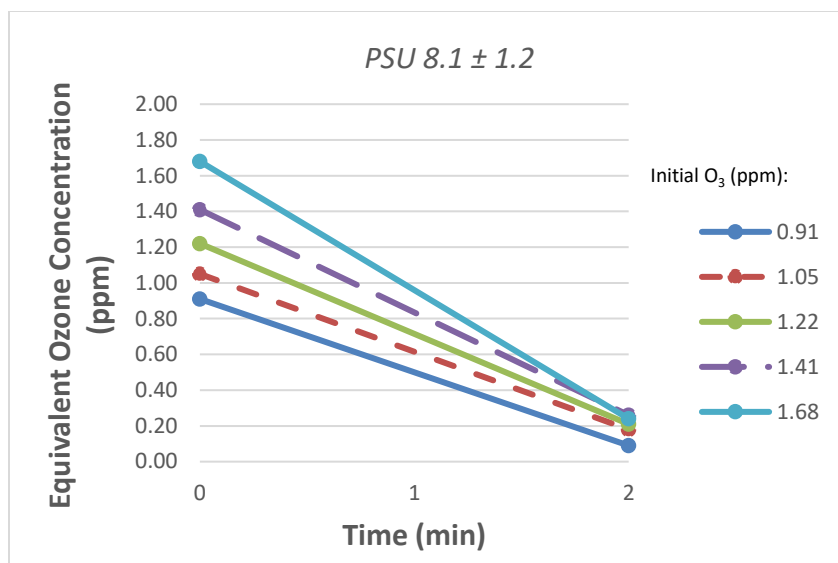
αρχικές συγκεντρώσεις όζοντος και αλατότητες, η χρονική διάρκεια των πειραμάτων επιλέχθηκε να είναι τα δύο λεπτά καθώς όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στα πέντε λεπτά το όζον έχει αντιδράσει πλήρως.

Στην συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετικές αραιώσεις θαλασσινού νερού με σκοπό να βρεθεί η επίδραση της αλατότητας στην αυτοδιάσπαση του όζοντος στο διάλυμα. Η αλατότητας μετριέται σε μονάδες PSU (Practical Salinity Unit) οι οποίες αντιστοιχούν σε 1 ppt ή 1 g/L. Στα παρακάτω διαγράμματα αποτυπώνεται η μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος σε διάφορες τιμές αλατότητας σε πειράματα χρονικής διάρκειας δύο λεπτών. Για κάθε τιμή αλατότητας πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις όζοντος με στόχο να βρεθεί η τάση μείωσης για την κάθε συγκέντρωση.



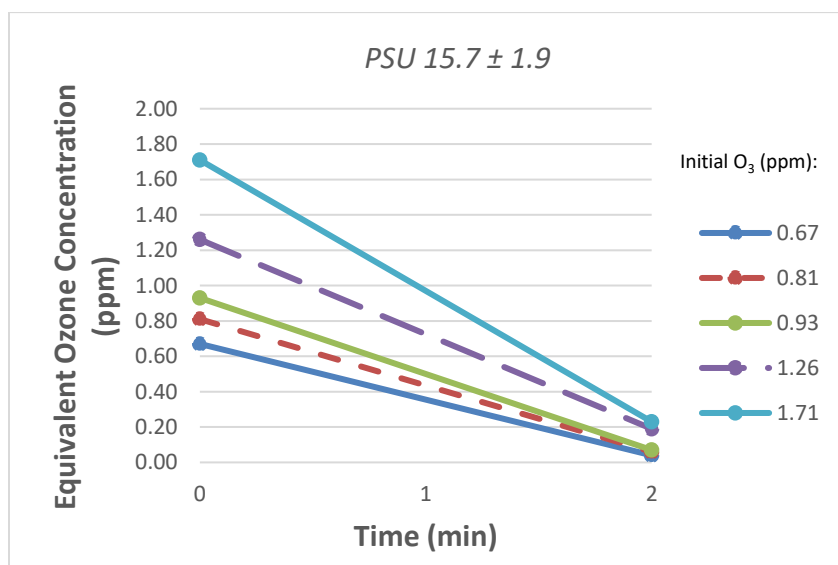
Διάγραμμα 4. 2 Μείωση συγκεντρώσεων ισοδύναμων όζοντος σε αλατότητα 3.3 PSU

Παραπάνω, πρόκειται για την περίπτωση με την χαμηλότερη αλατότητα που μετρήθηκε (3.3 PSU), η οποία επετεύχθηκε πραγματοποιώντας την μεγαλύτερη αραιώση στην σειρά πειραμάτων. Όπως είναι λογικό, η μείωση στο όζον είναι η μικρότερη που καταγράφεται σε σχέση με αυτές που ακολουθούν. Επιπρόσθετα, επισημαίνεται ότι κατά την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης του όζοντος είναι βέβαιο ότι μαζί με το όζον μετρούνται και τα υπόλοιπα οξειδωτικά παράγωγα, επηρεάζοντας τις γραφικές παραστάσεις.



Διάγραμμα 4. 3 Μείωση συγκεντρώσεων ισοδύναμων όζοντος σε αλατότητα 8.1 PSU

Εδώ η αλατότητα αυξήθηκε πάνω από διπλάσια και κατά συνέπεια ο ρυθμός μείωσης του όζοντος είναι μεγαλύτερος. Τέλος, στο παρακάτω Διάγραμμα 4.4 βρίσκεται η περίπτωση με την μεγαλύτερη αλατότητα (high salinity):



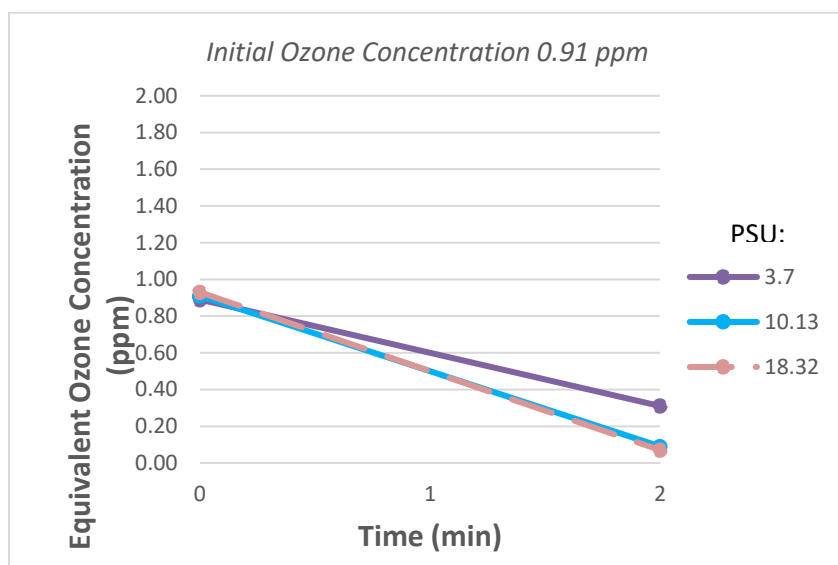
Διάγραμμα 4. 4 Μείωση συγκεντρώσεων ισοδύναμων όζοντος σε αλατότητα 15.7 PSU

Σε αυτήν την περίπτωση το όζον μειώνεται ραγδαία και η τελική υπολειμματική του συγκέντρωση είναι κοντά σε μηδενικά επίπεδα. Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι σε υψηλή αλατότητα δεν υπάρχει κάποια επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος καθώς σε όλες τις περιπτώσεις η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης είναι ραγδαία στο διάστημα των δύο λεπτών. Σε χαμηλό επίπεδο αλατότητας επιτυγχάνεται το μικρό ποσοστό μείωσης του όζοντος, χωρίς ωστόσο να υπάρχει και εδώ σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των διαφορετικών συγκεντρώσεων όζοντος από 0.89 ppm μέχρι 1.75 ppm. Αυτό συμβαίνει καθώς όσο μεγαλύτερη

η αλατότητα τόσο μεγαλύτερη είναι συγκέντρωση των αλάτων βρωμίου και χλωρίου με αποτέλεσμα όπως προαναφέρθηκε στην θεωρία να αντιδρά το όζον ραγδαία και για αυτό το λόγο παρατηρείται η έντονη μείωση του. Επομένως, ανεξάρτητα με την ποσότητα όζοντος στην αρχή, η υπολειμματική συγκέντρωση τελικά θα είναι σχεδόν σε ίδια επίπεδα για όλα τα δείγματα λόγω της αντίδρασης του όζοντος με τα ιόντα βρωμίου και χλωρίου.

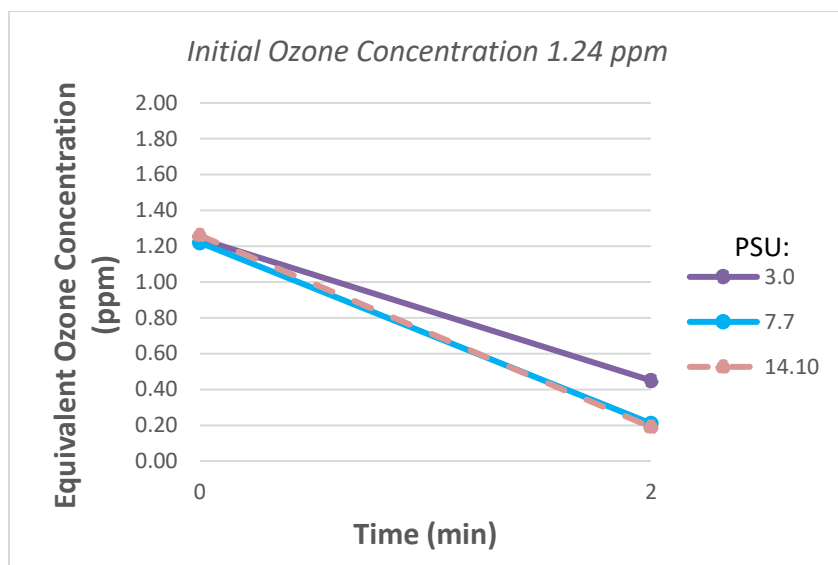
4.1.1.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος στην αλατότητα (MBs)

Αντιστοίχως, στα παρακάτω διαγράμματα παρατηρείται η μείωση των ισοδύναμων όζοντος ανάλογα με την αλατότητα ξεκινώντας όμως από με ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις για κάθε δείγμα.



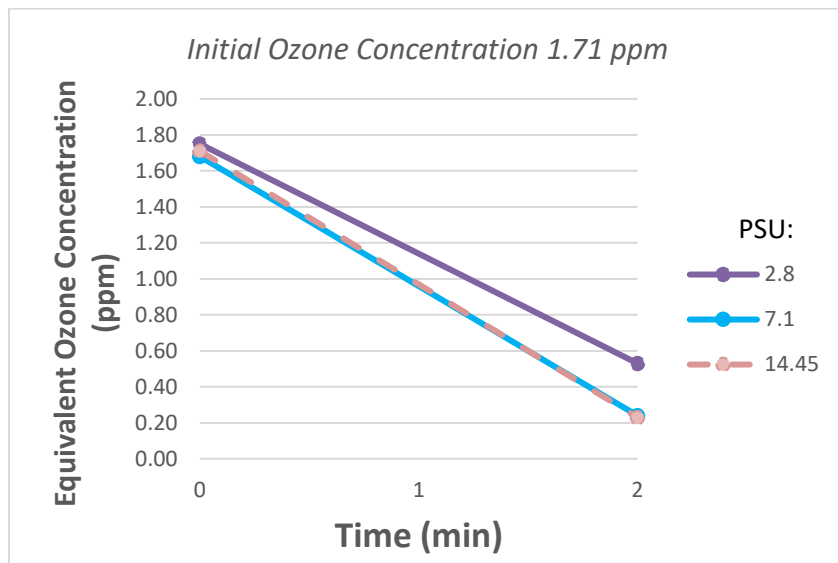
Διάγραμμα 4. 5 Μείωση ισοδύναμου όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 0.9 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας

Στο διάγραμμα 4.5 παρατηρείται η κατανάλωση όζοντος σε διαφορετικές τιμές αλατότητας, ξεκινώντας και στις τρεις περιπτώσεις από αρχική συγκέντρωση 0.9 ppm. Μόνο στην περίπτωση των 3.7 PSU καταγράφεται μεγαλύτερη τελική υπολειμματική συγκέντρωση στο όζον σε σχέση με τις άλλες μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αλατότητας που είναι κοντά στο μηδέν.



Διάγραμμα 4. 6 Μείωση ισοδύναμου όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 1.2 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας

Ομοίως παρακάτω, με αρχική συγκέντρωση όζοντος 1.24 ppm παρατηρείται η ραγδαία μείωση του ισοδύναμου όζοντος και η μεγαλύτερη υπολειματική συγκέντρωση αντιστοιχεί και σε αυτήν την περίπτωση στην χαμηλότερη αλατότητα.

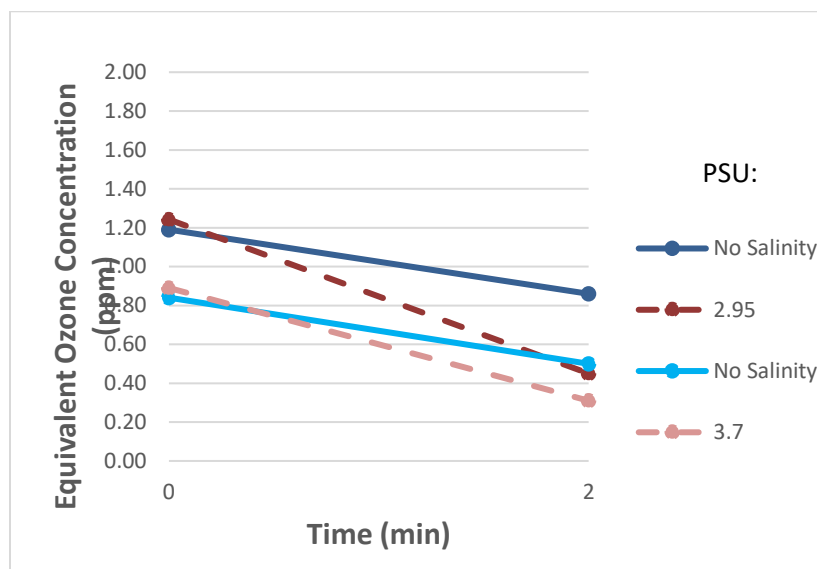


Διάγραμμα 4. 7 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 1.7 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας

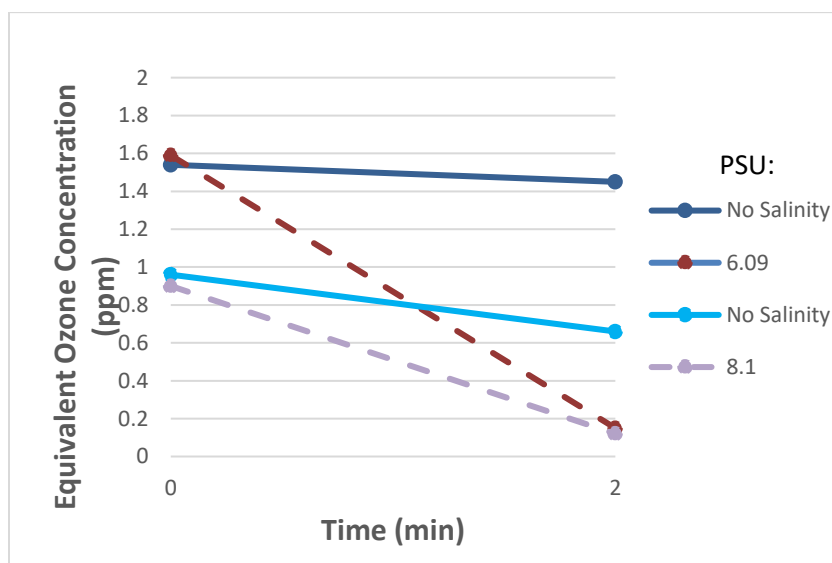
Στο Διάγραμμα 4.7 παρατηρείται η κατανάλωση των ισοδύναμων όζοντος με ακόμη μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση (1.71 ppm): Γίνεται και πάλι αντιληπτό ότι η αλατότητα παίζει καθοριστικό ρόλο στην τάση που έχει η μείωση του όζοντος όταν αντιδρά με τα άλατα βρωμίου και χλωρίου. Όσο μεγαλύτερη είναι η αλατότητα στο νερό τόσο πιο απότομος είναι ο ρυθμός μείωσης του όζοντος και των παραγώγων του.

4.1.1.3 Σύγκριση της διάσπασης του όζοντος με και χωρίς αλατότητα (MBs)

Εν συνεχεία, στα διαγράμματα παρακάτω παρατηρείται εμφανώς η διαφορά που προκύπτει στην μείωση του όζοντος, με και χωρίς την παρουσία αλάτων, θαλασσινό νερό (Seawater-SW) vs απιονισμένο νερό (Distilled Water - DI) αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4. 8 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 1.2 & 0.9 ppm αντίστοιχα, με ή χωρίς αλατότητα (SW vs DI)



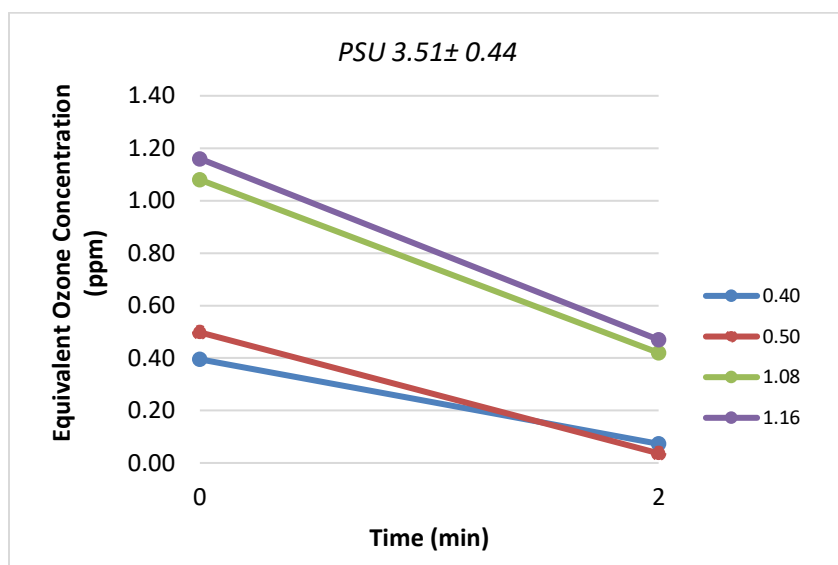
Διάγραμμα 4. 9 Μείωση όζοντος από αρχικές συγκεντρώσεις 1.6 & 1 ppm αντίστοιχα, με ή χωρίς αλατότητα (SW vs DI)

Σε αυτά τα διαγράμματα γίνεται ακόμα πιο φανερή η ανάλογη σχέση που έχει η αλατότητα με τον ρυθμό μείωσης του όζοντος. Στο θαλασσινό νερό δεν έχει μεγάλη σημασία η αρχική συκέντρωση που έχει το όζον διότι το πλήθος των ιόντων που υπάρχουν θα μειώσει και πάλι τα επίπεδα του O_3 πολύ χαμηλά, σχεδόν στο μηδέν. Συνεπώς, όπως προκύπτει σε διάστημα 2

λεπτών στο απιονισμένο νερό το όζον μειώνεται κατά 10% περίπου με σταθερό ρυθμό μείωσης, ενώ στο θαλασσινό η μείωση μπορεί να φτάσει μέχρι και 90% σε αναλογία όμως με την αρχική συγκέντρωση O_3 .

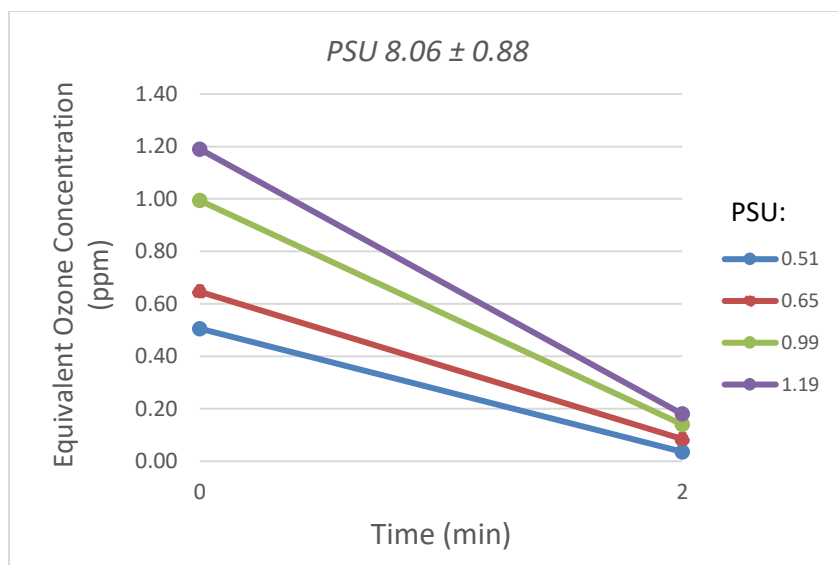
4.1.1.4 Επίδραση της αλατότητας στη συγκέντρωση ισοδύναμων όζοντος (NBs)

Όπως και στις μακροφυσαλίδες έτσι και στις νανοφυσαλίδες το όζον καταναλώνεται με γρήγορο ρυθμό σε ισοδύναμα, ανάλογα με την αλατότητα του νερού. Στα παρακάτω διαγράμματα (Διαγράμματα 4.10, 4.11 και 4.12) αποτυπώνονται τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις αλατότητας στο νερό, 3,51, 8.06 & 15.49 PSU, με σκοπό να μετρηθεί η κατανάλωση του όζοντος και ισοδύναμών του σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

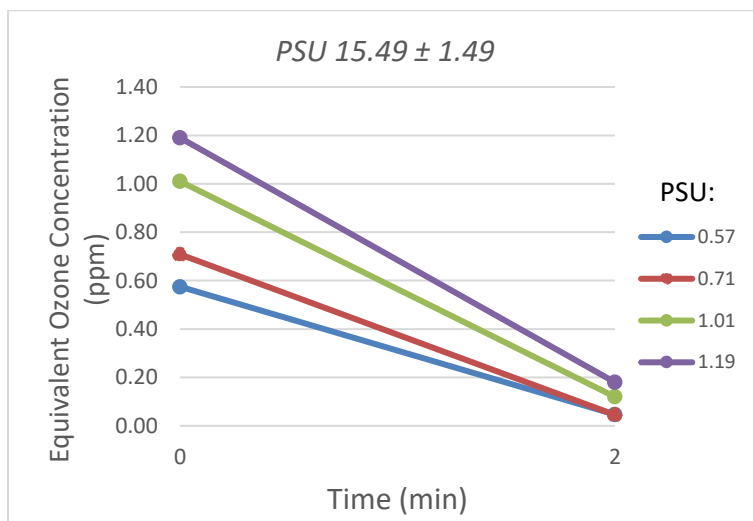


Διάγραμμα 4. 10 Κατανάλωση ισοδύναμων όζοντος σε νερό με αλατότητα 3.51 PSU με την παρουσία νανοφυσαλίδων

Το διάγραμμα 4.10 παρουσιάζει την μείωση του όζοντος στην χαμηλότερη αλατότητα (3.51 PSU) με την παρουσία νανοφυσαλίδων. Παρατηρείται και εδώ ότι η ίδια τάση όπως και στα πειράματα χωρίς την παρουσία των νανοφυσαλίδων, δηλαδή η ραγδαία μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος εντός δύο λεπτών με μια διαφοροποίηση ωστόσο ανάμεσα στις χαμηλές και στις υψηλές δόσεις όζοντος.



Διάγραμμα 4. 11 Κατανάλωση ισοδύναμων όζοντος σε νερό με αλατότητα 8.06 PSU

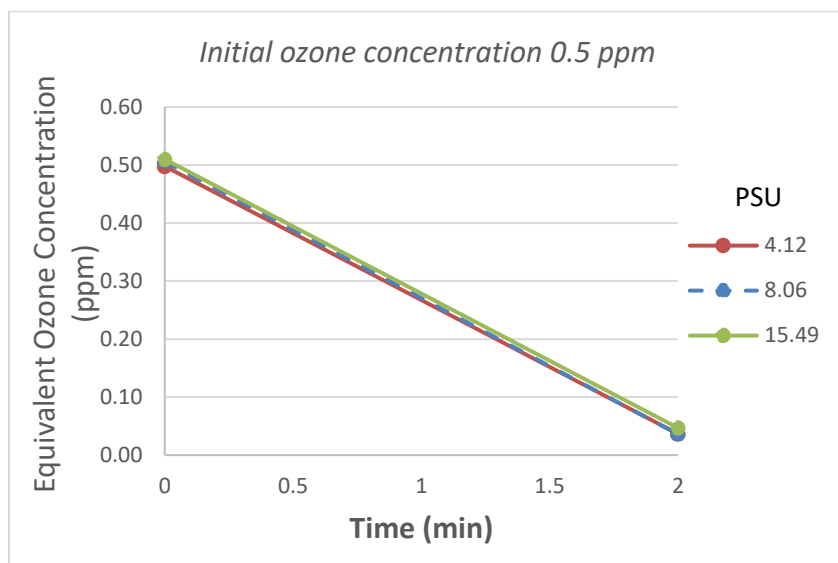


Διάγραμμα 4. 12 Κατανάλωση ισοδύναμων όζοντος σε νερό με αλατότητα 15.49 PSU

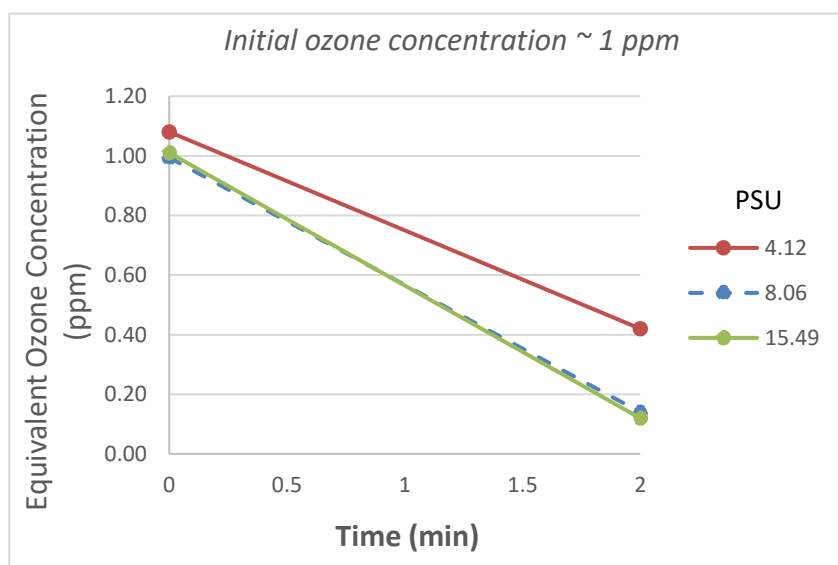
Στην περίπτωση που η αλατότητα σχεδόν διπλασιάζεται και πενταπλασιάζεται (Διάγραμμα 4.11 & 4.12) γίνεται ακόμα πιο έντονη η μείωση της συγκέντρωσης όζοντος με ποσοστά υπολειμματικής συγκέντρωσης από 15% και κάτω. Και στις τρεις περιπτώσεις το όζον καταναλώνεται αμέσως με την αρχική συγκέντρωση να επηρεάζει ελάχιστα το υπολειπόμενο όζον στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, η μείωση του όζοντος στις μέγιστες αρχικές συγκεντρώσεις οζοντος είναι στο 85%, ενώ στις μικρότερες το ποσοστό αγγίζει το 91%, για αλατότητα πάνω από 8 PSU.

4.1.1.5 Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος στην αλατότητα (NBs)

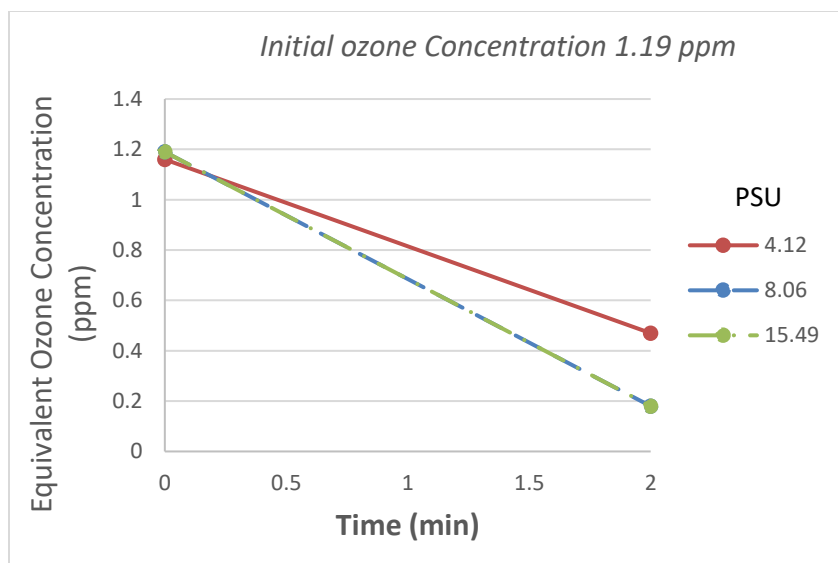
Στα διαγράμματα 4.13, 4.14 και 4.15 παρατηρείται η μείωση του όζοντος ανάλογα με την αλατότητα ξεκινώντας όμως από με ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις για κάθε δείγμα με την παρουσία νανοφυσαλίδων.



Διάγραμμα 4. 13 Μείωση όζοντος και ισοδύναμων του από αρχικές συγκεντρώσεις 0.5 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας με την παρουσία νανοφυσαλίδων



Διάγραμμα 4. 14 Μείωση όζοντος και ισοδύναμων του από αρχικές συγκεντρώσεις 1 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας με την παρουσία νανοφυσαλίδων

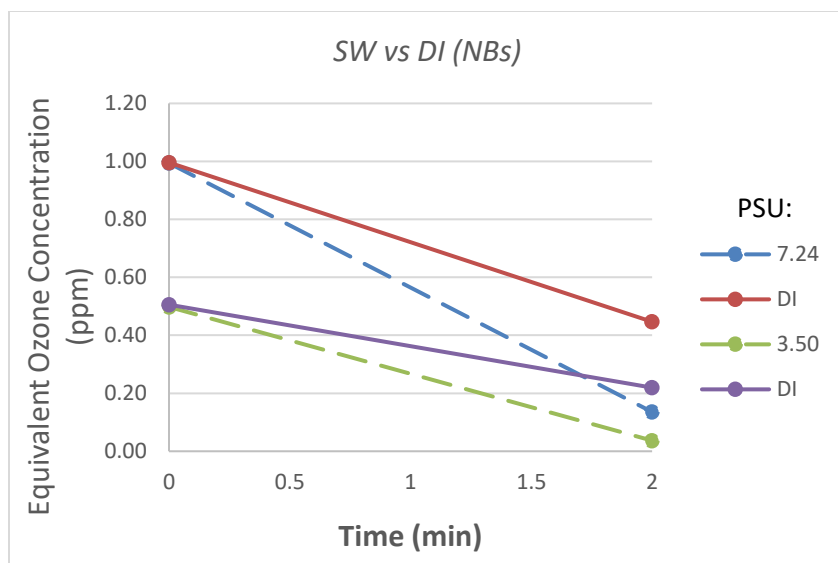


Διάγραμμα 4. 15 Μείωση όζοντος και ισοδύναμων του από αρχικές συγκεντρώσεις 1.19 ppm σε διαφορετικές τιμές αλατότητας με την παρουσία νανοφυσολιδων

Στο Διάγραμμα 4.13 μπορεί κανείς να δει ότι σε χαμηλή δόση όζοντος (0.5 ppm) δεν υπάρχει καμία διαφοροποίηση ανάμεσα στις διαφορετικές αλατότητες. Αυτό αλλάζει όταν η συγκέντρωση αυξάνεται στα 1 ppm με την χαμηλότερη αλατότητα να δίνει την μεγαλύτερη υπολειμματική συγκέντρωση. Την ίδια τάση βρίσκουμε και στην μεγαλύτερη συγκέντρωση όζοντος, όπου και εδώ η χαμηλότερη αλατότητα δίνει την μεγαλύτερη συγκέντρωση όζοντος στα δύο λεπτά, ενώ στις μεγαλύτερες αλατότητες, οι συγκεντρώσεις είναι ακριβώς ίδιες στα δύο λεπτά.

4.1.1.6 Σύγκριση της διάσπασης του όζοντος με και χωρίς αλατότητα (NBs)

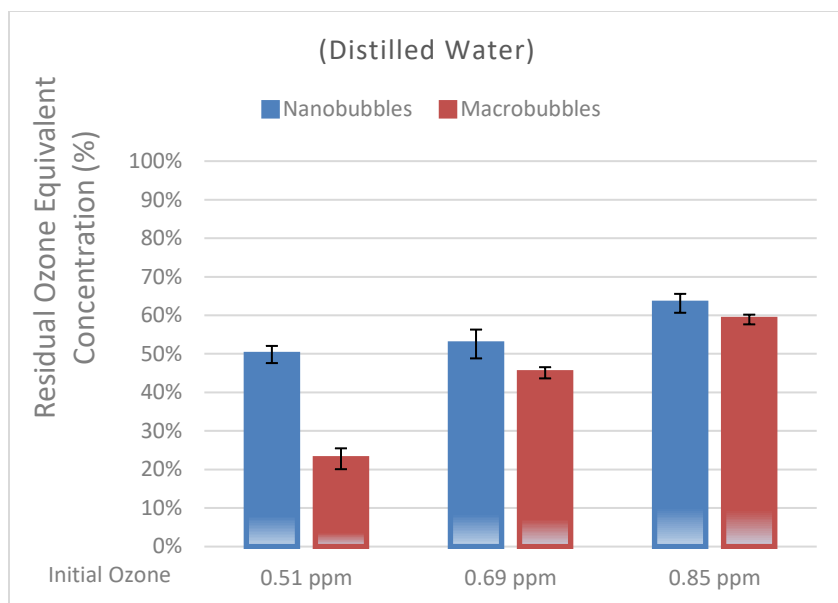
Στο διάγραμμα 4.16 παρουσιάζεται η διάσπαση του όζοντος σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα πειράματα που διεξήχθησαν χωρίς την παρουσία των νανοφυσολιδων και γίνεται ακόμα αντιληπτή η επίδραση της αλατότητας με τον ρυθμό μείωσης του όζοντος



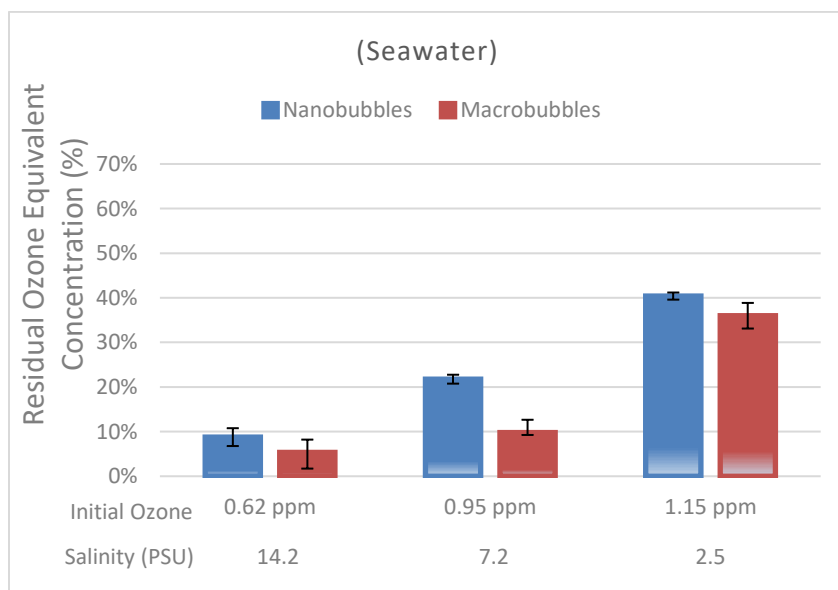
Διάγραμμα 4. 16 Μείωση όζοντος και ισοδύναμων του από αρχικές συγκεντρώσεις 0.5 & 1 ppm αντίστοιχα, με ή χωρίς αλατότητα (SW vs DI) και με την παρουσία νανοφουσαλίδων

4.1.1.7 Σύγκριση της διάσπασης του όζοντος με και χωρίς νανοφουσαλίδες (NBs)

Μέχρι τώρα, η παρουσία των νανοφουσαλίδων δεν είχε κάποια επίδραση στην τάση στην μείωσης της συγκέντρωσης του όζοντος και ισοδύναμων του. Το Διάγραμμα 4.17 αναφέρεται στην συγκέντρωση των ισοδύναμων όζοντος με το πέρας των δύο λεπτών με την παρουσία και όχι των νανοφουσαλίδων σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις όζοντος σε απιονισμένο νερό. Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοτό υπολειμματικής συγκέντρωσης όζοντος επιτυγχάνεται με την παρουσία των νανοφουσαλίδων σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις όζοντος. Το ίδιο παρατηρείται και στην περίπτωση παρουσίας αλάτων.



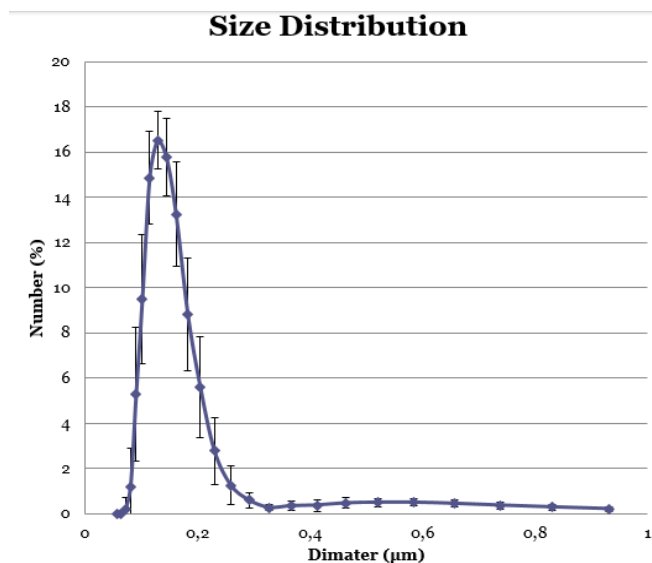
Διάγραμμα 4. 17 Σύγκριση υπολειμματικής συγκέντρωσης όζοντος και ισοδύναμων του με ή χωρίς την χρήση νανοφουσαλίδων σε απιονισμένο νερό.



Διάγραμμα 4. 18 Σύγκριση υπολειμματικής συγκέντρωσης όζοντος και ισοδύναμων του με ή χωρίς την χρήση νανοφουσαλίδων σε θαλασσινό νερό.

4.1.1.8 Κατανομή και ταξινόμηση νανοφουσαλίδων ως προς την διάμετρο και το πλήθος

Η κατανομή και η ταξινόμηση των νανοφουσαλίδων όζοντος στα πειράματα που ακολουθούν πραγματοποιείται μέσω της συσκευής SALD-7500 Nano (Shimadzu). Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα (4.19) ο μεγαλύτερος αριθμός των νανοφουσαλίδων παρατηρείται στις διαμέτρους από 0.1 μέχρι 0.3 μm . Η καταγραφή της κατανομής των νανοφουσαλίδων όζοντος πραγματοποιήθηκε μετά το πέρας των πρώτων πειραμάτων με τη χρήση των νανοφουσαλίδων με τα αποτελέσματα να έχουν μικρή απόκλιση.



Διάγραμμα 4. 19 Ταξινόμηση μεγεθών και κατανομή πλήθους νανοφυσαλίδων

Επιπλέον, σύμφωνα με τον Πίνακα 4.1 , το μεγαλύτερο ποσοστό των νανοφυσαλίδων όζοντος ως προς τον αριθμό έχουν διάμετρο κοντά στα 130 nm, γεγονός που σημαίνει ότι το μέγεθός τους είναι αρκετά αντιπροσωπευτικό για πειραματική μελέτη που αφορά την χρήση νανοφυσαλίδων.

Πίνακας 4. 1 Μέση ελάχιστη και μέγιστη διάμετρος των νανοφυσαλίδων όζοντος

	Median Diameter (μm)	Modal Diameter (μm)
Mean Μέσος όρος	0.131	0.128
Std Dev Τυπική απόκλιση	0.009	0.014
Max Μέγιστο	0.142	0.141
Min Ελάχιστο	0.116	0.112

4.1.2 Πειράματα συνεχούς λειτουργίας

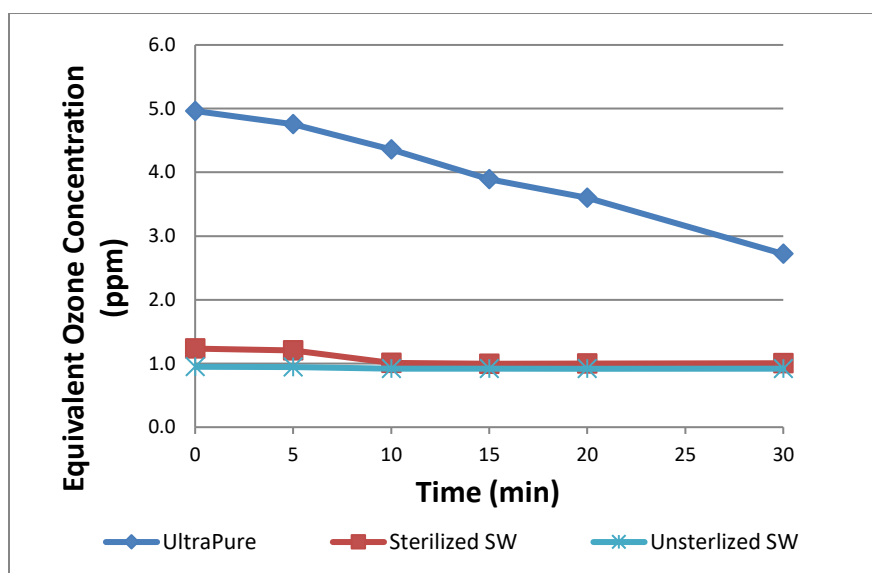
Καθώς η συγκέντρωση του όζοντος στα πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας έδειξαν ραγδαία κατανάλωση του όζοντος και ισοδύναμων του, πραγματοποιήθηκαν πειράματα συνεχούς λειτουργίας με σκοπό να μελετηθεί η τάση στη συγκέντρωση του όζοντος στο θαλασσινό νερό χωρίς αραίωση και με συνεχόμενη λειτουργία του οζονιστήρα. Καθώς ο όγκος του νερού για την παραγωγή των νανοφυσαλίδων είναι 300 lt δεν ήταν εφικτό να πραγματοποιηθεί το πείραμα σε θαλασσινό νερό. Επομένως, τα πειράματα που ακολουθούν έγιναν με μακροφυσαλίδες.

4.1.2.1 Σύγκριση κατανάλωσης όζοντος και ισοδύναμων του, μεταξύ θαλασσινού & υπερκάθαρου νερού (MBs)

Υπερκάθαρο Νερό (Ultrapure Water):

Είναι το νερό το οποίο έχει υποστεί ιοντική κάθαρση με πολύ αυστηρά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Εξ' ορισμού μπορεί να περιέχει μόνο τα μόρια του χημικού του τύπου (H_2O) και τα ιόντα (H^+) & (OH^-) κατά την χημική ισορροπία. Όσον αφορά την αγωγιμότητα του υπερκάθαρου νερού αυτή είναι περίπου $0.055 \mu S/cm$ @ $25^\circ C$, εν συγκρίσει με την δεκαπλάσια $0.5 \mu S/cm$ @ $25^\circ C$ του συμβατικά απιονισμένου νερού (Ulatowski and Sobieszuk, 2020).

Όπως προκύπτει στο παρακάτω διάγραμμα δεν υπάρχει κάποια ουσιαστική διαφορά στα είδη θαλασσινών νερών ανάμεσα στο αποστειρωμένο και μη αποστειρωμένο θαλασσινό νερό σε αντίθεση με την περίπτωση του υπερκάθαρου νερού. Πιο συγκεκριμένα, η απουσία αλάτων και ιόντων χλωρίου & βρωμίου βοηθάει στο να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή αρχική συγκέντρωση όζοντος η οποία ανέρχεται στα 5 ppm.



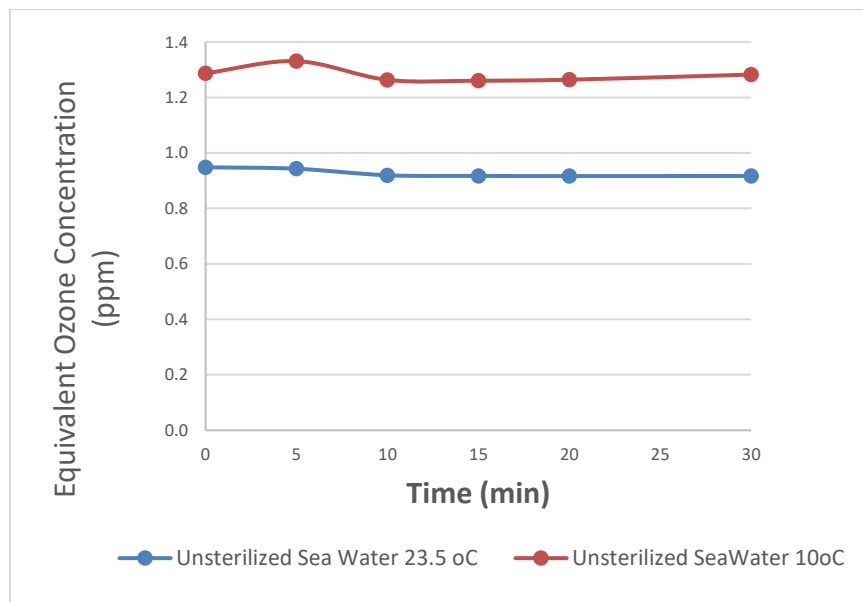
Διάγραμμα 4. 20 Μείωση συγκέντρωσης όζοντος και ισοδύναμων ανάλογα με τον τύπο νερού

Αξίζει να τονιστεί ότι η συγκέντρωση του όζοντος στο υπερκάθαρο μειώνεται ταχύτατα από τα πρώτα λεπτά. Σε αντίθεση με τις μετρήσεις που καταγράφηκαν στο θαλασσινό νερό (αποστειρωμένο και μη), όπου ενώ η συγκέντρωση του όζοντος ανέρχεται περίπου στο 1 ppm πολύ χαμηλότερη από αυτήν στο απιονισμένο νερό παραμένει σταθερή εντός των 30 λεπτών. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι αντιδρά το όζον συνεχώς με τα ιόντα χλωρίου και βρωμίου και σχηματίζονται οξειδωτικά μέσα πιο σταθερά από το ίδιο το όζον.

4.1.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στην συγκέντρωση του όζοντος (MBs)

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε πειραματική δοκιμή κάτω από συνθήκες ψύξης για να βρεθεί αν λόγω μείωσης της θερμοκρασίας υπάρχει ουσιαστική διαφορά στην μείωση της

συγκέντρωσης όζοντος και ισοδύναμων του. Το θαλασσινό νερό από τους 23,5°C (θερμοκρασία περιβάλλοντος) ψύχθηκε μέσω εργαστηριακού υδατόλουτρου στους 10°C, θερμοκρασία που είναι περισσότερο αντιπροσωπευτική για βόρειες θάλασσες αυξημένου ναυτιλιακού ενδιαφέροντος (π.χ. Βόρειος Ατλαντικός, Βόρειος Ειρηνικός κλπ). Στο παρακάτω διάγραμμα πραγματοποιείται σύγκριση του ψυχρού με το θερμό μη αποστειρωμένο θαλασσινό νερό ως προς την ισοδύναμη συγκέντρωση όζοντος.



Διάγραμμα 4. 21 Επίδραση της μείωσης της θερμοκρασίας του νερού στην ισοδύναμη συγκέντρωση όζοντος

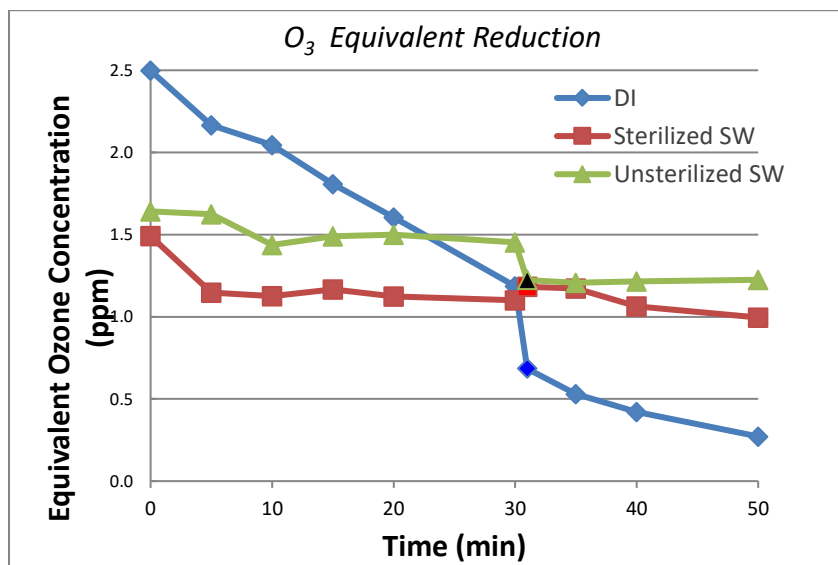
Είναι φανερό ότι η συγκέντρωση του όζοντος στο ψυχρό θαλασσινό νερό αυξήθηκε κατά 30% περίπου, ήτοι στα 1.3 από 0.95 ppm. Το γεγονός ότι με την ψύξη του νερού επιτυγχάνεται μεγαλύτερη συγκέντρωση όζοντος μπορεί να βοηθήσει στο να γίνουν αποδοτικότερες οι μέθοδοι επεξεργασίας νερού που χρησιμοποιούν όζον, ωστόσο η διατήρηση χιλιάδων κυβικών νερού σε χαμηλή θερμοκρασία απαιτεί αναμφίβολα μεγάλη κατανάλωση ενέργειας. Επιπρόσθετα, και στα δύο πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρατηρείται εξαιρετική σταθερότητα στο υπολειπόμενο όζον η οποία οφείλεται στην αποδόμηση του όζοντος σε σταθερότερα στοιχεία, όπως τα βρωμικά ανιόντα (BrO_3^-). Συνεπώς, αυτό σημαίνει ότι από τα αντιδραστήρια indigo δεν ανιχνεύεται μόνο όζον αλλά και παράγωγα που έχουν και αυτά οξειδωτικές ιδιότητες.

4.2 Προσθήκη μικροοργανισμών

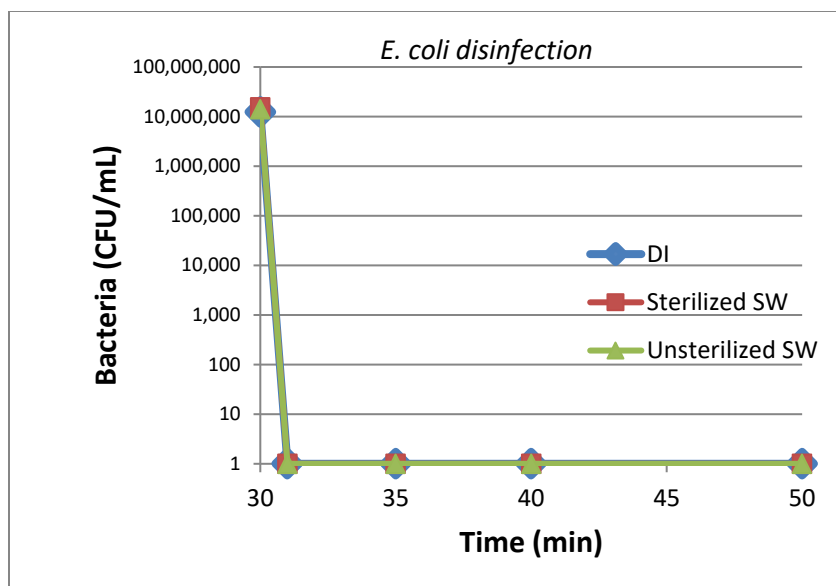
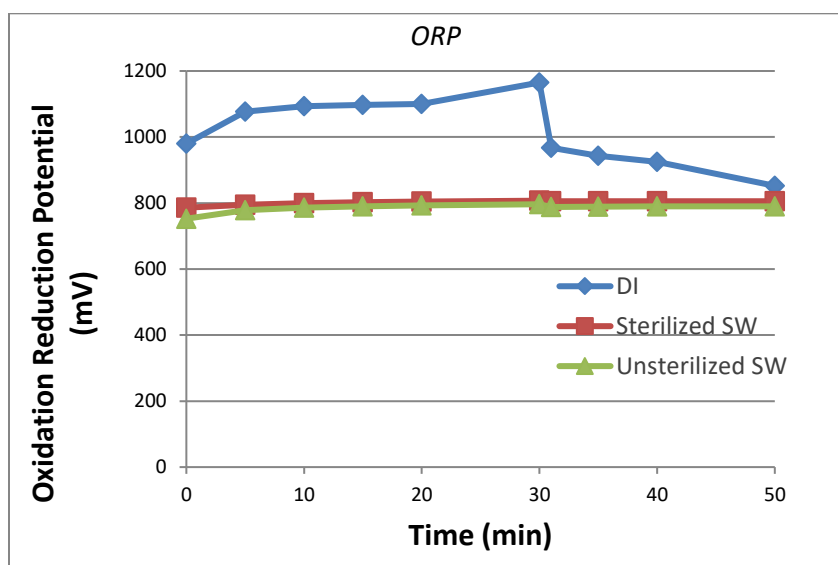
4.2.1 Επίδραση αλατότητας στην απόδοση της απολύμανσης - MBs

Ακολουθούν πειράματα σύγκρισης τριών διαφορετικών υδατικών διαλυμάτων με όζον: του βασικού απιονισμένου (DI), του αποστειρωμένου θαλασσινού (Sterilized Sea Water), καθώς και του μη αποστειρωμένου θαλασσινού νερού (Unsterilized Sea Water). Παρακάτω, στα σχήματα (Διαγράμματα 4.23, 4.24 και 4.25) παρουσιάζονται η κατανάλωση όζοντος, η εξουδετέρωση των

μικροοργανισμών *E. coli* καθώς και το δυναμικό οξειδοαναγωγής του διαλύματος (ORP). Όσον αφορά τους μικροοργανισμούς, η προσθήκη τους γίνεται στο 30στό λεπτό. Η αποστείρωση του θαλασσινού νερού δεν φαίνεται να επηρεάζει την ισοδύναμη συγκέντρωση του όζοντος καθώς και στις δύο περιπτώσεις η συγκέντρωση του όζοντος παρουσιάζει μια σαφώς πιο σταθερή πορεία κατά τη διάρκεια του πειράματος σε σχέση με το απιονισμένο, γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν πρόκειται για όζον αλλά για ισοδύναμα παράγωγά του. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι με τις ίδιες συνθήκες πειράματος (θερμοκρασία, παροχή όζοντος) η αρχική συγκέντρωση όζοντος στην περίπτωση του απιονισμένου νερού φτάνει στα 2.5 ppm ενώ στην περίπτωση του θαλασσινού νερού στα 1.5 ppm. Αξιοσημείωτο είναι ότι στην προσθήκη των μικροοργανισμών στα 30 λεπτά η συγκέντρωση του όζοντος μειώνεται ραγδαία ενώ στην περίπτωση του θαλασσινού νερού η επίδραση της προσθήκης των μικροβίων δεν φαίνεται να επηρεάζει αισθητά την συγκέντρωση του όζοντος.



Διάγραμμα 4. 22 Κατανάλωση του όζοντος και των ισοδυνάμων του

Διάγραμμα 4. 23 Απολύμανση μικροοργανισμών *E.coli*

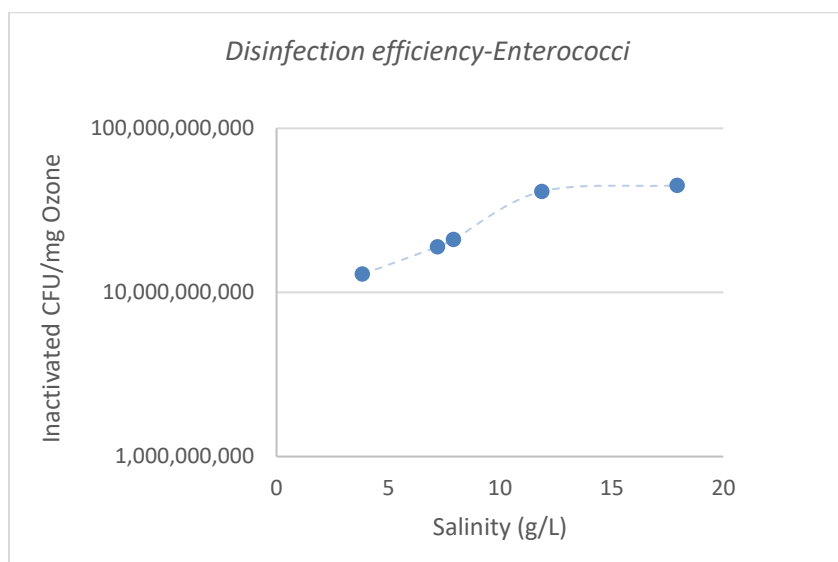
Διάγραμμα 4. 24 Ο δείκτης οξειδοαναγωγής ORP

Όσον αφορά στην απολύμανση των μικροοργανισμών, γίνεται πλήρης εξουδετέρωση και στις τρεις περιπτώσεις με αρχική βακτηριακή συγκέντρωση 10^7 CFU/mL. Τέλος, η τιμή του ORP είναι η μεγαλύτερη στην περίπτωση του απιονισμένου νερού και μειώνεται όταν γίνεται η προσθήκη των μικροοργανισμών και στα 50 λεπτά φτάνει την τιμή των ORP των διαλυμάτων με θαλασσινό νερό, τα οποία είναι σταθερά καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

4.2.2 Απολύμανση θαλασσινού νερού με προσθήκη βακτηρίων *Enterococci*- NBs

Το παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 4.25) αποτυπώνει πέντε διαφορετικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την απολύμανση βακτηριακής συγκέντρωσης του *Enterococci* με νανοφυσολίδες όζοντος. Το κάθε πείραμα έχει και διαφορετική αλατότητα που καθορίστηκε μέσω αραιώσεων του θαλασσινού νερού. Οι αλατότητες που καταγράφηκαν ήταν 3.8 PSU, 7.2 PSU, 7.9 PSU, 11.9 PSU και η μεγαλύτερη 17.9 PSU. Οι συγκεντρώσεις όζοντος κυμαίνονται στον εύρος μεταξύ 0.5 και 0.6 ppm. Η αποτελεσματικότητα απολύμανσης (disinfection efficiency) αναφέρεται στην εξουδετέρωση βακτηρίων που πραγματοποιήθηκε σε συγκεκριμένη δόση όζοντος και εκφράζεται σε συνάρτηση με την αλατότητα. Το μέγεθος αυτό υπολογίστηκε σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Απόδοση απολύμανσης} \left[\frac{CFU}{mg O_3} \right] = \frac{C_{αρχ} - C_{τελ}}{O_{3αρχ} - O_{3τελ}} * 1000$$



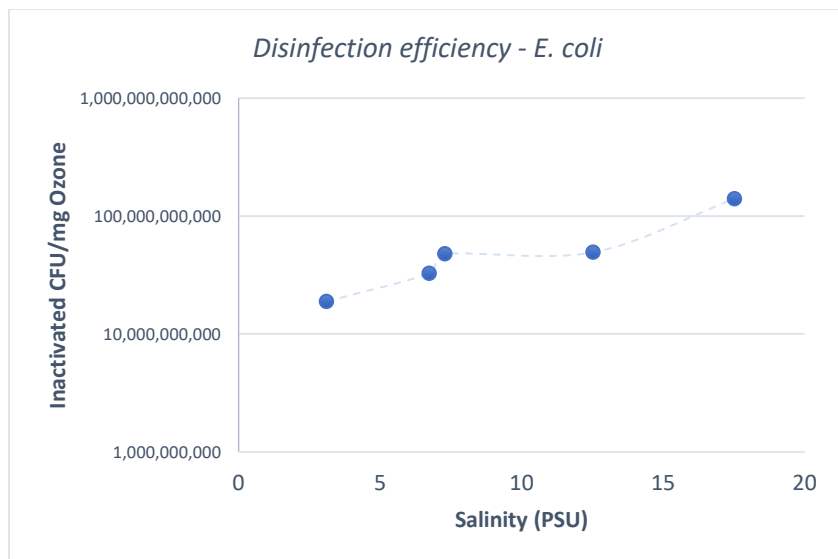
Διάγραμμα 4. 25 Απόδοση απολύμανσης των βακτηρίων *Enterococci* σε διαφορετικές αλατότητες

Παρατηρείται ότι με την αύξηση της αλατότητας αυξάνεται και η εξουδετέρωση των βακτηρίων βελτιώνοντας την αποδοτικότητα της απολύμανσης. Χαρακτηριστικά, στην περίπτωση της μέγιστης αλατότητας (17.9 PSU) πραγματοποιείται η μέγιστη απολύμανση (4.5*10¹⁰ αποικιών ανά mg όζοντος).

4.2.3 Απολύμανση θαλασσινού νερού με προσθήκη βακτηρίων *E. coli* -NBs

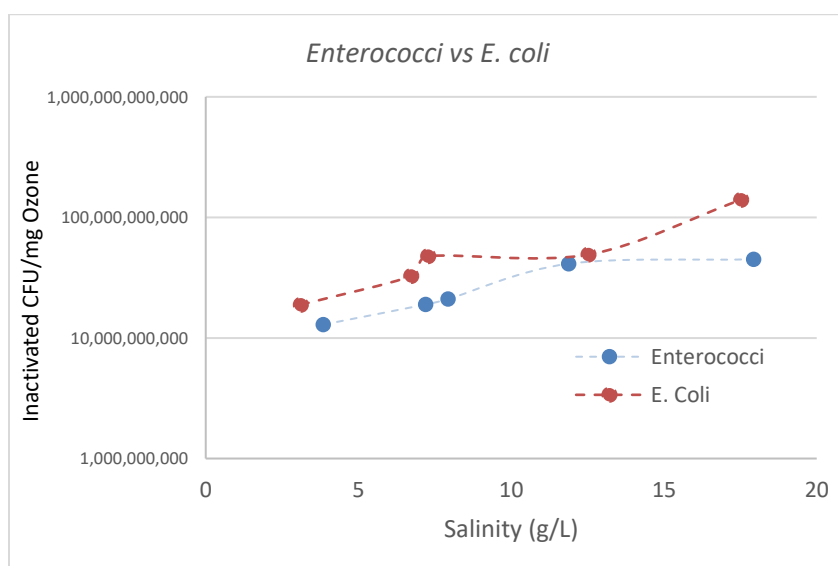
Ομοίως, στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 4.26) πραγματοποιήθηκαν πέντε διαφορετικά πειράματα με σκοπό αυτήν την φορά την απολύμανση του βακτηρίου *E. coli* χρησιμοποιώντας

και σε αυτήν την περίπτωση νανοφυσαλίδες όζοντος. Οι αλατότητες που καταγράφηκαν ήταν 3.1 PSU, 6.7 PSU, 7.3 PSU, 12.5 PSU καθώς και 17.5 PSU αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις όζοντος κυμαίνονται στον εύρος μεταξύ 0.5 και 0.6 ppm. Η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης υπολογίστηκε κατά τον ίδιο τρόπο με πριν.



Διάγραμμα 4. 26 Απόδοση απολύμανσης του βακτηρίου *E. coli* σε διαφορετικές αλατότητες

Όπως και στην περίπτωση των *Enterococci* το συγκεκριμένο βακτήριο απολυμαίνεται καλύτερα όσο μεγαλύτερη είναι η αλατότητα του διαλύματος ακολουθώντας παρόμοια πορεία. Στο παρακάτω Διάγραμμα 4.27 πραγματοποιείται σύγκριση των δύο παραπάνω διαγραμμάτων ανάμεσα στα δύο διαφορετικά βακτήρια.

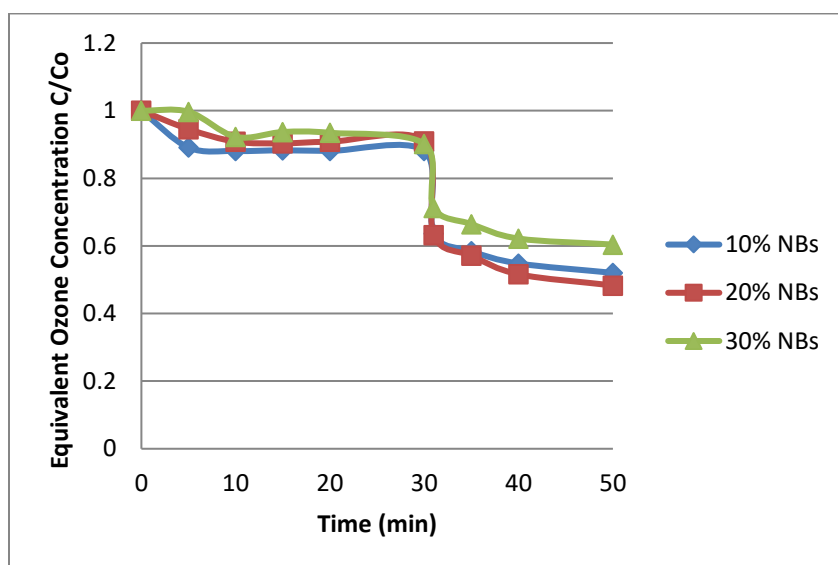


Διάγραμμα 4. 27 Σύγκριση αποτελεσματικότητας απολύμανσης (*Enterococci* vs *E. coli*)

Είναι φανερό ότι τα δύο είδη βακτηρίων ακολουθούν σχεδόν την ίδια πορεία με αυξητική τάση, με την μόνη διαφορά να βρίσκεται στην περίπτωση της υψηλής αλατότητας (~17 PSU) όπου το *E. coli* παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση απολύμανσης.

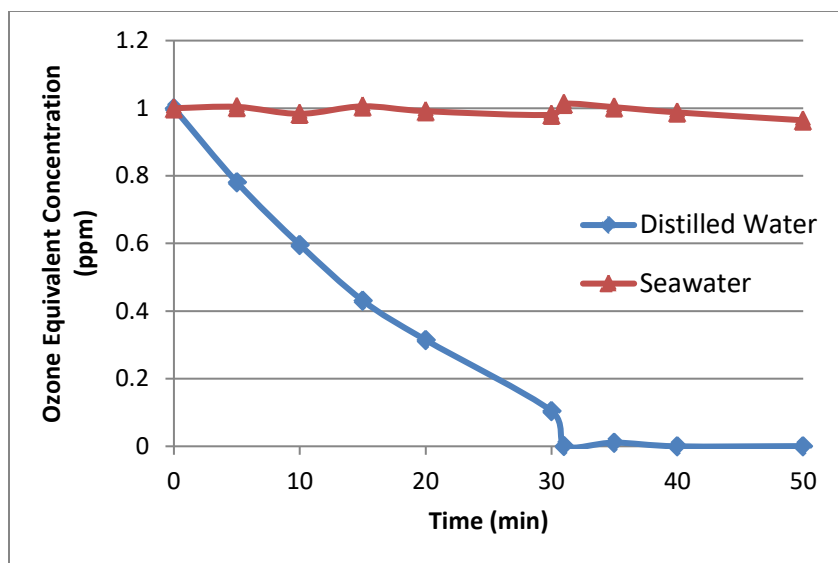
4.2.4 Σύγκριση ποιότητας απολύμανσης με χρήση μάκρο – και νανοφυσαλίδων

Στην συνέχεια διεξήχθησαν πειράματα στα οποία πραγματοποιήθηκε μίξη μακροφυσαλίδων και νανοφυσαλίδων (10, 20, 30% NBs). Όπως παρατηρεί κανείς στο διάγραμμα 4.28 για όλες τις αναλογίες μέχρι τα 30 λεπτά δεν υπάρχει καμία ουσιαστική διαφορά στην υπολειμματική συγκέντρωση των ισοδύναμων όζοντος, με αρχική συγκέντρωση όζοντος 0.6 ppm και για τα τρία πειράματα. Μετά την προσθήκη βακτηρίων στο 30στό λεπτό παρατηρείται ότι για την αναλογία 30% NBs είναι σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με τις άλλες δύο αναλογίες. Για αυτό τον λόγο η αναλογία 30% επιλέχθηκε για τα επόμενα πειράματα.

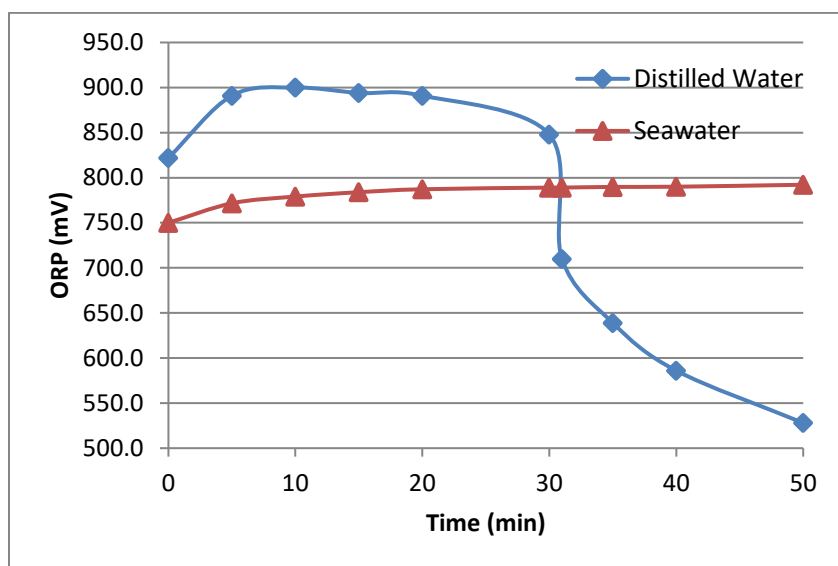


Διάγραμμα 4. 28 Υπολειμματική συγκέντρωση ισοδύναμων όζοντος σε διάφορες αναλογίες διαλυμάτων νανοφυσαλίδων

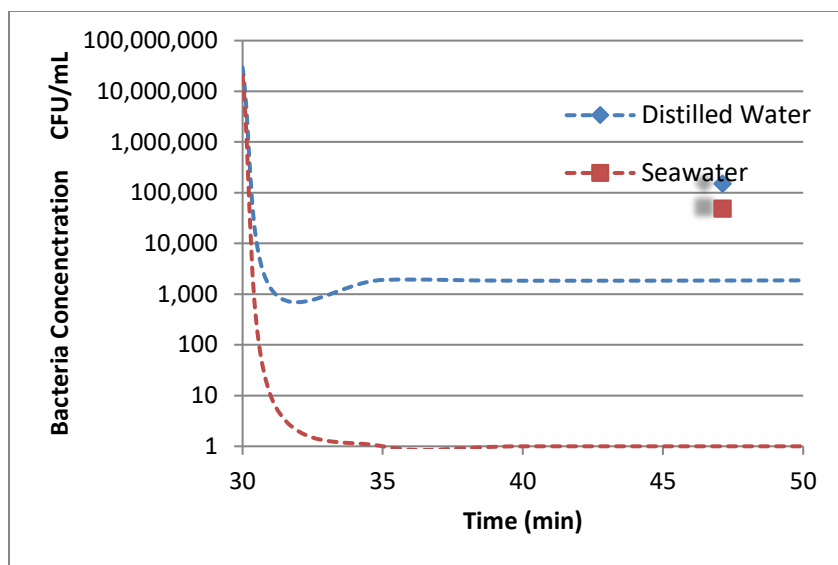
Όπως είδαμε παραπάνω δεν υπήρχε κάποια ουσιαστική διαφορά μεταξύ του αποστειρωμένου και μη θαλασσινού νερού (διάγραμμα 4.23) επομένως η σύγκριση της απόδοσης απολύμανσης του *E. coli* έγινε ανάμεσα στο μη αποστειρωμένο και απιονισμένο νερό και σε αναλογία νανοφυσαλίδων 30%. Στο διάγραμμα 4.29 δείχνει την υπολειμματική συγκέντρωση του ισοδύναμου όζοντος σε σχέση με τον χρόνο χωρίς την προσθήκη μικροοργανισμών και μετά την προσθήκη μικροοργανισμών στο 30στό λεπτό. Όπως παρατηρεί κανείς στην περίπτωση του θαλασσινού νερού δεν υπάρχει μείωση καθώς λόγω του σχηματισμού σταθερών παραπροϊόντων από την αντίδραση του όζοντος με τα χλωρικά και βρωμικά άλατα.



Διάγραμμα 4. 29 Κατανάλωση όζοντος & ισοδύναμων του ανάλογα με τον χρόνο σε θαλασσινό και απιονισμένο νερό και σε αναλογία 30% NBs



Διάγραμμα 4. 30 Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ORP σε θαλασσινό και απιονισμένο νερό και σε αναλογία 30% NBs



Διάγραμμα 4. 31 Εξουδετέρωση των βακτηρίων *E. coli* ανάλογα με το είδος νερού σε θαλασσινό και απιονισμένο νερό και σε αναλογία 30% NBs

Είναι φανερό ότι κατά την προσθήκη βακτηρίων στο 30στό λεπτό καταγράφεται σημαντική πτώση στα επίπεδα του όζοντος και ισοδύναμών του (διάγραμμα 4.29) στην περίπτωση του απιονισμένου νερού, ενώ για το θαλασσινό νερό δεν παρατηρείται κάποια μείωση. Όσον αφορά την εξουδετέρωση των βακτηρίων σύμφωνα με το διάγραμμα 4.31 με αρχική συγκέντρωση όζοντος 0.9 ppm επιτυγχάνεται στο θαλασσινό νερό πλήρης απολύμανση σε αντίθεση με το απιονισμένο από αρχική βακτηριακή συγκέντρωση 10^7 φτάνει στα 10^3 CFU/mL. Επιβεβαιώνεται για άλλη μια φορά ότι ο σχηματισμός σταθερότερων οξειδωτικών μέσων από την αντίδραση του όζοντος με χλωρικά και βρωμικά άλατα μπορεί να προσφέρει ικανοποιητική απολύμανση.

Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα

Σύνοψη πειραματικών δεδομένων

Τα βασικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την συγκεκριμένη έρευνα είναι τα εξής:

- Η αρχική συγκέντρωση όζοντος δεν φάνηκε να παίζει μεγάλο ρόλο στην αυτοκατανάλωση του όζοντος και των ισοδυνάμων αυτού κατά την διάρκεια των πειραμάτων χωρίς την προσθήκη μικροοργανισμών.
- Η αλατότητα του θαλασσινού νερού καθορίζει σημαντικά το πώς επιδρά το όζον με ή χωρίς την προσθήκη μικροοργανισμών. Όσο μεγαλύτερη η αλατότητα τόσο περισσότερο αντιδρά το όζον με τα ιόντα βρωμίου και χλωρίου, δημιουργώντας κατά συνέπεια παράγωγα όζοντος.
- Η χρήση νανοφυσαλίδων φαίνεται να αποδίδει καλύτερα στο θαλασσινό νερό σε σχέση με το απιονισμένο διότι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση στην απολυμαντική δράση της μεθόδου, λόγω της παρουσίας αλάτων.

Ανάδειξη πλεονεκτημάτων στην χρήση νανοφυσαλίδων όζοντος

Η πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της εργασίας, ανέδειξε τα οφέλη της χρήσης νανοφυσαλίδων όζοντος σαν μέθοδος απολύμανσης έρματος. Καθοριστικοί παράγοντες που έπαιξαν ρόλο στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι αφενός, η χρήση του όζοντος ως απολυμαντικού μέσου και αφετέρου, η χρήση των νανοφυσαλίδων σαν εργαλείο διασποράς και σταθεροποίησης του αερίου. Ενδεικτικά, οι σημαντικότερες δυνατότητες που παρέχει η χρήση της μεθόδου αναφέρονται παρακάτω :

- Τα μόρια όζοντος αλληλεπιδρούν χημικά έντονα με την πληθώρα αλάτων και ιόντων που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό, προσφέροντας έτσι σταθερή απολυμαντική & οξειδωτική δράσης από παράγωγα όζοντος
- Λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους τους οι νανοφυσαλίδες μπορούν να παραμένουν στο νερό για πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα χωρίς να «καταρρεύσουν» στην επιφάνεια από το φαινόμενο συσσωμάτωσης-άνωσης.
- Επιπροσθέτως, το μέγεθος των νανοφυσαλίδων είναι καθοριστικό για την απολύμανση. Η επαφή τους με τα μόρια του νερού και η κατανομή τους στον χώρο γίνεται με αρκετά αποδοτικότερο τρόπο.
- Παρατηρήθηκε ότι λόγω της αυξημένης σταθερότητας που προσφέρουν οι νανοφυσαλίδες, το διάλυμα περιέχει ένα ποσοστό υπολειπόμενης συγκέντρωσης οξειδωτικών στοιχείων για ακόμη κάποιο χρονικό διάστημα μετά την απολύμανση,

ιδιότητα που προστατεύει από τυχόν ανάκαμψη ατελώς αδρανοποιημένων μικροοργανισμών.

- Η λειτουργία μιας αντλίας παραγωγής νανοφουσαλίδων είναι πρακτική, οικονομική και η εγκατάσταση της είναι ιδιαίτερα εύκολη.

Προτάσεις για βελτίωση της μεθόδου & μελλοντική έρευνα

➤ Αδιάλειπτη λειτουργία της αντλίας:

Οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα που προέκυψαν πραγματοποιήθηκαν σε πειραματική διαδικασία ασυνεχούς λειτουργίας λόγω του μεγάλου όγκου νερού που είναι απαραίτητο για την λειτουργία της αντλίας παραγωγής νανοφουσαλίδων καθώς είναι υποβρύχια. Στην περίπτωση απολύμανσης του νερού έρματος απαιτείται συνεχής και ταχεία λειτουργία της αντλίας με σταθερές συγκεντρώσεις όζοντος έτσι ώστε να μπορεί να παρέχει περισσότερη απολυμαντική ικανότητα.

➤ Δυνατότητα λειτουργίας με ατμοσφαιρικό οξυγόνο:

Η συγκεκριμένη αντλία παραγωγής νανοφουσαλίδων τροφοδοτείται από φιάλες υγροποιημένου οξυγόνου για να επιτύχουμε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πιο γρήγορα. Η λειτουργία του συστήματος με φιάλες οξυγόνου απαιτεί μεγάλη επάρκεια χώρου καθώς και συνεχή παρακολούθηση των αποθεμάτων. Ενδεχομένως, στα πλοία να είναι πλέον δόκιμο λειτουργεί η αντλία με ατμοσφαιρικό αέρα για την ποαραγωγή του όζοντος.

➤ Λειτουργία αντλίας με ταυτόχρονη ψύξη:

Όπως παρατηρήθηκε και στο πείραμα με τον οζονισμό του θαλασσινού νερού στους 10 °C, η συγκέντρωση όζοντος που καταγράφηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες ήταν υψηλότερη σε σχέση με την θερμοκρασία περιβάλλοντος στην οποία έγινε το πείραμα. Επομένως, η λειτουργία του nanobubbler θα ήταν αναμφίβολα αποδοτικότερη υπό συνεχείς ψυχρές συνθήκες, ενδεχομένως και σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες όπου απαιτείται. Ωστόσο για να είναι χιλιάδες κυβικά θαλασσινού νερού διαρκώς υπό ψύξη απαιτείται μεγάλη κατανάλωση ενέργειας.

Η μέθοδος οζόνωσης με νανοφουσαλίδες έχει χρησιμοποιηθεί σε μικρή προς το παρόν κλίμακα, από καθαρισμό ποταμών και λιμνών, μέχρι και σε συστήματα απολύμανσης νερού ύδρευσης & αποχέτευσης. Για να μπορέσει ένα τέτοιο σύστημα να έχει πρακτική και οικονομικά συμφέρουσα εφαρμογή στα πλοία θα πρέπει να πραγματοποιηθούν εκτεταμένες έρευνες μεγάλης κλίμακας με αρκετές ουσιαστικές αναβαθμίσεις.

✓ Ένα τέτοιο σύστημα καλείται να απολυμαίνει μεγάλες ποσότητες θαλασσινού νερού σε μικρό χρονικό διάστημα.

✓ Θα πρέπει να γίνει χωροταξική μελέτη για να βρεθεί το βέλτιστο σημείο που μπορεί να τοποθετηθεί στο εκάστοτε πλοίο.

- ✓ Η οικονομική μελέτη είναι απαραίτητη για να εκτιμηθεί το απαιτούμενο κόστος για την εγκατάσταση των εν λόγω μονάδων σε πλοία. Μια ανάλυση κόστους – οφέλους και η σύγκριση με άλλες μεθόδους θα αποτελούσαν πολύ χρήσιμα στοιχεία για το βιομηχανικό και οικονομικό συμφέρον.
- ✓ Όσον αφορά τα παλαιότερα πλοία που έχουν ναυπηγηθεί και διαθέτουν βεβαρημένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, θα πρέπει να γίνει εκτίμηση για το κατά πόσο εύκολη και οικονομικά συμφέρουσα λύση θα ήταν να εγκατασταθεί εκ των υστέρων μια μονάδα απολύμανσης με νανοφυσαλίδες (Retrofit).

Βιβλιογραφία

Agarwal, A., Ng, W. J. and Liu, Y. (2011) 'Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 84(9), pp. 1175–1180. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.05.054.

Alheshibri, M. and Craig, V. S. J. (2019) 'Generation of nanoparticles upon mixing ethanol and water; Nanobubbles or Not?', *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 542, pp. 136–143. doi: 10.1016/j.jcis.2019.01.134.

Anciti (2018) 'The zeta-potential important stuff for nano-bubbles', pp. 1–6. Available at: <https://www.acniti.com/technology/zeta-potential-ultrafine-bubbles/%0D>.

Azevedo, A., Oliveira, H. and Rubio, J. (2019) 'Bulk nanobubbles in the mineral and environmental areas: Updating research and applications', *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V., 271, p. 101992. doi: 10.1016/j.jcis.2019.101992.

Bader, H. and Hoigne, J. (1982) 'Determination of ozone in water by the indigo method; a submitted standard method', *Ozone: Science & Engineering*, 4(4), pp. 169–176. doi: 10.1080/01919518208550955.

Bakalar, G. (2016) 'Comparisons of interdisciplinary ballast water treatment systems and operational experiences from ships', *SpringerPlus*. Springer International Publishing. doi: 10.1186/s40064-016-1916-z.

Baker-, C. *et al.* (2018) 'Spp. Infections', *Nature Reviews Disease Primers*, 4(1), pp. 1–19.

Batagoda, J. H., Hewage, S. D. A. and Meegoda, J. N. (2018) 'Nano-ozone bubbles for drinking water treatment', *Journal of Environmental Engineering and Science*, 14(2), pp. 57–66. doi: 10.1680/jenes.18.00015.

Batagoda, J. H., Hewage, S. D. A. and Meegoda, J. N. (2019) 'Remediation of heavy-metal-contaminated sediments in USA using ultrasound and ozone nanobubbles', *Journal of Environmental Engineering and Science*, 14(2), pp. 130–138. doi: 10.1680/jenes.18.00012.

Cabrini, M. *et al.* (2019) 'Potential transfer of aquatic organisms via ballast water with a particular focus on harmful and non-indigenous species: A survey from Adriatic ports', *Marine Pollution Bulletin*, 147(December 2017), pp. 16–35. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.02.004.

Casas-Monroy, O. *et al.* (2016) 'Comparison of three techniques to evaluate the number of viable phytoplankton cells in ballast water after ultraviolet irradiation treatment', *Journal of Applied Phycology*. Journal of Applied Phycology, 28(5), pp. 2821–2830. doi: 10.1007/s10811-016-0798-3.

Cha, H. G. *et al.* (2015) 'Enhancing the efficacy of electrolytic chlorination for ballast water

treatment by adding carbon dioxide', *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 95(1), pp. 315–323. doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.03.025.

Danylyan, A. (2021) 'ANALYSIS OF THE EXPERIMENTAL BALLAST WATER TREATMENT', 3(61), pp. 3–5. doi: 10.15587/2706-5448.2021.239112.

Eklund, F., Alheshibri, M. and Swenson, J. (2021) 'Differentiating bulk nanobubbles from nanodroplets and nanoparticles', *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. Elsevier Ltd, 53, p. 101427. doi: 10.1016/j.cocis.2021.101427.

Escobar, L. E. *et al.* (2015) 'A global map of suitability for coastal *Vibrio cholerae* under current and future climate conditions', *Acta Tropica*. Elsevier B.V., 149, pp. 202–211. doi: 10.1016/j.actatropica.2015.05.028.

Favvas, E. P. *et al.* (2021) 'ScienceDirect Bulk nanobubbles , generation methods and potential applications', *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. Elsevier Ltd, 54, p. 101455. doi: 10.1016/j.cocis.2021.101455.

Ferraro, G., Jadhav, A. J. and Barigou, M. (2020) 'A Henry's law method for generating bulk nanobubbles', *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 12(29), pp. 15869–15879. doi: 10.1039/d0nr03332d.

Fokanov, V. P., Gavrilova, O. V. and Fokanov, A. V. (2019) 'The Efficiency of Application of UV + VUV Radiation for Preventing Unicellular Invasions Transported with Ballast Waters of Ships', *Russian Journal of Biological Invasions*, 10(1), pp. 68–73. doi: 10.1134/S2075111719010065.

Hach ORP - Meter (2015) 'HQ40d Portable pH, Conductivity, Dissolved Oxygen, ORP, and ISE Multi-Parameter Meter _ Hach Singapore - Overview'.

Hach USA (2018) 'About Oxidation Reduction Potential (ORP) – Hach'.

Hess-Erga, O. K. *et al.* (2019) 'Microorganisms in ballast water: Disinfection, community dynamics, and implications for management', *Science of the Total Environment*. The Authors, 657, pp. 704–716. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.004.

Hewage, S. A., Kewalramani, J. and Meegoda, J. N. (2021) 'Stability of nanobubbles in different salts solutions', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier B.V., 609, p. 125669. doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125669.

Hu, L. and Xia, Z. (2018) 'Application of ozone micro-nano-bubbles to groundwater remediation', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 342, pp. 446–453. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.08.030.

Imaizumi, K. *et al.* (2018) 'Disinfection of an EMS/AHPND strain of *Vibrio parahaemolyticus* using ozone nanobubbles', *Journal of Fish Diseases*, 41(4), pp. 725–727. doi: 10.1111/jfd.12783.

IMO (2017) 'Ballast water management', *MER Marine Engineers Review*, p. 23. doi: 10.1016/b978-0-12-822279-9.00011-7.

IMO BWT Convention (2017) 'BWM Convention and Guidelines', pp. 8–10. Available at:

<http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/BallastWaterManagement/Pages/BWMConventionandGuidelines.aspx>.

Jia, W., Ren, S. and Hu, B. (2013) 'Effect of water chemistry on zeta potential of air bubbles', *International Journal of Electrochemical Science*, 8(4), pp. 5828–5837.

Jung, Y. *et al.* (2013) 'Inactivation characteristics of ozone and electrolysis process for ballast water treatment using *B. subtilis* spores as a probe', *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 72(1), pp. 71–79. doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.04.028.

Jung, Y. *et al.* (2017) 'A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: Effect of O₃dose, salinity, pH, and temperature', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 312, pp. 30–38. doi: 10.1016/j.cej.2016.11.113.

Klammler, H. *et al.* (2020) 'Modeling Micro- And Nano-Bubble Stability and Treatment Mechanisms in Batch Reactors', *Journal of Environmental Engineering (United States)*, 146(8), pp. 1–10. doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001736.

Lacasa, E. *et al.* (2013) 'Electrochemical disinfection of simulated ballast water on conductive diamond electrodes', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 223, pp. 516–523. doi: 10.1016/j.cej.2013.03.003.

Loeb, B. L. (2018) 'Forty Years of Advances in Ozone Technology. A Review of Ozone: Science & Engineering', *Ozone: Science and Engineering*. Taylor & Francis, 40(1), pp. 3–20. doi: 10.1080/01919512.2017.1383129.

McCarthy, S. A. and Khambaty, F. M. (1994) 'International dissemination of epidemic *Vibrio cholerae* by cargo ship ballast and other nonpotable waters', *Applied and Environmental Microbiology*, 60(7), pp. 2597–2601. doi: 10.1128/aem.60.7.2597-2601.1994.

Meegoda, J. N., Aluthgun Hewage, S. and Batagoda, J. H. (2018) 'Stability of nanobubbles', *Environmental Engineering Science*, 35(11), pp. 1216–1227. doi: 10.1089/ees.2018.0203.

Oemcke, D. and Van Leeuwen, J. (2004) 'Seawater ozonation of *Bacillus subtilis* spores: Implications for the use of ozone in ballast water treatment', *Journal of Environmental Engineering and Science*, 26(4), pp. 389–401. doi: 10.1080/01919510490482241.

Oh, S. H. and Kim, J. M. (2017) 'Generation and Stability of Bulk Nanobubbles', *Langmuir*, 33(15), pp. 3818–3823. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b00510.

Penru, Y. *et al.* (2013) 'Disinfection of Seawater: Application of UV and Ozone', *Ozone: Science and Engineering*, 35(1), pp. 63–70. doi: 10.1080/01919512.2012.722050.

Perrins, J. C. *et al.* (2006) 'Ozonation of seawater from different locations: Formation and decay of total residual oxidant-implications for ballast water treatment', *Marine Pollution Bulletin*, 52(9), pp. 1023–1033. doi: 10.1016/j.marpolbul.2006.01.007.

Remondino, M. and Valdenassi, L. (2018) 'Different uses of ozone: Environmental and corporate sustainability. Literature review and case study', *Sustainability (Switzerland)*, 10(12). doi: 10.3390/su10124783.

- Rice, R. G. (1996) 'Ozone : Science & Engineering Applications of ozone for industrial wastewater treatment — A review Applications of Ozone for Industrial Wastewater Treatment — A Review', *Ozone Science & Engineering*, 18(August 2012), pp. 477–515.
- Richards, C. L. *et al.* (2018) 'Detection of Pathogenic and Non-pathogenic Bacteria in Drinking Water and Associated Biofilms on the Crow Reservation, Montana, USA', *Microbial Ecology*, 76(1), pp. 52–63. doi: 10.1007/s00248-015-0595-6.
- Shah, A. D. *et al.* (2015) 'Formation of disinfection by-products during ballast water treatment with ozone, chlorine, and peracetic acid: Influence of water quality parameters', *Environmental Science: Water Research and Technology*. Royal Society of Chemistry, 1(4), pp. 465–480. doi: 10.1039/c5ew00061k.
- Shimadzu Europa (2009) 'Uv-1280 | Shimadzu Europa'. Available at: <https://www.shimadzu.eu/uv-1280>.
- Shimadzu Japan (2015) 'Nano Particle Size Analyzer: NANOTRAC FLEX :: Microtrac.com'. Available at: <https://www.labcompare.com/Laboratory-Analytical-Instruments/6147-Nano-Particle-Size-Analyzer/%0Ahttps://www.microtrac.com/products/particle-size-shape-analysis/dynamic-light-scattering/nanotracs-flex/>.
- Simpson, C. A. *et al.* (2014) 'McFarland Standard', *Journal of Food Protection*, 71(3), p. 2. Available at: http://www.dalynn.com/dyn/ck_assets/files/tech/TM53.pdf.
- Singh, B. *et al.* (2021) 'Effect and application of micro- and nanobubbles in water purification', *Toxicology and Environmental Health Sciences*. Springer Singapore, 13(1), pp. 9–16. doi: 10.1007/s13530-021-00081-x.
- Soleimani, F. *et al.* (2021) 'Molecular detection of E. coli and Vibrio cholerae in ballast water of commercial ships: a primary study along the Persian Gulf', *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 19(1), pp. 457–463. doi: 10.1007/s40201-021-00618-9.
- Stehouwer, P. P., Buma, A. and Peperzak, L. (2015) *A comparison of six different ballast water treatment systems based on UV radiation, electrochlorination and chlorine dioxide*, *Environmental Technology (United Kingdom)*. doi: 10.1080/09593330.2015.1021858.
- Sugita, H. *et al.* (1992) 'Application of Ozone Disinfection', *Applied and Environmental Microbiology*, 58(12), pp. 4072–4075.
- Temesgen, T. *et al.* (2017) 'Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: A review', *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier, 246(June), pp. 40–51. doi: 10.1016/j.cis.2017.06.011.
- Tsolaki, E. and Diamadopoulos, E. (2010) 'Technologies for ballast water treatment: A review', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(1), pp. 19–32. doi: 10.1002/jctb.2276.
- Ulatowski, K. and Sobieszuk, P. (2020) 'Gas nanobubble dispersions as the important agent in environmental processes – generation methods review', *Water and Environment Journal*, 34(S1),

pp. 772–790. doi: 10.1111/wej.12577.

US EPA (2021) 'Indicators: Chlorophyll a | US EPA'.

Ushikubo, F. Y. *et al.* (2010) 'Zeta-potential of micro- and/or nano-bubbles in water produced by some kinds of gases', *IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline)*. IFAC, 3(PART 1). doi: 10.3182/20101206-3-jp-3009.00050.

Wada, Y., Onoe, K. and Matsumoto, M. (2021) 'Organic Compound Degradation Induced by Br Oxidation with O₃ Fine Bubble Injection into Seawater', *Ozone: Science and Engineering*. Taylor & Francis, 43(5), pp. 402–412. doi: 10.1080/01919512.2020.1824673.

Wankhede, A. (2019) 'A Guide To Ballast Tanks On Ships'. Available at: <https://www.marineinsight.com/naval-architecture/a-guide-to-ballast-tanks-on-ships/>.

Xia, Z. and Hu, L. (2018) 'Treatment of organics contaminated wastewater by ozone micro-nano-bubbles', *Water (Switzerland)*, 11(1). doi: 10.3390/w11010055.

Zhang, X. *yu et al.* (2020) 'An experimental study on size distribution and zeta potential of bulk cavitation nanobubbles', *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27(2), pp. 152–161. doi: 10.1007/s12613-019-1936-0.

Ψυλλάκη Ε. (2014) 'Στοιχεία Φασματοσκοπίας', pp. 1–14.