



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ &
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Lab of Biochemical Engineering
beeb
& Environmental Biotechnology



Εφαρμογή Νανοφυσαλίδων Όζοντος στην
Απολύμανση Θαλάσσιου Έρματος και Έλεγχος
Σχηματισμού Βρωμικών Ιόντων

Κοτζιά Ελευθερία



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ &
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



Εφαρμογή Νανοφουσαλίδων Όζοντος στην Απολύμανση Θαλάσσιου Έρματος και Έλεγχος Σχηματισμού Βρωμικών Ιόντων

Application of Ozone Nanobubbles in Ballast Water
Treatment and Analysis of Bromate Formation

Κοτζιά Ελευθερία

Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων καθηγητής: Νικόλαος Καλογεράκης

ΧΑΝΙΑ 2022

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη, για την ανάθεση του θέματος καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγηση και συμβολή του στην εκπόνηση της εργασίας.

Ευχαριστώ από καρδιάς την υποψήφια διδάκτορα κα. Πετρούλα Σερίδου, για την ουσιαστική βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, για την αμέριστη εμπιστοσύνη και υποστήριξη που μου έδειξε, θέτοντας προσωπικό στόχο να ανταποκριθώ στις προσδοκίες της. Επίσης θα ήθελα να της ευχηθώ με την σειρά μου, Καλή σταδιοδρομία ως Διδάκτωρ.

Ακόμη, ευχαριστώ πολύ και τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για την αποδοχή τους, την Αναπληρώτρια καθηγήτρια κα. Δανάη Βενιέρη και την Διδάκτορα κα. Εύη Συρανίδου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για την συνεχή και ανιδιοτελή στήριξή τους, καθώς και τους φίλους και συμφοιτητές μου για την υποστήριξη και τις αξέχαστες στιγμές που μοιραστήκαμε κατά την διάρκεια των φοιτητικών μας χρόνων.

Περίληψη

Το υδάτινο έρμα (ballast water) είναι θαλασσινό νερό, το οποίο μαζί με την αιωρούμενη του ύλη αντλείται σε ειδικές δεξαμενές επί του πλοίου για την ρύθμιση της σταθερότητας, του βυθίσματος και των καταπονήσεων, κυρίως όταν αυτό είναι άφορτο. Η απόρριψη του σε ανεπεξέργαστη μορφή αποτελεί μεγάλη απειλή για την θαλάσσια βιοποικιλότητα καθώς μεταφέρονται μέσω αυτού αλλόχθονοι οργανισμοί. Κατά συνέπεια, η επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος αποτελεί μείζον ζήτημα για την ναυτιλιακή βιομηχανία, καθώς η θέσπιση διεθνών ναυτιλιακών κανονισμών, με ενιαία εφαρμογή παγκοσμίως, έχει επιβάλλει συγκεκριμένα όρια ποιότητας πριν την απόρριψη του στη θάλασσα.

Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO) αποτέλεσε πυλώνα για την ρύθμιση του προβλήματος, αφού θέσπισε με την Διεθνή Σύμβαση του 2004 αλλά και το 2017 με τις τελευταίες τροποποιήσεις αυτής, περιβαλλοντικά όρια για τον έλεγχο και την διαχείριση του νερού έρματος και των ιζημάτων του. Αναγνωρίζοντας λοιπόν την ανάγκη για μεθόδους επεξεργασίας έχει αναπτυχθεί μεγάλος αριθμός συστημάτων για την αδρανοποίηση των μικροοργανισμών μέσω φυσικών, χημικών ή βιολογικών διεργασιών.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης του θαλάσσιου έρματος με οζονισμό σε συνδυασμό με την εφαρμογή της τεχνολογίας των νανοφυσαλίδων (NBs). Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου διεξήχθη συγκριτικά με τον συμβατικό οζονισμό με Μακροφυσαλίδες (MBs), καθώς επίσης με την βοήθεια του βακτηρίου *Escherichia coli*, μελετήθηκε το ποσοστό εξουδετέρωσης του βακτηρίου ώστε να πληρεί τα όρια του κανονισμού D2 που ορίζει ο IMO. Επιπλέον, μελετήθηκε ο σχηματισμός των βρωμικών και των χλωρικών ιόντων κατά τη διάρκεια του οζονισμού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εφαρμογή της τεχνολογίας των νανοφυσαλίδων ενισχύει την απολυμαντική ικανότητα του οζονισμού με συγκεντρώσεις βρωμικών ιόντων που δεν ξεπερνούν το ανώτατο επιτρεπτό όριο βάσει νομοθεσίας.

Abstract

Ballast water consists of sea water and the floating matter found in it. It is pumped into the special tanks on a ship with the purpose of regulating its draught, as well as providing transverse stability and reducing the stress on the hull, especially when the ship is empty of cargo. Discharging untreated ballast water poses a great threat to the marine biodiversity, as it allows the transfer of non – native aquatic organisms. Therefore, the water ballast treatment is a major issue for the shipping industry, as the introduction of international maritime regulations with a world – wide implementation has determined that ballast water must meet specific quality criteria, prior to its discharging.

The International Maritime Organization (IMO) was the pillar of addressing this issue, by setting environmental criteria for the control and management of ballast water and its sediments, first in 2004, when the International Convention for the Control and Management of Ship's Ballast Water and Sediment (BWM) was adopted, and then again in 2017, when the final modifications of the Convention were put in place. It was, thus, the acknowledgment of the need for treatment methods that lead to the development of a large number of systems, which through natural, chemical, and biological processes eliminate or suspend the development of microorganisms.

This dissertation examines the efficiency of Ozonation, the method of chemically decontaminating ballast water with ozone, an oxidizing biocide. It was applied with the use of Ozone Nanobubbles, and the efficiency of the method was determined in comparison to the conventional Ozonation with Macrobubbles. Additionally, the percentage of the bacteria elimination, so that it complies with the standards of the D2 rule as set by the IMO, was determined with the assistance of the *Escherichia Coli* bacterium. The chlorate and bromate formation was also estimated. The results showed that the application of nanobubbles enhanced the disinfection capacity, while the bromate concentration did not exceed the acceptable water limit.

Περιεχόμενα

Περίληψη	II
Abstract	III
Περιεχόμενα	IV
Διαγράμματα	V
Εικόνες	VII
Πίνακες.....	VII
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Μέρος.....	4
2.1 Έρμα- Ερματισμός	4
2.2 Μέθοδοι Διαχείρισης και Επεξεργασίας Έρματος.....	6
2.2.1 Μέθοδοι Διαχείρισης Έρματος.....	6
2.2.2 Ανταλλαγή Έρματος	7
2.2.3 Συστήματα Επεξεργασίας Έρματος	9
2.2.4 Κριτήρια επιλογής κατάλληλου συστήματος	13
2.3 Κανονισμοί	13
2.4 Όζον & Οζονισμός	14
2.4.1 Όζον & Ιδιότητες	15
2.4.2 Οζονισμός	16
2.4.3 Σύστημα Έκχυσης Όζοντος.....	18
2.5 Νανοφυσαλίδες	19
2.5.1 Ιδιότητες	20
2.5.2 Μηχανισμοί Παραγωγής Νανοφυσαλίδων	22
2.5.3 Μέθοδοι Μέτρησης των NBs.....	23
2.5.4 Εφαρμογές Νανοφυσαλίδων.....	24
2.5.5 Εφαρμογές με Όζον	24
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος.....	26
3.1 Πειραματική διαδικασία	26
Ανάλυση πειραματικής διαδικασίας.....	27

3.2	Υλικά, μέθοδοι και εξοπλισμός.....	30
3.2.1	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης όζοντος στο νερό	30
3.2.1.1	Μέθοδος Indigo	30
3.2.2	Μονάδα Οζονισμού	34
3.2.3	Εκτίμηση Κατανομής Νανοσωματιδίων	34
3.2.5	Ιοντικός Χρωματογράφος	36
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα		38
4.1	Χωρίς την προσθήκη βακτηρίων.....	38
4.1.1	Χρήση Macrobubbles.....	38
4.1.1.1	Επίδραση της αλατότητας στην συγκέντρωση του όζοντος.....	38
4.1.1.2	Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος στην αλατότητα.....	43
4.1.2	Χρήση Nanobubbles	48
4.1.2.1	Επίδραση της αλατότητας στην συγκέντρωση του όζοντος.....	48
4.1.2.2	Σύγκριση της διάσπασης του όζοντος με και χωρίς νανοφουσαλίδες 49	
4.1.2.3	Κατανομή και ταξινόμηση ως προς την διάμετρο και το πλήθος .	50
4.2	Με την προσθήκη βακτηρίου	51
4.2.1	Απολύμανση θαλασσινού νερού με προσθήκη βακτηρίου E.coli	51
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα.....		63
Σύνοψη & Ανάδειξη Πλεονεκτημάτων		63
Προτάσεις βελτίωσης & Μελλοντικές προοπτικές		64
Βιβλιογραφία		66

Διαγράμματα

Διάγραμμα 1: Συγκέντρωση συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών σε θαλασσινό νερό και υπολειμματικής συγκέντρωσης όζοντος σε νερό βρύσης.....	39
Διάγραμμα 2:Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών σε αλατότητα 1.5 PSU	40
Διάγραμμα 3:Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών σε αλατότητα 3.8PSU	41

Διάγραμμα 4: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών σε αλατότητα 8.1PSU	42
Διάγραμμα 5: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών σε αλατότητα 15 PSU	43
Διάγραμμα 6: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με αρχική συγκέντρωση όζοντος 0.8ppm, σε διαφορετικές αλατότητες	44
Διάγραμμα 7: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με αρχική συγκέντρωση όζοντος 1.1 ppm, σε διαφορετικές αλατότητες	45
Διάγραμμα 8: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με αρχική συγκέντρωση όζοντος 1.3 ppm, σε διαφορετικές αλατότητες	46
Διάγραμμα 9: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με αρχική συγκέντρωση όζοντος 1.6 ppm, σε διαφορετικές αλατότητες	47
Διάγραμμα 10: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με αρχική συγκέντρωση όζοντος ~1ppm, σε διαφορετικές αλατότητες με χρήση νανοφυσολιδίων	48
Διάγραμμα 11: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με την παρουσία και χωρίς νανοφυσολιδίων σε διαφορετικές αλατότητες	49
Διάγραμμα 12: Κατανομή του πλήθους νανοφυσολιδίων και ταξινόμηση των μεγεθών	50
Διάγραμμα 13: Απόδοση απολύμανσης του βακτηρίου <i>E.coli</i> σε αλατότητα 1.5 PSU	52
Διάγραμμα 14: Χρόνος ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών σε αλατότητα 1.5 PSU	53
Διάγραμμα 15: Απόδοση απολύμανσης του βακτηρίου <i>E.coli</i> σε αλατότητα 3.8PSU	54
Διάγραμμα 16: Χρόνος ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών σε αλατότητα 3.8 PSU	55
Διάγραμμα 17: Απόδοση απολύμανσης του βακτηρίου <i>E.coli</i> σε αλατότητα 8PSU	56
Διάγραμμα 18: Χρόνος ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών σε αλατότητα 8 PSU	57
Διάγραμμα 19: Απόδοση απολύμανσης του βακτηρίου <i>E.coli</i> σε αλατότητα 15 PSU	58
Διάγραμμα 20: Χρόνος ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών σε αλατότητα 15 PSU	59
Διάγραμμα 21: Χρόνος ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών με χρήση Νανοφυσολιδίων Όζοντος σε διαφορετικές αλατότητες και αρχικές βακτηριακές συγκεντρώσεις	60
Διάγραμμα 22: Ποσοστιαία μείωση των χλωριούχων ιόντων στις διαφορετικές αρχικές βακτηριακές συγκεντρώσεις και αλατότητες	61
Διάγραμμα 23: Ποσοστιαία μείωση των βρωμιούχων ιόντων στις διαφορετικές αρχικές βακτηριακές συγκεντρώσεις και αλατότητες	62

Εικόνες

Εικόνα 1: Διαδικασία ερματισμού/αφερματισμού πλοίου	5
Εικόνα 3: Γενικές κατηγορίες μεθόδων επεξεργασίας έρματος (Lloyd's Register, 2015)	10
Εικόνα 4: Μέγιστα όρια βιώσιμων οργανισμών στο έρμα (Bielski, Wachowicz, Bielski, Adamczyk, & Jantanata, 2018)	14
Εικόνα 5: Τμήμα επεξεργασίας έρματος με Όζον (BlueBallast, 2019)	18
Εικόνα 6: Σχηματικό διάγραμμα μάκρο, μικρο και νανο-φυσάλιδων (Temesgen, 2017)	20
Εικόνα 7: Επίδραση του pH στο Δυναμικό Ζήτα (nanoComposix, 2019)	22
Εικόνα 8: Πειραματική διαδικασία μέσω διαγράμματος ροής	27
Εικόνα 9: Φασματοφωτόμετρο UV-Visible (Shimadzu, 2009)	33
Εικόνα 10: Συσκευή ανίχνευσης και καταγραφής νανοσωματιδίων (Shimadzu, 2015)	34
Εικόνα 11: Κατανομή του φωτός συγκριτικά με την διάμετρο των σωματιδίων	35
Εικόνα 12: Βασικό οπτικό σύστημα περίθλασης/σκέδασης λέιζερ ενός αναλυτή μεγέθους σωματιδίων (Shimadzu, 2021)	35

Πίνακες

Πίνακας 1: Μέθοδοι επεξεργασίας του έρματος (Lloyd's Register, 2015)	11
Πίνακας 2: Βασικοί τομείς εφαρμογής νανοφυσάλιδων (Azevedo, Oliveira, & Rubio, 2019)	24
Πίνακας 3: Τα βασικά πεδία εφαρμογής των Νανοφυσάλιδων Όζοντος	25
Πίνακας 4: Ελάχιστη, μέση και μέγιστη διάμετρος των νανοφυσάλιδων όζοντος	50

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Εκτιμάται ότι πάνω από το 90% του παγκόσμιου εμπορίου μεταφέρεται από τη διεθνή ναυτιλία. Συγκεκριμένα για μια οικονομική περιοχή όπως είναι η Ευρωπαϊκή Ένωση, η ναυτιλία αντιπροσωπεύει το 80% των συνολικών εξαγωγών και εισαγωγών κατ' όγκο και περίπου 50% κατά αξία. Τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες, το θαλάσσιο εμπόριο έχει τετραπλασιάσει το μέγεθος του, φέρνοντας οφέλη για τους καταναλωτές παγκοσμίως μέσω ανταγωνιστικών ναύλων (ICS, 2019). Ως απόρροια της συνεχούς αυξανόμενης αποτελεσματικότητας της ναυτιλίας ως τρόπο μεταφοράς καθώς και την αυξημένη οικονομική απελευθέρωση, οι προοπτικές ανάπτυξης του κλάδου είναι αναμενόμενες. Υπάρχουν πάνω από 50.000 εμπορικά πλοία που μεταφέρουν διεθνώς κάθε είδος φορτίου, με τον εγγεγραμμένο παγκόσμιο στόλο να ξεπερνά τα 150 έθνη και να είναι επανδρωμένος με πάνω από ένα εκατομμύριο ναυτικούς σχεδόν κάθε εθνικότητας. Η ναυτιλία εξακολουθεί να είναι η αποδοτικότερη από πλευράς καυσίμων και η πιο φιλική ως προς την εκπομπή άνθρακα. Παρ' όλα αυτά ελλοχεύει κινδύνους και είναι υπεύθυνη σε σημαντικό ποσοστό για μια από τις πέντε μεγαλύτερες απειλές της θαλάσσιας βιοποικιλότητας. Για την ακρίβεια, το πρόβλημα έγκειται στην εισβολή μη ιθαγενών ειδών που προέρχονται κατά την απόρριψη του ανεπεξέργαστου έρματος των πλοίων, κάτι το οποίο θεωρείται απειλή για το θαλάσσιο περιβάλλον και τη βιοποικιλότητα (Λάου, 2017). Με τον όρο θαλάσσιο έρμα, εννοούμε το θαλασσινό νερό που αντλείται μαζί με την αιωρούμενη του ύλη σε ειδικές δεξαμενές, ώστε να εξασφαλίσει την ευστάθεια, την σταθερότητα και την ευελιξία του πλοίου για ένα ασφαλές ταξίδι. Για τον έλεγχο και τη διαχείριση του έρματος των πλοίων και των ιζημάτων του, τέθηκε σε ισχύ η Διεθνής Σύμβαση τον Σεπτέμβριο 2017, στοχεύοντας στην αποτροπή του κινδύνου εισαγωγής και πολλαπλασιασμού μη ιθαγενών ειδών μετά την απόρριψη μη επεξεργασμένου έρματος από πλοία. Για την μείωση αυτού του κινδύνου απαραίτητη είναι η εγκατάσταση συστημάτων επεξεργασίας νερού έρματος, δηλαδή εξοπλισμού ο οποίος μέσω φυσικής, χημικής ή βιολογικής διαδικασίας μεμονωμένης ή σε συνδυασμό, θα εξαλείφει ή θα αναστέλλει τον πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών ή ακόμα θα τους καθιστά αβλαβείς (UNCTAD, 2017).

Οι μέθοδοι επεξεργασίας του νερού έρματος διακρίνονται σε δύο γενικές κατηγορίες, φυσικού διαχωρισμού στερεού-υγρού και απολύμανσης/αποστείρωσης. Στις διεργασίες διαχωρισμού στερεού-υγρού εντάσσονται η διήθηση, οι υδροκυκλώνες και η κροκίδωση, όπου παράγουν ένα ρεύμα αποβλήτων το οποίο απαιτεί κατάλληλη διαχείριση για να μπορέσει να

απορριφθεί με ασφάλεια. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως είναι αποδοτικότερη για τα μεγαλύτερα σωματίδια και οργανισμούς, ενώ καταλυτικό ρόλο παίζουν: ο χρόνος παραμονής του μη επεξεργασμένου υγρού μαζί με την χημική ουσία, η παροχή για δεδομένη πίεση λειτουργίας καθώς και η πυκνότητα των σωματιδίων. Στις διεργασίες απολύμανσης/αποστείρωσης εντάσσονται μεγάλο εύρος μηχανικών-φυσικών και χημικών μεθόδων επεξεργασίας όπως αδρανοποίηση με οξειδωτικά και μη οξειδωτικά βιοκτόνα, με υπεριώδης ακτινοβολία και με αποξυγόνωση. Η χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας ως μέθοδο απολύμανσης είναι ιδιαιτέρως γνωστή και συχνά επιλέξιμη, εφόσον είναι μια από τις πιο αποδοτικές μεθόδους. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται αδρανοποίηση των μικροοργανισμών αφού προκαλείται αλλοίωση της κυτταρικής τους δομής λόγω των φωτοχημικών αντιδράσεων με τα βιολογικά τους συστατικά. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή δεν συμβάλλει στην δημιουργία παραπροϊόντων (PCBs), ωστόσο, σε συνθήκες με έντονη θολερότητας η συγκεκριμένη τεχνολογία δεν ανταποκρίνεται ιδανικά. Ακόμη, ένα εξίσου διαδεδομένο σύστημα είναι αυτό της ηλεκτροχλωρίωσης ή αλλιώς ηλεκτρόλυσης, το οποίο απολυμαίνει το νερό έρματος μέσω ενός ηλεκτροδίου που προκαλεί χημική αντίδραση με τα ιόντα χλωρίου που περιέχονται στο θαλασσινό νερό, παράγοντας υποχλωριώδες οξύ (HOCl), γεγονός ιδιαίτερα βοηθητικό καθώς δεν απαιτείται περαιτέρω προσθήκη ουσιών. Παρόλα αυτά, σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί η ενδεχόμενη δημιουργία ανεπιθύμητων προϊόντων, όπως η υπολειμματική συγκέντρωση υποχλωριώδους οξέος που μπορεί να προσβάλει τα θαλάσσια οικοσυστήματα αλλά και να προκαλέσει διάβρωση στις δεξαμενές έρματος (Θεοδώρου, 2011). Επιπρόσθετα, ιδιαίτερα αποτελεσματική και συνεχώς εξελίξιμη τα τελευταία χρόνια είναι μέθοδος της οζόνωσης, ένα σύστημα απολύμανσης που αναφέρεται κυρίως στην απολύμανση ιών και μικροοργανισμών. Το όζον ως απολυμαντικό έχει ισχυρές οξειδωτικές ιδιότητες καθώς μπορεί να αντιδράσει με ιόντα βρωμίου και χλωρίου, παράγοντας υποπροϊόντα με αυτόνομες ιδιότητες απολύμανσης. Επίσης, δεν χρειάζεται να αποθηκεύονται χημικά και είναι διαθέσιμο για χρήση ανά πάσα στιγμή. Εντούτοις, διαθέτει κι αυτή τα μειονεκτήματά της, αφού έχει μεγάλη αστάθεια λόγω της γρήγορης αυτοδιάσπασής του, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλή υπολειμματική συγκέντρωση. Αδιαμφισβήτητο όμως η εφαρμογή του με χρήση Νανοφουσαλίδων έχει μονοπωλήσει το επιστημονικό ενδιαφέρον καθώς τα πλεονεκτήματα που διαθέτει είναι σημαντικά και αξιοσημείωτα. Οι Νανοφουσαλίδες είναι φουσαλίδες αερίου με διάμετρο μικρότερη από $1 \mu\text{m}$, των οποίων οι φυσικές ιδιότητες τις καθιστούν χρήσιμες στην επεξεργασία νερού με σημαντικότερη τον μεγάλο χρόνο παραμονής τους στο νερό λόγω μηδενικής άνωσης. Μερικά επιπλέον χαρακτηριστικά τους είναι η μακροζωία τους, η υψηλή δυνατότητα μεταφορά μάζας, η αρνητική επιφανειακή φόρτιση, η χαμηλή πλευστότητα, η υψηλή διαλυτότητα του αερίου καθώς και η ικανότητα τους να δημιουργούν ελεύθερες ρίζες (Lyu, Wu, Mortimer, & Pan, 2019). Κατά συνέπεια,

ο συνδυασμός της τεχνολογίας Νανοφουσαλίδων με το Όζον συμβάλει στην ρύθμιση της αυτοδιάσπασης καθώς και στην ενίσχυση της υπολειμματικής συγκέντρωσης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε προσομοίωση χημικής απολύμανσης θαλασσινού νερού με χρήση Όζοντος και χρήση Νανοφουσαλίδων. Στόχος ήταν να γίνει η αξιολόγηση του ποσοστού εξουδετέρωσης των μικροοργανισμών, της δόσης του όζοντος που απαιτείται καθώς και της υπολειμματικής του συγκέντρωσης.

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία υπάρχουν τα εξής Κεφάλαια:

- Το **Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή** αναφέρεται στον στόχο της διπλωματικής εργασίας, παρουσιάζοντας την σύντομη περιγραφή του προβλήματος, στις μεθόδους αντιμετώπισης που χρησιμοποιούνται ευρέως καθώς και της μεθόδου απολύμανσης που προτείνεται.
- Στο **Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Μέρος** παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέθοδοι διαχείρισης του έρματος, τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου οζονισμού καθώς και οι ιδιότητες των νανοφουσαλίδων.
- Στο **Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος** εξηγείται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία 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 Μέρος

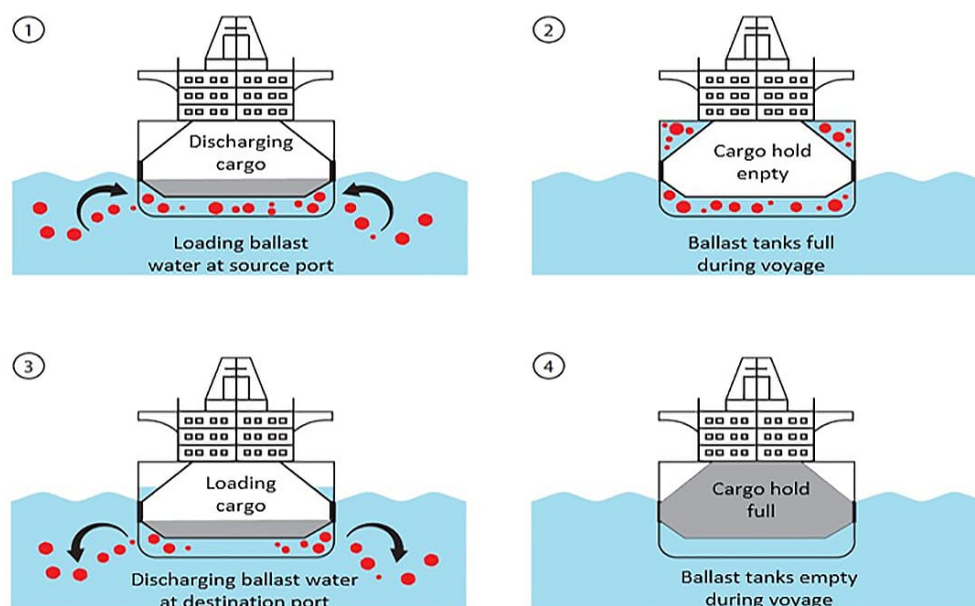
2.1 Έρμα- Ερματισμός

Έρμα είναι οποιοδήποτε υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το βάρος και/ή την ισορροπία ενός αντικειμένου. Ένα παράδειγμα είναι οι σάκοι άμμου που μεταφέρονται στα συμβατικά αερόστατα, οι οποίοι μπορούν να απορριφθούν για να ελαφρύνει το φορτίο του αερόστατου, επιτρέποντας του να ανεβαίνει (IMO, 2017). Επομένως, νερό έρματος είναι το φρέσκο ή αλμυρό νερό μαζί με την αιωρούμενη του ύλη, που αντλείται επί του πλοίου σε ειδικές δεξαμενές (δεξαμενές έρματος), ώστε να εξασφαλίσει την σταθερότητα, την ευστάθεια και την ευελιξία για ένα ασφαλές ταξίδι. Το νερό έρματος μπορεί επιπλέον να χρησιμοποιηθεί όταν το πλοίο δεν μεταφέρει κάποιο φορτίο ή όταν το φορτίο δεν είναι αρκετά βαρύ, καθώς επίσης κι όταν απαιτείται μεγαλύτερη σταθερότητα λόγω δυσμενών καιρικών συνθηκών. Επιπρόσθετα, εξασφαλίζει το απαραίτητο βύθισμα του πλοίου ώστε να λειτουργούν αποτελεσματικά οι έλικες του καθώς και να μπορεί να διέλθει κάτω από γέφυρες και άλλες δομές (USEPA, 2011).

Παραδοσιακά χρησιμοποιούσαν στα πλοία στερεό φορτίο, όπως άμμο, βράχους ή μέταλλο, για την ευστάθειά του όταν αυτό ήταν άφορτο. Η μέθοδος αυτή όμως γρήγορα αποδείχθηκε προβληματική και επικίνδυνη καθώς σε συνθήκες θαλασσοταραχής προέκυπτε μετατόπιση του στερεού έρματος, ενώ η διαδικασία φόρτωσης εκφόρτωσης ήταν αρκετά χρονοβόρα. Για το λόγω αυτό αντικαταστάθηκε άμεσα από το υγρό έρμα, δεδομένου ότι το θαλασσινό νερό ήταν άμεσα διαθέσιμο και σε τεράστιες ποσότητες. Κάτι το οποίο χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα για τις διαδικασίες ερματισμού και αφερματισμού των πλοίων (Wankhede, 2021).

Ειδικότερα, το νερό έρματος που λαμβάνεται με τη βοήθεια αντλιών υψηλής χωρητικότητας αποθηκεύεται σε ειδικές δεξαμενές για τη σταθεροποίηση του πλοίου, μια διαδικασία γνωστή ως ερματισμός (Ballasting) (Wankhede, 2021). Τα πλοία γεμίζουν με θαλασσινό νερό τις δεξαμενές έρματος αφότου γίνει η εκφόρτωση των φορτίων τους στους λιμένες άφιξης κι εν συνεχεία, ξεκινούν την αποβολή του νερού έρματος, έτσι ώστε να φορτώσουν εκ νέου φορτία από άλλα λιμάνια. Σύμφωνα με τη Σύμβαση BWB, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως το έρμα ορίζεται ως το νερό μαζί με τη αιωρούμενη ύλη που έχει ληφθεί επί του πλοίου, δηλαδή περιλαμβάνει το νερό του έρματος αλλά και τα ιζήματα που συσσωρεύονται εκεί (IMO, 2017). Στην **Εικόνα 1** παρουσιάζονται τα διάφορα στάδια ερματισμού και αφερματισμού ενός πλοίου κατά την διάρκεια του ταξιδιού του.

Παρατηρείται ότι όταν το πλοίο δεν έχει λάβει φορτίο, γεμίζει τις δεξαμενές του με θαλασσινό νερό, το οποίο αποβάλλει φτάνοντας στο λιμάνι φόρτωσης.



Εικόνα 1: Διαδικασία ερματισμού/αφερματισμού πλοίου

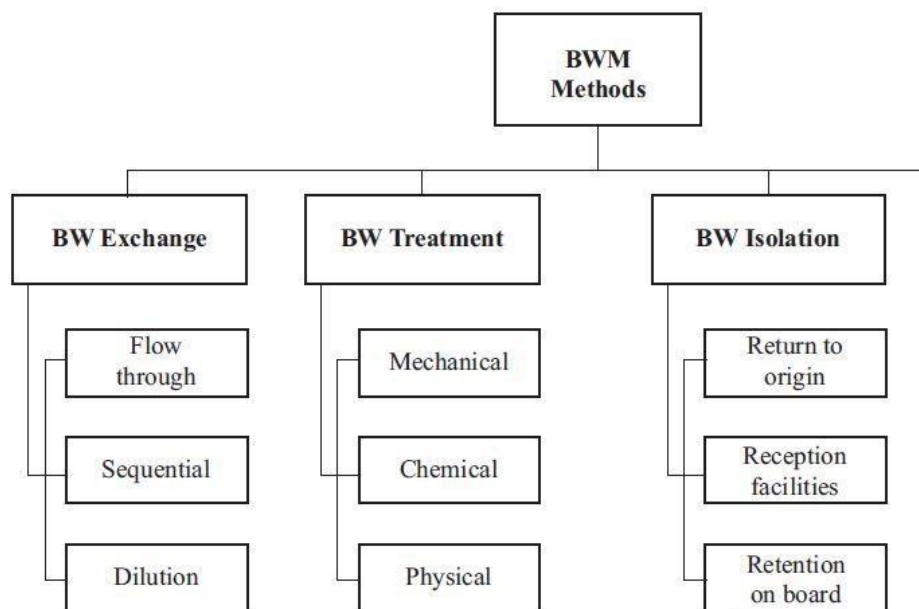
Τα χαρακτηριστικά του νερού έρματος που λαμβάνεται, όπως η αλατότητα, το pH, η θερμοκρασία, καθώς και οι οργανισμοί που ζουν μέσα σε αυτό διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή. Για το λόγο αυτό η πλειοψηφία των οργανισμών που μεταφέρονται σε διαφορετικές κοινότητες δεν μπορούν να επιβιώσουν, ενώ μικρό είναι το ποσοστό αυτών που προσαρμόζονται στις νέες συνθήκες. Αξιοσημείωτο επίσης είναι ότι ο κύκλος ερματισμού/αφερματισμού αλλά και οι δεξαμενές έρματος, λόγω της απουσίας φωτός, οξυγόνου και διαφοροποίησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του ταξιδιού, αποτελούν εχθρικό περιβάλλον για τη ζωή. Κατά συνέπεια, η πλειοψηφία των οργανισμών δεν επιβιώνει ώστε να απελευθερωθεί στο λιμάνι απαλλαγής. Όσοι παρ' όλα αυτά καταφέρουν να επιβιώσουν στο ταξίδι δεν συνεπάγεται πως θα καταφέρουν να εγκατασταθούν και να προσαρμοστούν στις περιβαλλοντικές συνθήκες του νέου οικοσυστήματος. Οι πιο ανθεκτικοί οργανισμοί που θα επιβιώσουν, θα προσαρμοστούν και θα εγκατασταθούν στα νέα περιβάλλοντα, υπάρχει πιθανότητα να αποτελέσουν απειλή για το νέο οικοσύστημα λόγω του αυξημένου ανταγωνισμού με τους γηγενείς πληθυσμούς και τους διαθέσιμους πόρους. Μεγάλο είναι φυσικά και το ενδεχόμενο να προκαλέσουν βλάβες στην οικονομία και την ανθρώπινη υγεία. Τις τελευταίες δεκαετίες το πρόβλημα έχει ραγδαία αύξηση καθώς ο όγκος του εμπορίου και της κυκλοφορίας επεκτάθηκε. Ωστόσο, ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός, οι συναφείς οργανώσεις καθώς και η Σύμβαση για την διαχείριση του έρματος, που εγκρίθηκε το 2004, στόχευσε στην αποτροπή της εξάπλωσης

επιβλαβών υδρόβιων οργανισμών από τη μια περιοχή στην άλλη, με τη θέσπιση προτύπων και διαδικασιών για τη διαχείριση και τον έλεγχο του έρματος και των ιζημάτων του (IMO, 2017).

2.2 Μέθοδοι Διαχείρισης και Επεξεργασίας Έρματος

2.2.1 Μέθοδοι Διαχείρισης Έρματος

Σύμφωνα με τη Διεθνή Σύμβαση του IMO, όλα τα πλοία σε διεθνή κυκλοφορία είναι υποχρεωμένα να διαχειρίζονται το υδάτινο έρμα και τα ιζήματά τους με βάση ένα συγκεκριμένο πρότυπο διαχείρισης για τον εν λόγω τύπο πλοίου. Η διαχείριση του έρματος πραγματοποιείται με ανταλλαγή (ballast exchange) (Κανονισμός D-1), με επεξεργασία (ballast treatment) (Κανονισμός D-2) ή με απόρριψη του σε ειδικές εγκαταστάσεις στα λιμάνια (IMO, 2017). Ο κανονισμός D-1 καθορίζει τις διαδικασίες για την ανταλλαγή του έρματος στο πλοίο, ενώ ο κανονισμός D-2 αφορά την επεξεργασία του έρματος και συγκεκριμένα τα όρια που θα πρέπει να ικανοποιεί το έρμα μετά την επεξεργασία του ώστε να μπορεί να απορριφθεί στη θάλασσα. Στην **Εικόνα 2** παρουσιάζονται οι μέθοδοι διαχείρισης θαλάσσιου έρματος που διακρίνονται στην μέθοδο ανταλλαγής, στο σύστημα επεξεργασίας και στην απομόνωση νερού έρματος. Την κάθε μέθοδο πλαισιώνουν τρεις υποκατηγορίες.



Εικόνα2: Μέθοδοι διαχείρισης θαλάσσιου έρματος (Singh, 2021)

Σημαντικοί παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την προετοιμασία του σχεδίου διαχείρισης του θαλάσσιου έρματος είναι οι εξής:

- Οι παράκτιοι οργανισμοί που εκλύονται σε ανοιχτές θάλασσες ή στα μέσα του ωκεανού γενικά δεν επιβιώνουν και αντίστροφα.
- Η χημική επεξεργασία μπορεί να σκοτώσει οργανισμούς σε ύδατα έρματος και έτσι, η χημική δοσολογία σε δεξαμενές έρματος είναι μία υποψήφια μέθοδος.
- Οι οργανισμοί γλυκού νερού δεν επιβιώνουν σε αλμυρό νερό και αντίστροφα.
- Τα ύδατα έρματος ηλικίας άνω των εκατό ημερών βρίσκονται σε κατηγορία χαμηλού κινδύνου, καθώς η απουσία φωτός, θρεπτικών στοιχείων και οξυγόνου στις δεξαμενές έρματος σκοτώνουν γενικά τους μικροοργανισμούς.
- Για τα πλοία που ταξιδεύουν σε κοντινά δρομολόγια και δεν είναι σε θέση να ανταλλάξουν ύδατα έρματος, η απόρριψη στις εγκαταστάσεις υποδοχής στην ακτή είναι μια άλλη λύση.
- Μπορούν να ληφθούν υπόψη νέες μέθοδοι όπως οι θερμικές μέθοδοι, η διήθηση, η απολύμανση και η υπεριώδης επεξεργασία.
- Η πρόσληψη ύδατος έρματος πρέπει να αποφεύγεται στο σκοτάδι ή τη νύχτα καθώς οι οργανισμοί που βρίσκονται στο κάτω μέρος ανέρχονται στην κορυφή.
- Η πρόσληψη ύδατος έρματος θα πρέπει να αποφεύγεται σε ρηχά νερά και όπου οι έλικες μπορούν να αναδεύσουν τα ιζήματα.
- Πρέπει να αποφεύγεται η πρόσληψη νερού κοντά στα λύματα των αποβλήτων και των βιομηχανικών αποβλήτων.
- Η πρόσληψη νερού από έρπητα θα πρέπει να αποφεύγεται όπου υπάρχει έξαρση φυτοπλαγκτόν και όταν υπάρχει γνωστή εστία ασθενειών που μεταδίδονται μέσω ύδατος έρματος.

Απαραίτητο κομμάτι του σχεδίου αποτελεί η ύπαρξη ενός ειδικού βιβλίου καταγραφής υδάτινου έρματος καθώς και ένα πιστοποιητικό διαχείρισης αυτού, που υποχρεωτικά πρέπει να διαθέτουν τα πλοία, βάση του κανονισμού D-2. Το βιβλίο αυτό χρησιμοποιείται ώστε να γίνεται η καταγραφή κατά την λήψη, επεξεργασία και απόρριψη του θαλάσσιου έρματος, ενώ πρέπει πάντα να είναι διαθέσιμο για έρευνα (IMO, 2017), (Sanguri, 2010).

2.2.2 Ανταλλαγή Έρματος

Η ανταλλαγή έρματος (Ballast Water Exchange - BWE) περιλαμβάνει την αντικατάσταση του έρματος από το λιμάνι προέλευσης, με αντικατάσταση από ύδατα ωκεανού ή ανοιχτής θάλασσας κατά τη διάρκεια του ταξιδιού του πλοίου.

Αυτό γίνεται αφενός γιατί οι οργανισμοί της ανοιχτής θάλασσας ή των ωκεανών είναι λιγότεροι ανά μονάδα όγκου σε σχέση με τους οργανισμούς στο παράκτιο λιμενικό περιβάλλον και αφετέρου επειδή είναι δυσκολότερο οι παράκτιοι οργανισμοί να επιβιώσουν στην ανοιχτή θάλασσα και το αντίστροφο, εξαιτίας των διαφορετικών συνθηκών που επικρατούν, στην αλατότητα και τη θερμοκρασία του νερού, γεγονός που επηρεάζει στη διαδικασία φωτοσύνθεσης. Επομένως, η ανταλλαγή έρματος προσφέρει ένα μέσο περιορισμό στην πιθανότητα μεταφοράς των παράκτιων υδρόβιων ειδών στο νερό έρματος (ABS, 2020). Ιδιαίτερα σημαντικό είναι η ανταλλαγή έρματος (BWE), ως μέθοδος BWM, να πληροί τις απαραίτητες απαιτήσεις του προτύπου, όπου είναι οι ακόλουθες:

- Τα πλοία που εκτελούν ανταλλαγή θαλάσσιου έρματος πρέπει να επιτυγχάνουν ογκομετρική ανταλλαγή του νερού έρματος κατά 95%.
- Για να επιτευχθεί ογκομετρική ανταλλαγή 95%, τα δοχεία που χρησιμοποιούν τις μεθόδους ροής ή αραίωσης, πρέπει να αντλούν τριπλάσιο όγκο από κάθε δεξαμενή θαλάσσιου έρματος.
- Εάν ένα πλοίο που χρησιμοποιεί τη μέθοδο ροής ή αραίωσης είναι σε θέση να ολοκληρώσει τουλάχιστον ογκομετρική ανταλλαγή 95% σε άντληση μικρότερη του τριπλάσιου όγκου, πρέπει να υποβληθεί τεκμηρίωση και λεπτομερείς μελέτες που επιβεβαιώνουν αυτή τη δυνατότητα για αξιολόγηση, καθώς επίσης, να επισυνάπτονται ως παράρτημα του σχεδίου BWM.
- Η ανταλλαγή θαλάσσιου έρματος πρέπει να πραγματοποιείται στα μέσα του ωκεανού ή τουλάχιστον 200 ναυτικά μίλια από την ακτή και σε μια τοποθεσία, όπου το βάθος του νερού είναι τουλάχιστον 200 μέτρα ή περισσότερο, σύμφωνα με τον κανονισμό D-4.
- όταν δεν είναι δυνατόν να ικανοποιηθούν αυτές οι απαιτήσεις, μπορούν να οριστούν περιοχές όπου τα πλοία μπορούν να πραγματοποιούν ανταλλαγή νερού έρματος, δηλαδή όσο το δυνατόν πιο μακριά από την πλησιέστερη γη, τουλάχιστον 50 ναυτικά μίλια και σε βάθος νερού τουλάχιστον 200 μέτρων. Όλα τα πλοία πρέπει να απομακρύνουν και να απορρίπτουν ιζήματα από χώρους που πρόκειται να μεταφέρουν νερό έρματος σύμφωνα με τις διατάξεις του σχεδίου διαχείρισης των υδάτων έρματος πλοίων (BWMP).
- Η τοποθεσία, ο όγκος και το βάθος του νερού στο οποίο πραγματοποιείται η ανταλλαγή πρέπει να καταγράφονται στο Βιβλίο αρχείων έρματος (ABS, 2020).

Υπάρχουν τρεις διαφορετικές μέθοδοι ανταλλαγής θαλάσσιου έρματος:

Διαδοχικά (Sequential Method): Οι δεξαμενές του πλοίου καθαρίζουν από τα παράκτια ύδατα και στη συνέχεια τα αντικαθιστούν με ωκεάνια ύδατα σε ποσοστό 95% του όγκου του έρματος.

Μέθοδος ροής (Flow Through): Σε αυτή τη μέθοδο, το νερό διοχετεύεται στη δεξαμενή και αφήνεται να υπερχειλίσει μέσω του εξαερισμού ή των ειδικών αεραγωγών υπερχειλίσης. Πρέπει να αντληθεί τρεις φορές ο όγκος της δεξαμενής για να πραγματοποιηθεί ασφαλής ανταλλαγή έρματος με 95% απόδοση.

Μέθοδος αραίωσης (Dilution Method): Σε αυτή τη μέθοδο η δεξαμενή έχει δύο ανοίγματα, όπου πραγματοποιείται ταυτόχρονη εκκένωση του έρματος από κάτω και πλήρωση της δεξαμενής από πάνω με ίση ροή και διατήρηση σταθερής στάθμης.

Κάθε μέθοδος ανταλλαγής έρματος έχει συγκεκριμένες πτυχές που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή των μεθόδων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε ένα συγκεκριμένο τύπο πλοίου. Ο βαθμός στον οποίο ταιριάζει σε ένα πλοίο η διαδοχική μέθοδος, η μέθοδο ροής ή η μέθοδος αραίωσης εξαρτάται από το σχεδιασμό και την ηλικία του (ABS, 2020).

2.2.3 Συστήματα Επεξεργασίας Έρματος

Ως σύστημα επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος ορίζεται ο εξοπλισμός ο οποίος μέσω φυσικής, χημικής ή βιολογικής διαδικασίας μεμονωμένης ή σε συνδυασμό, καθιστά αβλαβείς ή εξαλείφει τους επιβλαβείς οργανισμούς ή ακόμα παρεμποδίζει την πρόσληψή τους. Υπάρχουν πολλές τεχνολογίες που αφορούν τα συστήματα διαχείρισης έρματος. Σε κάθε περίπτωση όμως, πρέπει να λάβουμε υπόψη κάποιες παραμέτρους, ώστε να αποφασίσουμε ποιο σύστημα είναι κατάλληλο για το πλοίο. Ωστόσο, η χρήση τους περιορίζεται από βασικούς παράγοντες όπως ο χώρος, το κόστος, η αποτελεσματικότητα, το πόσο φιλικές προς το περιβάλλον είναι, η ασφάλεια του πληρώματος καθώς και η ευκολία στην εγκατάσταση και τη λειτουργία.

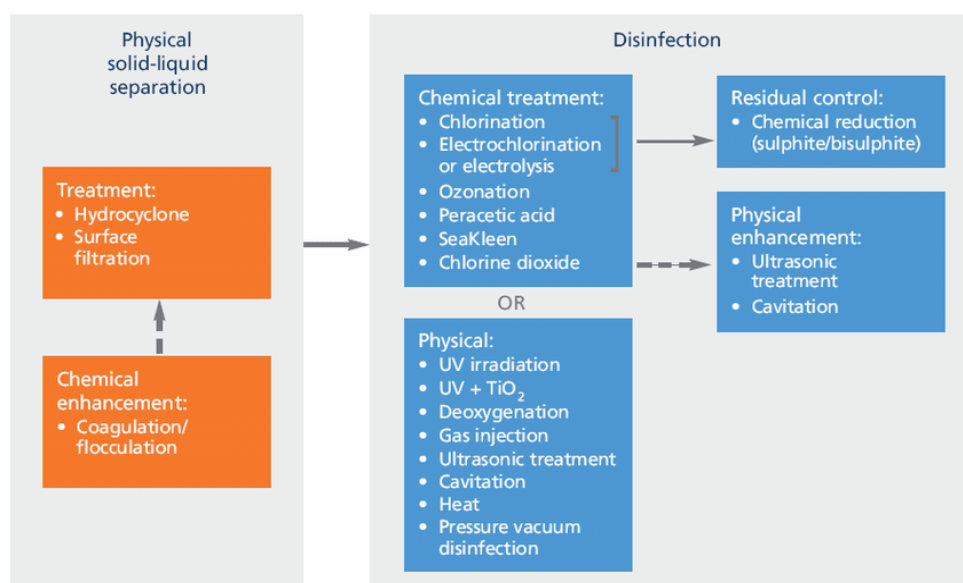
Οι μέθοδοι επεξεργασίας του νερού έρματος διακρίνονται σε δύο γενικές κατηγορίες:

- Τον φυσικό διαχωρισμό στερεού-υγρού (solid-liquid separation)
- Την απολύμανση/αποστείρωση (disinfection/ sterilization).

Ο διαχωρισμός στερεού-υγρού είναι απλώς ο διαχωρισμός του αιωρούμενου στερεού υλικού, συμπεριλαμβανομένων των μεγαλύτερων αιωρούμενων μικροοργανισμών, από το νερό έρματος, είτε με καθίζηση είτε με επιφανειακή διήθηση. Όλες οι διεργασίες διαχωρισμού στερεού-υγρού παράγουν ένα ρεύμα αποβλήτων που περιέχει τα αιωρούμενα στερεά και περιλαμβάνει το νερό απόπλυσης από εργασίες φιλτραρίσματος ή την υπορροή από το διαχωρισμό υδροκυκλώνων. Αυτές οι ροές αποβλήτων απαιτούν κατάλληλη διαχείριση ώστε και κατά τη διάρκεια του ερματισμού να μπορούν να απορριφθούν με ασφάλεια στο σημείο όπου ελήφθησαν. Κατά την αφαίρεση αλάτων, η λειτουργία διαχωρισμού

στερεού-υγρού γενικά παρακάμπτεται. Κατά την διεργασία της απολύμανσης γίνεται η αφαίρεση και/ή η απενεργοποίηση των μικροοργανισμών χρησιμοποιώντας ένα μεγάλο εύρος από μηχανικές-φυσικές και χημικές μεθόδους επεξεργασίας (Κάπαρη-Αλιάζη, 2016).

Στην **Εικόνα 3** παρουσιάζονται οι γενικές κατηγορίες μεθόδων επεξεργασίας έρματος που αποτελούνται από τον φυσικό διαχωρισμό στερεού-υγρού και την απολύμανση/αποστείρωση. Γίνεται αναφορά στους βασικούς τύπους τεχνολογιών που διακρίνονται στην αγορά.



Εικόνα 2: Γενικές κατηγορίες μεθόδων επεξεργασίας έρματος (Lloyd's Register, 2015)

Πιο συγκεκριμένα, οι βασικοί τύποι τεχνολογιών επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος που διατίθενται στην αγορά είναι οι εξής: (Lloyd's Register, 2015)

- Συστήματα φιλτραρίσματος (διήθηση, υδροκυκλώνες, κροκίδωση)
- Χημική απολύμανση (οξειδωτικά και μη οξειδωτικά βιοκτόνα)
- Υπεριώδης ακτινοβολία
- Αποξυγόνωση
- Θέρμανση (θερμική επεξεργασία)
- Σπηλαιώση (υπέρηχοι ή έγχυση αερίου)
- Ηλεκτρικοί σφυγμοί
- Μαγνητικό πεδίο

Στον **Πίνακα 1** παρουσιάζονται συνοπτικά οι κύριες μέθοδοι επεξεργασίας του έρματος καθώς και τα βασικά τους οφέλη.

Πίνακας 1: Μέθοδοι επεξεργασίας του έρματος (Lloyd's Register, 2015)

Διεργασία	Περιγραφή	Οφέλη	Σχόλια
Διαχωρισμός στερεού - υγρού			
Διήθηση	Αυτοκαθαριζόμενα με αναρροή φίλτρα 40-50 μm που χρησιμοποιούνται κατά τον ερματισμό.	Το ρεύμα καθαρισμού απορρίπτεται στο λιμάνι ερματισμού. Δεν παράγονται παραπροϊόντα.	Απομακρύνονται τα μεγαλύτερου μεγέθους αιωρούμενα σωμάτια και οργανισμοί (π.χ. ζωοπλαγκτόν). Εάν έχει προηγηθεί κροκίδωση και συσσωμάτωση, αυξάνεται η αποτελεσματικότητα της διήθησης.
Κροκίδωση (coagulation)	Το θαλασσινό νερό περιέχει αιωρούμενο υλικό σε κολλοειδείς διαστάσεις (< 1 μm). Με την προσθήκη κροκιδωτικού (άλατα τρισθενούς σιδήρου ή αργιλίου ή ένα πολυμερές) οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων εξουδετερώνονται, με αποτέλεσμα να προσεγγίζουν μεταξύ τους και να συσσωματώνονται, αυξάνοντας έτσι το μέγεθός τους.	Η αύξηση του μεγέθους του κολλοειδούς υλικού βελτιώνει την απόδοση της διήθησης ή του υδροκυκλώνα.	Μπορεί να χρειάζεται πρόσθετη δεξαμενή αποθήκευσης του νερού, με ικανό χρόνο παραμονής, ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία της κροκίδωσης.
Κυκλωνικός διαχωρισμός	Φυγοκεντρική περιστροφή υψηλής ταχύτητας του νερού με σκοπό τον διαχωρισμό και την απομάκρυνση των σωματιδίων σε υδροκυκλώνες.	Εναλλακτική της διήθησης και υπό συνθήκες αποτελεσματικότερη μέθοδος.	Η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από την πυκνότητα των σωματιδίων σε σχέση με την πυκνότητα του νερού, το μέγεθος των σωματιδίων, την ταχύτητα περιστροφής και τον χρόνο. Η κροκίδωση τη βελτιώνει.
Απολύμανση με οξειδωτικά βιοκτόνα			
Χλωρίωση	Με μοριακό χλώριο (Cl ₂), υποχλωριώδες οξύ (HOCl) και υποχλωριώδες ανιόν (OCl ⁻). Καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών των οργανισμών.	Καθιερωμένη μέθοδος, που χρησιμοποιείται στην απολύμανση του πόσιμου νερού και σε βιομηχανικές εφαρμογές	Ουσιαστικά αναποτελεσματική σε κύστες, εκτός και αν χρησιμοποιηθεί συγκέντρωση τουλάχιστον 2 mg/L. Αντιδρά με την οργανική ύλη των νερών και δημιουργεί παραπροϊόντα χλωρίωσης, όπως τα τριαλογονωμένα μεθάνια. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εξαρτάται από το pH, τη θερμοκρασία του νερού και το είδος του οργανισμού. Είναι υποχρεωτική η αποχλωρίωση για την απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου πριν το νερό απορριφθεί στο περιβάλλον κατά τον αφερματισμό.

Εφαρμογή Νανοφουσαλίδων Όζοντος στην Απολύμανση Θαλάσσιου Έρματος και Έλεγχος Σχηματισμού Βρωμικών Ιόντων

Οζόνωση	Το όζον είναι μια έντονα οξειδωτική και πολύ δραστική ένωση εναντίον των βακτηρίων και των ιών.	Εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδος για μικροοργανισμούς.	Το θαλασσινό νερό περιέχει βρώμιο (περίπου 65 mg /L). Τα βρωμιούχα ιόντα αντιδρούν με το όζον και δίνουν βρωμικά ιόντα, τα οποία είναι ύποπτα καρκινογένεσης. Μπορεί να απαιτείται η εγκατάσταση γεννητριών όζοντος για τις μεγάλες ποσότητες έρματος, πράγμα ακριβό και απαιτητικό σε χώρο.
Ηλεκτρόλυση (ηλεκτροχλωρίωση)	Με ηλεκτρόλυση μετατρέπεται το Cl ⁻ του ίδιου του θαλασσινού νερού σε υποχλωριώδες ανιόν (OCI ⁻)	Δρα ακριβώς όπως η χλωρίωση. Ελαχιστοποιούνται όμως η αγορά, αποθήκευση και οι χειρισμοί επιβλαβών ουσιών.	Η άλμη που απαιτείται για την παραγωγή OCI ⁻ μπορεί να αποθηκευτεί πάνω στο πλοίο ως πρώτη ύλη. Είναι υποχρεωτική η αποχλωρίωση για την απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου πριν το νερό απορριφθεί στο περιβάλλον κατά τον αφερματισμό.
Φυσικές Μέθοδοι			
Υπεριώδης ακτινοβολία	Οι λάμπες υδραργύρου, τοποθετημένες σε σωλήνες χαλαζία, εκπέμπουν υπεριώδη (UV) ακτινοβολία, η οποία αλληλεπιδρά με το DNA των μικροοργανισμών, εμποδίζοντας την αναπαραγωγή τους.	Καθιερωμένη μέθοδος, που χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία νερού (πόσιμου ή για βιομηχανικές χρήσεις). Αποτελεσματική για ευρύ φάσμα μικροοργανισμών.	Απαιτεί καλή διάδοση της ακτινοβολίας UV στο νερό ώστε να είναι αποτελεσματική. Δηλαδή χρειάζεται καθαρό νερό και σωλήνες χαλαζία χωρίς βιορύπανση. Ενισχύεται σε συνδυασμό με όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου, διοξείδιο του τιτανίου.
Αποξυγόνωση	Μείωση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στον χώρο της δεξαμενής πάνω από το έρμα με έγχυση αδρανούς αερίου, με σκοπό τον θάνατο των οργανισμών από ασφυξία. Τυπικά απαιτείται χρόνος 1-4 ημερών.	Επιπλέον μπορεί να μειωθεί η τάση για διάβρωση των λαμαρινών των δεξαμενών, λόγω μείωσης οξυγόνου. Εάν μια διάταξη παραγωγής αδρανούς αερίου υπάρχει ήδη επί του πλοίου, η εφαρμογή της μεθόδου απαιτεί μικρό επιπλέον χώρο.	Το αποξυγονωμένο έρμα τοποθετείται σε ειδικά σφραγισμένες δεξαμενές.

2.2.4 Κριτήρια επιλογής κατάλληλου συστήματος

Τα βασικά κριτήρια για την επιλογή ενός αποτελεσματικού συστήματος επεξεργασίας θαλάσσιου έρματος (παράμετροι σχεδίασης/εγκατάστασης/επιλογής), που πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη είναι:

- Ο τύπος και τα επιμέρους χαρακτηριστικά του πλοίου.
- Η χωρητικότητα των δεξαμενών θαλάσσιου έρματος και οι λειτουργικές απαιτήσεις του υπάρχοντος σωληνουργικού συστήματος του πλοίου.
- Ο διαθέσιμος και απαιτούμενος χώρος (αποτύπωμα και όγκος).
- Η ευελιξία στη δυνατότητα τοποθέτησης επί μέρους εξαρτημάτων.
- Η ενσωμάτωση στα ήδη υπάρχοντα συστήματα του πλοίου.
- Οι απαιτήσεις ενέργειας.
- Η υγεία και η ασφάλεια του πληρώματος.
- Οι επιπτώσεις στις δεξαμενές έρματος.
- Η διαθεσιμότητα αναλώσιμων, ανταλλακτικών και τεχνικής υποστήριξης.
- Απαιτούμενος φόρτος εργασίας του πληρώματος.
- Οι απαιτήσεις εκπαίδευσης του πληρώματος.
- Το αρχικό και λειτουργικό κόστος (Κοτζιά, 2018).

2.3 Κανονισμοί

Η Σύμβαση BWB παρέχει ένα σύνολο εργαλείων διαχείρισης μέσω των οποίων μπορεί να ρυθμιστεί η ναυτιλιακή βιομηχανία. Προκειμένου να διασφαλιστεί η ομοιόμορφη εφαρμογή της σύμβασης, χρειάστηκε ένα σύνολο κανονιστικών και τεχνικών κατευθυντήριων γραμμών, το οποίο αναπτύχθηκε από τον IMO μαζί με τους εκπροσώπους των κρατών μελών, της βιομηχανίας και άλλων οργανισμών. Δεδομένου ότι μια επιλογή επεξεργασίας νερού έρματος ενδέχεται να είναι η χρήση ενεργών χημικών ουσιών ή ακτινοβολίας για την επίτευξη των προτύπων D-2, έπρεπε να τεθούν σε εφαρμογή κανονισμοί ώστε να διασφαλιστεί ότι η χρήση τέτοιων μεθόδων απολύμανσης δεν θα προκαλέσει επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον, την ανθρώπινη υγεία καθώς και στην ασφάλεια του ίδιου του πλοίου. Ως εκ τούτου, η κατευθυντήρια γραμμή του IMO G8 (IMO, 2008A) περιγράφει τις απαιτήσεις έγκρισης των συστημάτων διαχείρισης υδάτων (BWMS) από τις αρμόδιες αρχές κρατικών αρχών σημαίας και τη διαδικασία IMO G9 (IMO, 2008B) ώστε να ελέγχει την έγκριση συγκεκριμένα των BWB που χρησιμοποιούν δραστικές ουσίες, η οποία πρέπει να εγκριθεί από την επιτροπή προστασίας της θαλάσσιας περιβαλλοντικής προστασίας του IMO (MEPC). Για την επανεξέταση και την αξιολόγηση των εμπιστευτικών εγγράφων, τα οποία παρέχουν οι κατασκευαστές BWMS σχετικά με τις ιδιότητες των συστημάτων τους, η MEPC ίδρυσε μια τεχνική

ομάδα εμπειρογνομόνων, την GESAMPBWWG (GESAMP Ballast Water Working Group) (Temesgen, 2017).

Το πρότυπο επιδόσεων της σύμβασης BWM για το πρότυπο απόδοσης νερού (κανονισμός D-2) για μέγιστα όρια βιώσιμων οργανισμών ανά καθορισμένο όγκο εκφορτισμένου ύδατος έρματος παρουσιάζονται στην ακόλουθη **Εικόνα 4**:

Group of organisms	Counts per volume
$\geq 50 \mu\text{m}$	$<10 \text{ per m}^3$
$\geq 10 \mu\text{m} < 50 \mu\text{m}$	$<10 \text{ per mL}$
<i>Vibrio cholerae</i> (O1 and O139)	$<1 \text{ cfu per 100 mL or}$ $<1 \text{ cfu per 1 g (wet weight)}$ zooplankton samples
<i>Escherichia coli</i>	$<250 \text{ cfu per 100 mL}$
Intestinal Enterococci	$<100 \text{ cfu per 100 mL}$

Εικόνα 3:Μέγιστα όρια βιώσιμων οργανισμών στο έρμα (Bielski, Wachowicz, Bielski, Adamczyk, & Jantanata, 2018)

Οι BWM που χρησιμοποιούν μια χημική επεξεργασία είναι υποχρεωμένοι να συμμορφώνονται με όλα τα κριτήρια που καθορίζονται στους οδηγούς. Στην περίπτωση που οι χημικές ουσίες παρέχονται ως αέριο πρέπει να ακολουθούν τους Κανόνες των θαλάσσιων σκαφών 4-6-7/7,3 και 4-6-7/7,5. Μερικοί απ' αυτούς είναι:

- Η εγκατάσταση εγκεκριμένου συστήματος ανίχνευσης αερίων σε όλους τους χώρους που πραγματοποιείται η χημική επεξεργασία, ώστε να επιφέρει ένα ασφαλές περιβάλλον, την κατάλληλη παροχή αέρα κι εξαερισμού καθώς και ανίχνευση τυχόν διαρροών.
- Παροχή αυτόματου συστήματος απενεργοποίησης σε περίπτωση υψηλής ή χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας, συναγερμών και τοπικών σταθμών ελέγχου με ένδειξη χημικών επιπέδων.
- Ένα σύστημα ικανό να παρακολουθεί και να καταγράφει αυτόματα τις χημικές δοσολογίες και εν ανάγκη να τις διορθώνει.
- Ένα επαρκές μέσο για την αποφυγή υπερχειλίσης των δεξαμενών έρματος και ακούσια απαλλαγή ανά πάσα στιγμή.

2.4 Όζον & Οζονισμός

Όπως προαναφέρθηκε η οζόνωση ανήκει στην κατηγορία της χημικής απολύμανσης και πιο συγκεκριμένα ταξινομείται στα πιο ισχυρά οξειδωτικά βιοκτόνα. Με τον όρο απολύμανση αναφερόμαστε στην διαδικασία κατά την οποία επιτυγχάνεται η

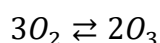
εξάλειψη ή η μερική εξουδετέρωση ή η αναστολή του πολλαπλασιασμού των μικροοργανισμών με χημικά μέσα.

2.4.1 Όζον & Ιδιότητες

Το όζον είναι μια ουσία που υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος υφίσταται ως αέριο έχοντας μια ευδιάκριτη οσμή, εύκολα ανιχνεύσιμη απ' τον άνθρωπο ενώ έχει χημικό τύπο O_3 . Είναι αρκετά τοξικό για τους ανθρώπους σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.05 ppm, καθώς προκαλεί ερεθισμούς, επηρεάζοντας κυρίως τα μάτια, την ανώτερη αναπνευστική οδό και τους πνεύμονες. Η συγκέντρωση όζοντος στο οποίο μπορούν να εκτεθούν οι εργαζόμενοι είναι 0.1 ppm κατά μέσο όρο για 8 ώρες 5 ημέρες την εβδομάδα, ενώ το όριο βραχυπρόθεσμης έκθεσης είναι 0.3ppm κατά μέσο όρο για 15 λεπτά (Raaymakers, 2001).

Το όζον είναι ένα ισχυρό αλλά ασταθές οξειδωτικό μέσο που δρα κυρίως ενάντια των ιών και των βακτηρίων. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία νερού, πόσιμου ή και μη. Αν και το όζον έχει εξαιρετικά σύντομη διάρκεια ζωής, αποτελεί το δεύτερο ισχυρότερο οξειδωτικό μετά το φθόριο ενώ είναι και το ευκολότερα διαθέσιμο απολυμαντικό. Το όζον απενεργοποιεί τα βακτήρια και τους ιούς 3.000 φορές ταχύτερα από το χλώριο καθώς επίσης είναι και 50% ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο. Ιδιαίτερα αποδοτικό για την εξουδετέρωση πολλών τύπων βακτηρίων όπως το *E.coli*, *V.cholerae*, *Intestinal Enterococci* (N.Bellefontaine, F.Haag, O.Linden, & J.Matheickal, 2010).

Η παραγωγή του βασίζεται στην εξής χημική αντίδραση:



Είναι εξαιρετικά εξώθερμη και απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας για να επιτευχθεί. Διακρίνονται τρεις τρόποι για την παραγωγή του, μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης σε κατάλληλο αντιδραστήρα που καλείται οζονιστήρας, μέσω φωτοχημικών διεργασιών με υπεριώδης ακτινοβολία και μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών με ηλεκτρόλυση νερού που είναι και η επικρατέστερη διότι έχει μεγαλύτερη απόδοση, παρέχοντας υψηλές συγκεντρώσεις που είναι απαραίτητες για τις πράσινες χημικές διεργασίες.

Κατά την διάσπαση του όζοντος στο νερό υπάρχει πιθανότητα άμεσης ή έμμεσης οξείδωσης. Κατά την έμμεση οξείδωση γίνεται απευθείας διάσπαση του όζοντος, σχηματίζοντας ρίζες υδροξυλίου σε αλκαλικό pH, οξειδώνοντας οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα το O_3 σε pH~11 σχηματίζει ρίζες υδροξυλίου ($HO\cdot$) και διασπάται σε 6 στάδια (Shah, 2015).

- i. $O_3 + HO^- \rightarrow HO_2^- + O_2$
- ii. $HO_2^- + O_3 \rightarrow O_3^{\cdot-} + HO_2^{\cdot}$
- iii. $HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2^{\cdot-} + H^+$
- iv. $O_2^{\cdot-} + O_3 \rightarrow O_3^{\cdot-} + O_2$
- v. $O_3^{\cdot-} + H^+ \rightarrow HO_3^{\cdot}$
- vi. $HO_3^{\cdot} \rightarrow HO^{\cdot} + O_2$

Ο χρόνος ημιζωής του διαλυμένου όζοντος στο νερό, για τιμές pH=7, είναι 15-25 λεπτά.

Αντίστοιχα, για την οξείδωση χλωρίου ακολουθούνται οι παρακάτω κινητικές αντιδράσεις διάσπασης (Penru, 2013).

- 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. $HOCl + Br^- \rightleftharpoons HOBr + Cl^-$

2.4.2 Οζονισμός

Όταν το όζον εγχέεται σε νερό έρματος από ένα σύστημα, ένα ποσοστό των παρασυρόμενων υδρόβιων ειδών σκοτώνεται από την άμεση επαφή με το όζον. Τα υπόλοιπα θανατώνονται ή εξουδετερώνονται όταν το όζον αντιδρά με άλλες χημικές ουσίες που απαντώνται φυσικά στο θαλασσινό νερό, σχηματίζοντας συνολικά υπολειμματικά οξειδωτικά (Total Residual Oxidants - TRO), τα οποία είναι εξαιρετικά αποτελεσματικά απολυμαντικά. Τόσο το όζον όσο και το υποβρωμικό οξύ αποσυντίθενται εξαιρετικά γρήγορα, διασφαλίζοντας έτσι ότι δεν υπάρξει ζημιά στα ύδατα υποδοχής στα οποία το επεξεργασμένο νερό έρματος αποβάλλεται. Σε περιπτώσεις όπου τα πλοία προσλαμβάνουν γλυκό νερό ως έρμα (π.χ. λιμάνια που βρίσκονται σε λίμνες ή ποτάμια), οι βρωμιωμένες ενώσεις δεν σχηματίζονται και το όζον λειτουργεί ως ενεργή ουσία χωρίς να σχηματίζονται υπολείμματα (Gonçalves&A.Gagnon, 2018).

Κατά την οξείδωση του βρωμίου στο θαλασσινό νερό, λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις διάσπασης (Jung, 2017):

- i. $O_3 + Br^- \rightarrow O_2 + BrO^-$
- ii. $O_3 + BrO^- \rightarrow 2O_2 + Br^-$
- iii. $O_3 + BrO^- \rightarrow O_2 + BrO_2^-$
- iv. $O_3 + HOBr \rightleftharpoons O_2 + BrO_2^- + H^+$
- v. $O_3 + BrO_2^- \rightleftharpoons BrO_3^-$
- vi. $HOBr \rightleftharpoons BrO^- + H^+$

Η αποτελεσματικότητα του οζονισμού σε διαφορετικές συνθήκες θαλασσινού νερού παρέχει βελτίωση στην ποιότητα του νερού και προάγει την αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου. Τα παραγόμενα υποπροϊόντα όπως τα βρωμικά ιόντα είναι άμεσα ανάλογα με τον χρόνο οζονισμού. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν πρακτικές επιπτώσεις τόσο για την εγκατάσταση συστημάτων όζοντος σε δεξαμενές έρματος πλοίων όσο και για συστήματα ανακυκλοφορίας υδατοκαλλιέργειας για απενεργοποίηση ανεπιθύμητων οργανισμών που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό (Gonçalves&A.Gagnon, 2018).

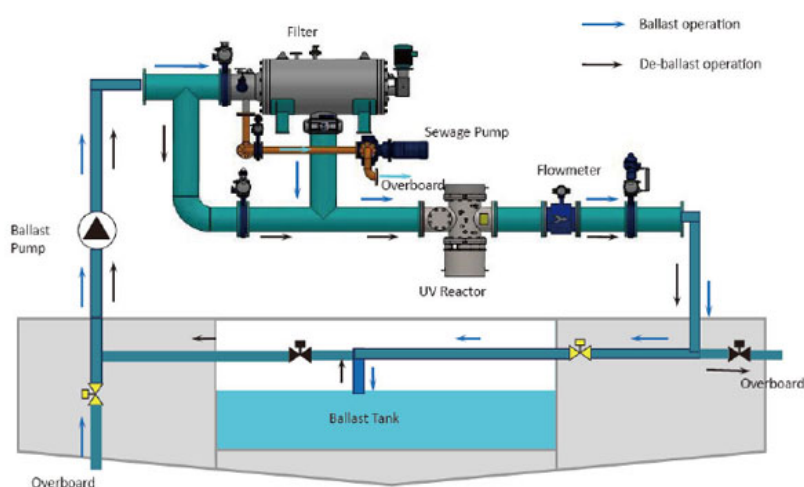
Η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ της χημείας του όζοντος στο φρέσκο και το θαλασσινό νερό είναι η παρουσία ιόντων βρωμίου (Br^-) στο θαλασσινό νερό, κάτι το οποίο έχει σημαντική επίδραση στην διαδικασία της απολύμανσης. Αν και στον οζονισμό του θαλασσινού νερού κυριαρχεί η επίδραση των βρωμιούχων και του pH, ο σχηματισμός υποβρωμικού οξέος (HOBr) χρησιμοποιείται τελικά ως το κύριο απολυμαντικό. Ένα πιθανό πλεονέκτημα των συνθηκών στις δεξαμενές έρματος των πλοίων, είναι ότι οι μεγάλοι χρόνοι επαφής στο σκοτάδι είναι ικανοί να απομακρύνουν πολλούς οργανισμούς, εκμεταλλευόμενοι την πολύ πιο αργή υπολειμματική αποσύνθεση. Τα χρονικά αυτά διαστήματα μπορεί να διαρκέσουν ακόμα και αρκετές ημέρες.

Επιπλέον, το ίδιο το όζον είναι ένα αποτελεσματικό απολυμαντικό λόγω των ισχυρών οξειδωτικών ιδιοτήτων του, αλλά επίσης μπορεί να αντιδράσει με ιόντα βρωμίου για να παράγει προϊόντα αντίδρασης, τα οποία με την σειρά τους θα συνεχίσουν να απολυμαίνουν το εκάστοτε περιβάλλον. Σαν αποτέλεσμα, σε νερό με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων βρωμίου (θαλασσινό νερό), η τοξικότητα στο όζον και η απολύμανση συχνά εκφράζονται ως συνάρτηση των συνολικών υπολειμμάτων οξειδωτικών (TRO) και όχι ως O_3 per sec. Ωστόσο, το πιθανό πρόβλημα και εναλλακτικά ένα ελκυστικό χαρακτηριστικό της επεξεργασίας θαλασσινού νερού από το όζον είναι ότι η συγκέντρωση του TRO στο θαλασσινό νερό μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Όταν μειώνεται κάτω από ένα ορισμένο επίπεδο, η τοξικότητα που σχετίζεται με το επεξεργασμένο νερό είναι μη υπολογίσιμη. Το όζον είναι δυνητικά ένα βολικό απολυμαντικό για την επεξεργασία θαλασσινού νερού, καθώς δεν χρειάζεται να αποθηκεύονται χημικά και είναι διαθέσιμο για χρήση ανά πάσα στιγμή. Επίσης το όζον έχει δείξει να είναι αποτελεσματικό στην απενεργοποίηση μη αυτόχθονων ειδών σε νερό έρματος (Nauplii της γαρίδας άλμης *Artemia Salina*) (Juretić, et al., 2011), στην εξάλειψη των περισσότερων παθογόνων που επηρεάζουν τα θαλασσινά στα συστήματα υδατοκαλλιέργειας φρέσκου και θαλασσινού νερού (σολομός, ιππόγλωσσα, τιλápια, γαρίδες κ.λπ.), μπορούν να βελτιώσουν την ποιότητα του νερού μειώνοντας τη ζήτηση βιοχημικού οξυγόνου (BOD), αμμωνία και νιτρώδη, για απολύμανση εισερχόμενου νερού. Ωστόσο, η άμεση έκθεση των υδρόβιων οργανισμών σε όζον και τα οξειδωτικά που σχηματίζονται στο νερό του όζοντος

μπορεί να είναι θανατηφόρος. Επομένως, χρειάστηκε να καθοριστούν συγκεκριμένα επίπεδα έκθεσης για κάθε ένα είδος, καθώς επίσης απαραίτητη είναι και η χρήση αξιόπιστων μεθόδων μέτρησης του όζοντος στο θαλασσινό νερό για να διασφαλιστεί ότι δεν θα ξεπεραστούν τα θανατηφόρα όρια.

2.4.3 Σύστημα Έκχυσης Όζοντος

Στην **Εικόνα 5** παρουσιάζεται το τμήμα επεξεργασίας έρματος με όζον σε δεξαμενή πλοίου.



Εικόνα 4: Τμήμα επεξεργασίας έρματος με Όζον (BlueBallast, 2019)

Ανιχνευτής αερίου: Οι αισθητήρες όζοντος πρέπει να εγκατασταθούν σε άμεση θέση με την μονάδα παραγωγής όζοντος και κατά μήκος των σωληνώσεων όπου θα μπορούσε να συσσωρευτεί το αέριο. Ο ανιχνευτής θα πρέπει να ενεργοποιεί τον συναγερμό που θα είναι τοποθετημένος σε μια επανδρωμένη θέση όταν ανιχνεύει συγκέντρωση 0.1 ppm ή περισσότερο.

Δρομολόγηση σωληνώσεων όζοντος: Η δρομολόγηση των σωληνώσεων του όζοντος πρέπει να συμμορφωθούν με τις συστάσεις του κατασκευαστή, ενώ απαγορεύεται να περάσει μέσα από καταλύματα ή χώρους εξυπηρέτησης.

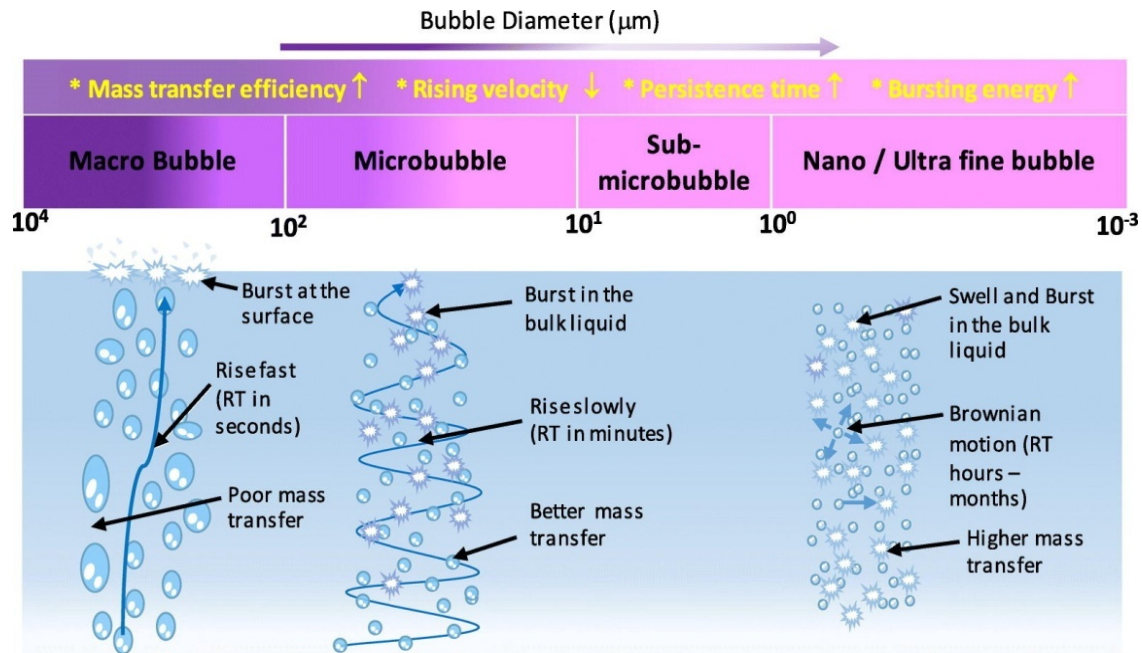
Ειδικές ρυθμίσεις συστήματος:

Οι ρυθμίσεις ενός συστήματος όζοντος πρέπει να συμμορφώνονται με τα ακόλουθα:

- i. Ανεξάρτητους αεραγωγούς απ' την βαλβίδα ανακούφισης ασφαλείας του οξυγόνου και κάθε ποσότητα όζοντος που προορίζεται για καταστροφή να οδηγείται απευθείας στο ανοιχτό κατάστρωμα όπου οι απορρίψεις δεν ενδέχεται να προκαλέσουν κίνδυνος στην ασφάλεια ή την υγεία.
- ii. Αυτόματο σύστημα τερματισμού των ρυθμίσεων, κλείσιμο των βαλβίδων που βρίσκονται σε λειτουργία και όλων των αντλιών υπό τις ακόλουθες συνθήκες:
- iii. Υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου περιβάλλοντος (25%)
- iv. Υψηλή συγκέντρωση του όζοντος στο περιβάλλον (0.2 ppm)
- v. Εάν μέρος του συστήματος δεν είναι εγκεκριμένο, ο "καταστροφέας όζοντος" δεν είναι διαθέσιμος
- vi. Ενεργοποίηση συναγερμού πυρκαγιάς στην περιοχή εγκατάστασης.
- vii. Πιεζόμενο κουμπί διακοπής σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης.
- viii. Μόνιμες προειδοποιητικές επιγραφές πρέπει να είναι εγκατεστημένες κοντά σε οποιαδήποτε περιοχή το οξυγόνο ή το όζον θα μπορούσε να ξεφύγει.
- ix. Πρέπει να διεξαχθεί αξιολόγηση ασφαλείας(Werschkun, etal., 2014).

2.5 Νανοφυσαλίδες

Οι νανοφυσαλίδες(NBs) ορίζονται ως φυσαλίδες αερίου με διάμετρο μικρότερη από 1μm, των οποίων οι φυσικές ιδιότητες τις καθιστούν χρήσιμες στην επεξεργασία νερού. Τα τελευταία χρόνια έχει υιοθετηθεί ευρέως η ανάπτυξη κι χρήση μεθόδων με νανοφυσαλίδες, τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε επιστημονικό επίπεδο, αφού τα πλεονεκτήματα που διαθέτουν συγκριτικά με άλλους τύπους φυσαλίδων είναι πολλά. Μερικά απ' τα χαρακτηριστικά τους είναι η μακροζωία τους, η αρνητική επιφανειακή φόρτιση, η χαμηλή πλευστότητα, η υψηλή διαλυτότητα του αερίου καθώς και η ικανότητα τους να δημιουργούν ελεύθερες ρίζες(Lyu, Wu, Mortimer, & Pan, 2019). Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες φυσαλίδων, οι μακροφυσαλίδες, οι μικροφυσαλίδες και οι νάνοφυσαλίδες, όπως παρουσιάζονται στην **Εικόνα 6** παρακάτω μαζί με μερικές από τις βασικές τους ιδιότητες-χαρακτηριστικά καθώς και τις διαμέτρους τους. Επιπλέον, σε εμπορικό επίπεδο υπάρχουν πάρα πολλές διαθέσιμες συσκευές παραγωγής φυσαλίδων με επικρατέστερες αυτές με την μεγαλύτερη συγκέντρωση παραγωγής νανοφυσαλίδων.



Εικόνα 5: Σχηματικό διάγραμμα μάκρο, μικρο και νανο-φουσαλίδων (Temesgen, 2017)

2.5.1 Ιδιότητες

• Αυξημένη Μεταφορά Μάζας

Από το νόμο του Henry για την μεταφορά μάζας των μικρού μεγέθους φουσαλίδων παρατηρείται αύξηση των πιέσεων τόσο του αερίου όσο και του νερού, γεγονός που προκαλεί με την σειρά του αύξηση της πυκνότητας του αερίου. Κατά συνέπεια, πραγματοποιείται ταχύτερα η μεταφορά μάζας, βελτιώνοντας την απόδοση της μεθόδου (Klammer, 2020). Καταλήγουμε έτσι στο συμπέρασμα πως όσο χαμηλότερη η σχετική πίεση στο υγρό, τόσο χαμηλότερη και η διαλυτότητα του αερίου μέσα σε αυτό (Ferraro, Jadhav, & Barigou, 2020).

• Μέγεθος

Καταλυτικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της απολύμανσης κατέχει το μέγεθος των φουσαλίδων που εφαρμόζονται καθώς όσο μικρότερη η επιφάνεια τους, τόσο μικρότερες και οι υδροστατικές πιέσεις που ασκούνται σε αυτές. Πιο συγκεκριμένα, οι νανοφουσαλίδες αναδύονται δυσκολότερα στην επιφάνεια της δεξαμενής σε σχέση με τις μακροφουσαλίδες, λόγω των εξασθενημένων υδροστατικών δυνάμεων και ο χρόνος ανάδυσης επηρεάζει σημαντικά την επαφή του αερίου με το νερό (Temesgen, 2017). Εξίσου καθοριστικό ρόλο στην επιμήκυνση της παραμονής τους στο νερό λαμβάνει και η διαφορά πιέσεων ανάμεσα στο εξωτερικό και εσωτερικό των φουσαλίδων, γεγονός που περιγράφεται από την εξίσωση Young-Laplace (Wada, Onoe, & 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

- **Ζήτα Δυναμικό**

Η φορτισμένη επιφάνεια μιας νανοφυσαλίδας δημιουργεί ένα δυναμικό, το οποίο είναι γνωστό ως δυναμικό ζήτα. Το Δυναμικό Ζήτα είναι ένα φυσικό χαρακτηριστικό για την μέτρηση της μαγνητικής ηλεκτροστατικής απώθησης ή έλξης μεταξύ σωματιδίων και φυσαλίδων. Είναι ανάλογο της ταχύτητας και της κατεύθυνσης της κίνησης και αποτελεί σημαντικό παράγοντα καθώς ορίζει και χαρακτηρίζει την αλληλεπίδραση της νανοφυσαλίδας με τα υλικά που έρχονται σε επαφή με αυτήν. Επίσης, δίνει πληροφορίες για την σταθερότητα του κολλοειδούς συστήματος που δημιουργείται γύρω από αυτήν (Bueno-Tokunaga, Pérez-Garibay, & Martínez-Carrillo, 2015). Ο υπολογισμός του γίνεται μέσω της εξίσωσης του Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{\mu * u}{\varepsilon}$$

Όπου,

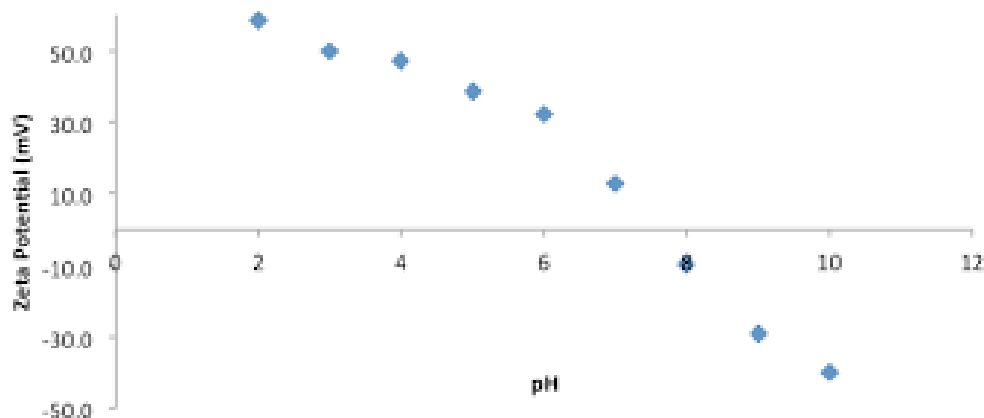
ζ : το δυναμικό ζήτα,

u : η κινητικότητα (m^2/sV),

μ : το ιζώδες του νερού

ε : η περατότητα του νερού (s^2C^2/kgm^3).

Η μέτρηση του γίνεται μέσω ενός αναλυτή δυναμικού και η μονάδα μέτρησης είναι τα Volt (V). Αποτελεί σημαντική παράμετρο αφού σχετίζεται με τις συνθήκες κάτω απ' τις οποίες παράγονται οι νανοφυσαλίδες και για την ακρίβεια, οι συνθήκες που μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την σταθερότητα των φυσαλίδων αποτελούν το pH, η αλατότητα και η θερμοκρασία. Στην **Εικόνα 7** παρουσιάζεται διαγραμματικά η επίδραση του pH στο δυναμικό ζήτα, με το δυναμικό ζήτα να λαμβάνει τιμές από 50 έως -40 mV για εύρος pH 2-12.



Εικόνα 6:Επίδραση του pH στο Δυναμικό Ζήτα (nanoComposix, 2019)

Η μακροβιότητα των μικρο-νανοφυσαλίδων σε ένα κολλοειδές σύστημα καθορίζεται από το δυναμικό ζήτα. Οι MNBs λαμβάνουν αρνητικό φορτίο σε εύρος pH 2-12, ανάλογα με το είδος του φυσικού αερίου που εισάγεται, με το δυναμικό ζήτα να κυμαίνεται από 50 έως -40 mV και -30 έως -20 mV σε ένα ουδέτερο pH (7). Η αρνητικές τιμές του ζήτα καθορίζονται από την περίσσεια των ιόντων υδροξυλίου (OH^-) σε σχέση με τα ιόντα υδρογόνου (H^+) στην διεπιφάνεια αερίου-νερού (Meegoda, Hewage, & Batagoda, 2018). Ο μηχανισμός φόρτισης των NBs συνδέεται επίσης με την προσρόφηση των ιόντων υδροξυλίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Περαιτέρω, η σταθερότητα των NBs εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνδεση υδρογόνου στη διαχωριστική επιφάνεια νερού-αερίου, λόγω της οποίας η NB έχει μια στεγανή, κινητικώς σταθερή επιφάνεια καθιστώντας την πιο διάχυτη και ανθεκτική (Khan, Zhu, Huang, Gao, & Khan, 2020).

Η επιφανειακή φόρτιση των νανοφυσαλίδων με το νερό είναι ιδιαίτερα αυξημένη γεγονός που οδηγεί στην βελτίωση της απόδοσης της απολύμανσης. Επιπλέον, οι νανοφυσαλίδες διαθέτουν την ικανότητα να κατανέμονται καλύτερα στον χώρο με αποτέλεσμα να αποκτούν μεγαλύτερη διαλυτότητα και διασπορά εντός του νερού, αυξάνοντας έτσι την μεταφορά μάζας και συμβάλλοντας προοδευτικά στην απολυμαντική δράση του όζοντος (Temesgen, 2017). Αύξηση στην μεταφορά μάζας προκαλεί και η αυξημένη ειδική επιφάνεια που διαθέτουν οι φυσαλίδες (Νόμος Henry), ενώ η διάμετρός τους έχει αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά καθώς όσο πιο μικρή είναι τόσο μικρότερη και η δύναμη της άνωσης που ασκείται σε αυτήν.

2.5.2 Μηχανισμοί Παραγωγής Νανοφυσαλίδων

Στις μέρες μας, η παραγωγή νανοφυσαλίδων γίνεται με μηχανικό τρόπο, είτε με ταυτόχρονη παροχή αερίου-υγρού, είτε με παροχή αερίου χωρίς ταυτόχρονη παροχή υγρού. Ο πιο σύνηθες τρόπος παραγωγής είναι η σπηλαιώση (cavitation), όπου διακρίνεται σε διάφορους τύπους, όπως υδροδυναμική, σωματιδιακή, ακουστική, υπερηχητική, ηλεκτροχημική, ακόμα και μηχανικής ανάδευσης. Η πιο

διαδεδομένη είναι η υδροδυναμική σπηλαίωση μέσω σπειροειδούς υγρού ροής ή σωλήνων αφού θεωρείται ότι είναι η πιο ενεργειακά αποδοτική μέθοδος της παραγωγής νανοφυσαλίδων σε λύματα. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος είναι ακατάλληλη και αναποτελεσματική για ροές ακατέργαστων αποβλήτων που περιέχουν σωματιδιακή ύλη, καθώς τα σωματίδια μπορούν να εμποδίσουν τον σχηματισμό των φυσαλίδων, ενώ ακόμη και να καταστρέψουν την γεννήτρια εντελώς (Lyu, Wu, Mortimer, & Pan, 2019).

Επισημαίνεται ότι η υδροδυναμική σπηλαίωση είναι μια τεχνική που χρησιμοποιεί ανάδευση υψηλής ταχύτητας με τη χρήση μηχανικών αναμικτών σε έναν δεδομένο όγκο υγρού με περιορισμένη ποσότητα αερίου. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται συνεχής ροή νερού με ταυτόχρονη έκχυση αερίου υπό ελεγχόμενη πίεση μέσω ενός ειδικά διαμορφωμένου ακροφύσιου. Με την αλλαγή της εφαρμοζόμενης πίεσης ή των ρυθμών ροής, το μέγεθος των φυσαλίδων μπορεί να ποικίλει. Ενώ, έντονη διαφορά πίεσης στο ακροφύσιο προκαλεί διάσπαση των φυσαλίδων που υπάρχουν στο νερό σε μικρότερες, φτάνοντας ακόμα και σε μέγεθος μερικών νανομέτρων (Meegoda, Hewage, & Batagoda, 2018).

Μια ακόμη μέθοδος παραγωγής νανοφυσαλίδων είναι μέσω ηλεκτρόλυσης, όπου με τη χρήση ηλεκτροδίων και κατά την ηλεκτρική φόρτιση αυτών προκύπτουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα το διαλυμένο αέριο που περιέχεται στο διάλυμα να αλλάζει φάση και να δημιουργούνται οι νανοφυσαλίδες. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται ευρέως είναι το διάλυμα θεικού νατρίου (Na_2SO_4) (Favvas, 2021). Ένας ακόμα τρόπος είναι και η ανάμειξη καθαρής αιθανόλης με απιονισμένο νερό όπου λόγω των συνθηκών υπερκορεσμού που δημιουργούνται στο διάλυμα οδηγείται τελικά στην αλλαγή φάσης. Το γεγονός αυτό συμβαίνει διότι το αέριο είναι περισσότερο διαλυτό συγκριτικά με τα υπόλοιπα στοιχεία του διαλύματος (Alheshibri & Craig, 2019).

2.5.3 Μέθοδοι Μέτρησης των NBs

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί με τα χρόνια για την μέτρηση της κατανομής του μεγέθους των νανοφυσαλίδων, μεταξύ των οποίων η περίθλαση με λέιζερ, το ατομικό μικροσκόπιο και ο αναλυτής ζ δυναμικού θεωρούνται ως τα πιο τυπικά εργαλεία. Κάθε μέθοδος μέτρησης έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και περιορισμούς, γεγονός που βασίζεται στην κατάσταση δημιουργίας. Οι νανοφυσαλίδες που δημιουργούνται από την κατάρρευση μικροφυσαλίδων και υπάρχουν στο νερό για μεγάλο χρονικό διάστημα, απαιτούν εκτός από την σταθεροποίηση τους και μια απλή αλλά συνάμα προσαρμοστική μέθοδο πεδίου. Βασικό ρόλο έχει το μέγεθος των σωματιδίων-φυσαλίδων που χρήζουν ποσοτικοποίηση, όπου με την χρήση του αναλυτή περίθλασης με λέιζερ που αποτελεί ένα απλό εργαλείο μπορεί να αποδώσει το μέσο μέγεθος μεγάλου

αριθμού φυσαλίδων, χωρίς ορατή εικόνα αλλά με βάση τις ιδιότητες σκέδασης φωτός. Είναι εφαρμόσιμο σε μεγέθη μέτρησης που κυμαίνονται μεταξύ 300nm και του 1μm. Ενώ, για τις φυσαλίδες που σταθεροποιούνται σε μικρότερο επίπεδο, απαιτούνται άλλες συσκευές μέτρησης όπως Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS) (Temesgen, 2017). Η μέθοδος DLS είναι κατάλληλη για την ποσοτικοποίηση και κατηγοριοποίηση των νανοσωματιδίων όπου μέσω της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την συσκευή πάνω στην εργαστηριακή κυβέτα χαλαζία με το υδατικό διάλυμα γίνεται η ανίχνευση του μεγέθους των σωματιδίων που εμπεριέχονται (Eklund, Alheshibri, & Swenson, 2021).

2.5.4 Εφαρμογές Νανοφυσαλίδων

Η χρήση μεθόδων με νανοφυσαλίδες έχουν υιοθετηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια τόσο σε επιστημονικό, όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στις περιβαλλοντικές εφαρμογές και κυρίως στην απολύμανση του νερού και την αποκατάσταση των ιζημάτων. Πλαισιώνουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογής σε διάφορους τομείς, με τους βασικότερους να βρίσκονται στον παρακάτω **Πίνακα 2**:

Πίνακας 2: Βασικοί τομείς εφαρμογής νανοφυσαλίδων (Azevedo, Oliveira, & Rubio, 2019)

ΧΡΗΣΗ	ΟΦΕΛΗ
Επεξεργασία Πόσιμου Νερού	Βελτίωση ποιότητας πόσιμου νερού, εκτεταμένη απολύμανση με προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης.
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, οδοντιατρική, ανίχνευση ελονοσίας.
Γεωργικές Καλλιέργειες	Βελτίωση μεταβολισμού των φυτών και των ζώων.
Ιχθυοκαλλιέργειες	Βελτίωση ποιότητας νερού σε μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας.
Τεχνολογίες Τροφίμων	Βελτίωση ποιότητας τροφίμων.
Ενεργειακά Συστήματα	Καύσιμα υδρογονανθράκων με υδρογόνο NBs, Ηλιακή ενέργεια για την δημιουργία ατμού NBs.

2.5.5 Εφαρμογές με Όζον

Ο οζονισμός είναι μια διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες για την επεξεργασία του πόσιμου νερού και των λυμάτων. Όπως

αναφέρθηκε παραπάνω το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ο σύντομος χρόνος παραμονής στο νερό λόγω της ταχείας αυτοδιάσπασης του. Για τον λόγω αυτό η εφαρμογή νανοφουσαλίδων όζοντος δύναται να ενισχύσει την αποδοτικότητα της απολύμανσης καθώς ενισχύει την υπολειμματική του συγκέντρωση. Αποτελέσματα που αναφέρθηκαν σε αρκετές μελέτες αποδεικνύουν πειστικά την αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας των νανοφουσαλίδων, καθώς οι νανοφουσαλίδες όζοντος υπερτερούν λόγω του μικροσκοπικού τους μεγέθους (Temesgen, 2017). Επομένως, μπορούν να αποδώσουν καλύτερα σε διεργασίες όπως ο αποχρωματισμός ή η εξουδετέρωση ιών, βακτηρίων και αλγών (Agarwal, Ng, &Y.Liu, 2011). Στον **Πίνακα 3** παρατίθενται τα βασικά πεδία εφαρμογής των νανοφουσαλίδων όζοντος.

Πίνακας 3: 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, &Meegoda, Nano-ozonebubblesfordrinkingwatertreatment, 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&Hu, 2018).
Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ποταμούς	Οξείδωση βαρέων μετάλλων μέσω επίπλευσης. Τα μέταλλα μέσω οξείδωσης μπορούν να αφαιρεθούν αρκετά ευκολότερα στην επιφάνεια με διαδικασίες επίπλευσης που επιτυγχάνεται αποτελεσματικά με χρήση νανοφουσαλίδων(Batagoda, Hewage, &Meegoda, Remediationofheavy-metal-contaminatedsedimentsinUSAusingultrasoundandozonenanobubbles, 2019).
Καθαρισμός υπόγειων υδροφορέων	Ο μεγάλος χρόνος παραμονής των νανοφουσαλίδων όζοντος βελτιώνει σημαντικά την απολύμανση υπογείων υδάτων με όζον (Ulatowski&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&al., 2018).

Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος

3.1 Πειραματική διαδικασία

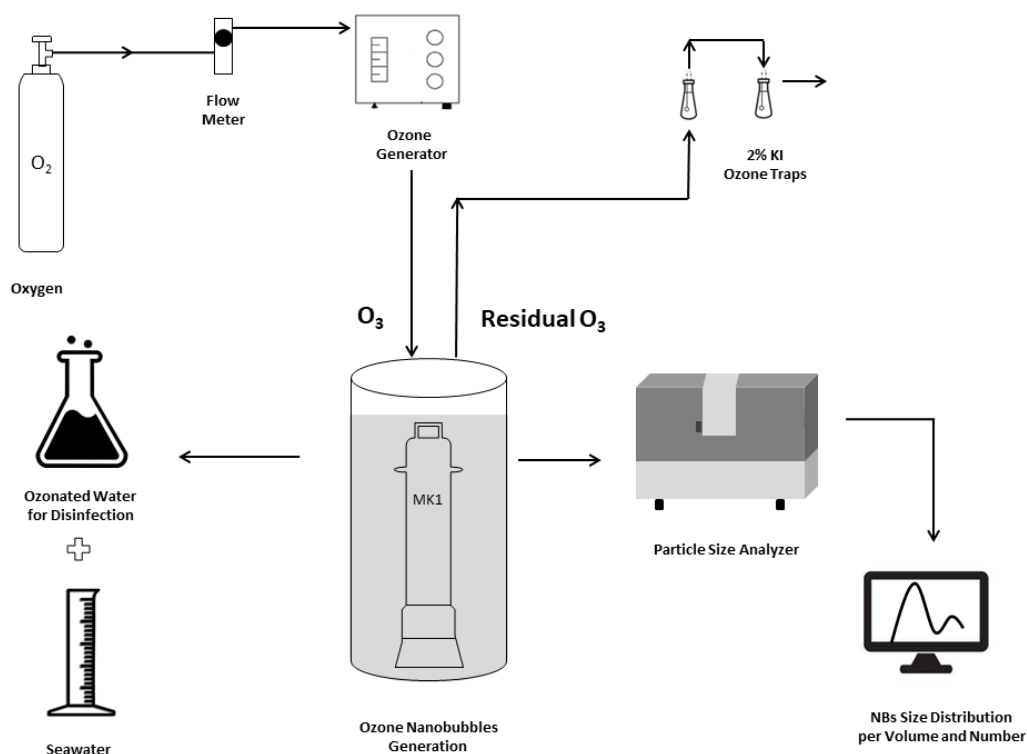
Στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε μια μονάδα οζονισμού για την διεξαγωγή των πειραμάτων και την εξαγωγή των αποτελεσμάτων. Τα πειράματα διαχωρίστηκαν σε δύο στάδια, όπου στο **Πρώτο Στάδιο** μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος και της αλατότητας στην διάσπαση του όζοντος στο νερό. Πιο συγκεκριμένα, στην ίδια αλατότητα δοκιμάστηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις όζοντος αλλά και σε σταθερή συγκέντρωση όζοντος διαφορετικές αλατότητες. Η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης όζοντος έγινε με την βοήθεια της χρωματομετρικής μεθόδου Indigo. Ενώ στο **Δεύτερο Στάδιο** μελετήθηκε η εξουδετέρωση του παθογόνου που προστέθηκε με την παρουσία αλλά και χωρίς νανοφυσαλίδων όζοντος. Το μικρόβιο που χρησιμοποιήθηκε είναι η *Escherichia coli* (*E.coli*) ένας μικροοργανισμός που κατατάσσεται στην κατηγορία των βακτηρίων και είναι ένα αρνητικό κατά Gram ραβδοειδούς σχήματος κολοβακτηρίδιο. Τα βακτήρια που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα προέρχονται από ανακαλλιέργεια αποικιών που υπάρχουν αποθηκευμένα στο εργαστήριο. Στόχος δηλαδή του Δεύτερου Σταδίου είναι η παρακολούθηση των βακτηρίων σε νερό έρματος, με εστίαση στην βακτηριακή εξουδετέρωση κατά τη διάρκεια της απολύμανσης καθώς και την εκ νέου ανάπτυξη μετά το πέρας των πέντε ημερών. Στο τέλος κάθε σειράς πειραμάτων, λήφθηκαν μικρές ποσότητες δειγμάτων που εν συνεχεία αναλύθηκαν στον ιοντικό χρωματογράφο ώστε να δούμε εκτενέστερα την επίδραση του όζοντος στον σχηματισμό βρωμικών και χλωρικών ιόντων.

Προετοιμασία βακτηριακής συγκέντρωσης

Αρχικά έγινε ο εμπλουτισμός του υδατικού διαλύματος με βακτήρια. Τα διαλύματα βακτηρίων δημιουργήθηκαν κάτω από αποστειρωμένες συνθήκες και σε διαφορετικές κάθε φορά συγκεντρώσεις με αρχική περίπου 10^8 μικροοργανισμών/mL εντός σωλήνα ταχείας ανάδευσης Falcon. Τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν στην συντήρηση (4°C) έως ότου ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία.

Ανάλυση πειραματικής διαδικασίας

Το παρακάτω διάγραμμα ροής **Εικόνα 8** αποτυπώνει τα βήματα που ακολουθήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία, ενώ εν συνεχεία πραγματοποιείται ανάλυση καθενός απ' αυτά.



Εικόνα 7: Πειραματική διαδικασία μέσω διαγράμματος ροής

Αρχικά, μέσω ενός ροόμετρου αέρα παρέχεται στην συσκευή οζονισμού αέριο οξυγόνο καθαρότητας 99,99%. Έπειτα, το παραγόμενο όζον διοχετεύεται στην αντλία παραγωγής Νανοφουσαλίδων, η οποία βρίσκεται μέσα σε μια δεξαμενή νερού συνολικής χωρητικότητας 500 λίτρων. Η συγκεκριμένη συσκευή παραγωγής Νανοφουσαλίδων έχει την δυνατότητα παραγωγής 222 εκατομμυρίων νανοφουσαλίδων ανά 1 mL νερού. Αφού επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση όζοντος για τα πειράματα απολύμανσης, έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία του οζονισμού. Ωστόσο, κατά την διεργασία της οζόνωσης κι όταν το νερό στην δεξαμενή υπερκορεστεί από όζον, τότε πραγματοποιείται εκτροπή του επιφανειακού εκλυόμενου όζοντος με σκοπό να παγιδευτεί ελεγχόμενα σε φιάσκες που περιέχουν 2% ιωδιούχο κάλιο (KI) για την αποφυγή διαρροών. Εν συνεχεία, συλλέγεται δείγματα οζονισμένου νερού μέσα σε φιάσκα Erlenmeyer για την ανάμειξη του με τα διαλύματα θαλασσινού νερού σε διαφορετικές κάθε φορά συγκεντρώσεις, ενώ την ίδια στιγμή γίνεται και η προσθήκη του βακτηριακού διαλύματος συγκεκριμένης συγκέντρωσης. Κατόπιν, μελετάται η απόδοση της απολυμαντικής διαδικασίας. Επιπλέον, δείγμα από το οζονισμένο νερό συλλέγεται

για περαιτέρω ανάλυση στην συσκευή κατανομής νανοσωματιδίων απ' όπου θα αντλήσουμε τελικώς τα δεδομένα για το πλήθος και το μέγεθος των νανοφουσαλίδων.

Αναλυτικά η βασική πειραματική διαδικασία και για τα δύο στάδια περιελάμβανε:

- i. Προετοιμασία φιαλιδίων των 10mL με Indigo και Malonic Acid στις απαραίτητες ποσότητες.
- ii. Δημιουργία διαλύματος θαλασσινού και νερού βρύσης σε ογκομετρικό κύλινδρο.
- iii. Παραγωγή οζονισμένου νερού με νανοφουσαλίδες.
- iv. Έναρξη πειράματος.
- v. Θερμομέτρηση οζονισμένου νερού.
- vi. Λήψη δείγματος πριν την προσθήκη του διαλύματος θαλασσινού νερού και βακτηρίων (2^ο στάδιο) στο οζονισμένο.
 - i. Προσθήκη διαλύματος θαλασσινού νερού στο οζονισμένο και εισαγωγή πολύμετρου ORPμε ένδειξη θερμοκρασίας.
- vii. Ταυτόχρονη έναρξη χρονομέτρησης.
- viii. Λήψη δείγματος στα 1, 5 και 10 για το 1^ο και το 2^ο στάδιο πειραμάτων.
- ix. Τέλος πειραματικής διαδικασίας και θερμομέτρηση τελικού διαλύματος.
- x. Ανάλυση δειγμάτων στο φασματοφωτόμετρο για καταγραφή της υπολειμματικής υδατικής συγκέντρωσης όζοντος.
- xi. Δημιουργία πρότυπων καμπυλών συγκέντρωσης-χρόνου για τις διαφορετικές αλατότητες και βακτηριακές συγκεντρώσεις.
- xii. Εξαγωγή συμπερασμάτων

Αναλυτικότερα κομμάτι των βακτηρίων περιελάμβανε:

- i. Δημιουργία διαλύματος βακτηρίων με αραιώση του αρχικού δείγματος σε αποστειρωμένους σωλήνες ταχείας ανάδευσης Falcon.
- ii. Μέτρηση και καταγραφή του διαλύματος μέσω φασματοσκοπίας. (Η απαιτούμενη απορρόφηση πρέπει να είναι περίπου 0.1 (McFarland standard) η οποία αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα περίπου 10^8 μικροοργανισμούς).
- iii. Εναπόθεση δείγματος από το απολυμασμένο διάλυμα (θαλασσινού νερού + βακτηριακό διάλυμα) σε τρυβλία επώασης εμπλουτισμένα με θρεπτικό άγαρ.
- iv. Αποθήκευση των τρυβλίων σε ειδικό θάλαμο επώασης μικροοργανισμών (επωαστήρας) για 24 ώρες στους 37°C.
- v. Μέτρηση των αποικιών CFU μετά από 24 ώρες.
- vi. Φύλαξη τελικού διαλύματος στις φλάσκες με καλυμμένο στόμιο για 5 ημέρες.

Κεφάλαιο 3: Πειραματική διαδικασία

- vii. Εναπόθεση του 5 days storage σε τρυβλία επώασης.
- viii. Αποθήκευση των τρυβλίων στον επωαστήρα για 24 ώρες στους 37°C.
- ix. Μέτρηση των αποικιών CFU μετά από 24 ώρες.
- x. Εξαγωγή συμπερασμάτων.

*Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι ένα διάλυμα μπορεί να χαρακτηριστεί ιδανικό όταν η απορρόφησή του στο φασματοφωτόμετρο λαμβάνει τιμές OD μεταξύ 0.150-0.2 σε κλίμακα McFarland. Τα πρότυπα McFarland χρησιμοποιούνται για την οπτική προσέγγιση της συγκέντρωσης των κυττάρων σε ένα ελαιώρημα. Η κλίμακα McFarland αντιπροσωπεύει ειδικές συγκεντρώσεις CFU / mL και έχει σχεδιαστεί για την εκτίμηση των συγκεντρώσεων των αρνητικών βακτηρίων Gram όπως το *E. coli* (ScottSutton, 2006).

*Η μέτρηση κάθε διαλύματος πραγματοποιήθηκε τρεις φορές ώστε να εξασφαλιστεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

1^ο Στάδιο

Για κάθε πείραμα, η προσθήκη του διαλύματος στο οζονισμένο νερό γινόταν άμεσα και κάθε πείραμα είχε διάρκεια 10 λεπτών (0, 1, 5, 10).

Οι παράμετροι ποιότητας του νερού μετρήθηκαν με τυπικές μεθόδους, κάποιες παράμετροι ήταν η θερμοκρασία (°C) πριν και μετά τον οζονισμό, η αλατότητα καθώς και ο αρχικό-τελικός όγκος διαλύματος. Επιπλέον, μετρήθηκε η υπολειμματική υδατική συγκέντρωση όζοντος με την μέθοδο Indigo όπου αναλύθηκε αμέσως με φασματοφωτόμετρο, με σκοπό να υπολογιστεί η υπολειμματική συγκέντρωση των υπολειμματικών οξειδωτικών.

2^ο Στάδιο

Μετά την μελέτη της επίδρασης της αλατότητας και της συγκέντρωσης του όζοντος στο θαλασσινό νερό ακολούθησε η προσθήκη του βακτηρίου, ακριβώς με την ίδια μεθοδολογία. Τα βακτηριακά διαλύματα προστέθηκαν ταυτόχρονα με το διάλυμα θαλασσινού νερού στο δοχείο με το οζονισμένο και κάθε πείραμα είχε διάρκεια 10 λεπτών (0, 1, 5, 10), ενώ κατά την προσθήκη του διαλύματος των βακτηρίων γινόταν ελαφριά ανάδευση. Μελετήθηκε η διεργασία της απολύμανσης, ενώ αργότερα έγινε εκτίμηση του βακτηριακού φορτίου μέσω της καταμέτρησης των βακτηρίων που αναπτύχθηκαν στα τρυβλία με το άγαρ, αφότου είχαν πραγματοποιηθεί οι απαραίτητες διαδοχικές αραιώσεις.

Οι παράμετροι ποιότητας του νερού που μετρήθηκαν σε αυτό το στάδιο ήταν η θερμοκρασία (°C) πριν και μετά τον οζονισμό, η αλατότητα, το ORP καθώς και ο αρχικός-τελικός όγκος διαλύματος. Επίσης, μετρήθηκε και σε αυτή την φάση η υπολειμματική συγκέντρωση των υπολειμματικών οξειδωτικών με την μέθοδο

Indigo. Οι μετρήσεις ORP έγιναν με την χρήση πολύμετρου, αρκετά προσεκτικά και σε όσο πιο σταθερές συνθήκες γινόταν. Επιπλέον, λήφθηκαν μικρές ποσότητες δειγμάτων κατά την πειραματική διαδικασία που εν συνεχεία αναλύθηκαν στον ιοντικό χρωματογράφο.

3.2 Υλικά, μέθοδοι και εξοπλισμός

Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε θαλασσινό νερό, το οποίο ελήφθη από την παραθαλάσσια περιοχή του Άγιου Ονούφριου, που βρίσκεται 8 χιλιόμετρα βόρεια των Χανίων και κοντά στα Κουνουπιδιανά.

3.2.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης όζοντος στο νερό

3.2.1.1 Μέθοδος Indigo

Η μέθοδος Indigo είναι χρωματομετρική, στοιχειομετρική, εξαιρετικά απλή και γρήγορη στην εφαρμογή της. Συνιστάται για κινητικές μετρήσεις, για μελέτες διεργασιών οξειδωσης και για μεθόδους οπτικού πεδίου (ABS, 2020). Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο γεγονός ότι το όζον, σε ένα όξινο διάλυμα, αποχρωματίζει το αντιδραστήριο Indigo. Η μείωση στην απορρόφηση είναι γραμμική με την αύξηση της συγκέντρωσης. Επιπρόσθετα είναι σημαντικό να αναφερθεί πως το υπεροξείδιο του υδρογόνου καθώς και τα οργανικά υπεροξείδια αποχρωματίζουν το αντιδραστήριο Indigo πολύ αργά. Όμως στην περίπτωση που το όζον μετρηθεί σε λιγότερο από έξι ώρες, αφότου προστεθεί το αντιδραστήριο, δεν λαμβάνει χώρα στην διαδικασία αποχρωματισμού. Ανάλογα την ποσότητα του όζοντος που απαιτεί ποσοτικοποίηση, γίνεται και η επιλογή του Indigo I ή II, αφού για συγκεντρώσεις έως και 0.3 mg O₃/L προτείνεται η επιλογή του Indigo I, ενώ για μεγαλύτερες το Indigo II. Το οπτικό όριο ανίχνευσης της φασματοφωτομετρικής διαδικασίας με τη χρήση φωτόμετρου υψηλής ποιότητας αγγίζουν τα 0.2 μg O₃/L, ενώ στην δική μας περίπτωση είναι τα 10 μg O₃/L. Όταν η συγκέντρωση ξεπεράσει τα 10 μg O₃/L, ο αποχρωματισμός του αντιδραστηρίου Indigo I ή II είναι πλέον εμφανής (Bader & Hoigne, 1982).

- **Αντιδραστήριο Indigo**

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του όζοντος χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο Indigo ή αλλιώς Indigo τρισουλφονικό κάλιο (600 nm, pH κάτω από 4) με χημικό τύπο C₁₆H₇N₂O₁₁S₃K₃, όπου μέσω του αποχρωματισμού του επιτυγχάνεται η ποσοτικοποίηση όζοντος στην υγρή φάση. Χαρακτηριστικό είναι το μπλε-ιώδες χρώμα που διαθέτει καθώς επίσης και η ευαισθησία του στο φως, γεγονός που απαιτούσε φύλαξη σε σκουρόχρωμες φιάλες και αποθήκευση σε σκοτεινό μέρος. Η

παρασκευή του διακρίνεται σε δύο στάδια, αρχικά την δημιουργία του Stockδιαλύματος Indigo κι εν συνεχεία το Indigo I&II.

- **Stock διάλυμα Indigo**

Σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL προστίθενται 250 mL απιονισμένου νερού και 0.5mL πυκνού φωσφορικού οξέος. Στην συνέχεια προστίθενται 385mg κρυσταλλικού Indigo Τρισουλφονικό Κάλιο ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται ήπια ανάδευση. Έπειτα συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό ως τη χαραγή της ογκομετρικής φιάλης. Το διάλυμα αποθηκεύεται και διατηρείται σε κλειστό και σκιερό μέρος έως και 4 μήνες.

- **Αντιδραστήριο Indigo I**

Λαμβάνουμε από το Stock διάλυμα 20 mL και τα μεταφέρουμε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, έπειτα ζυγίζονται και προστίθενται σε αυτό 10 g διένυδρου φωσφορικού νατρίου (sodium dihydrogen phosphate $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) καθώς και 7 mL πυκνού φωσφορικού οξέος, αναδεύοντας ήπια. Τέλος συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό ως την χαραγή.

- **Αντιδραστήριο Indigo II**

Λαμβάνουμε από το Stock διάλυμα 100 mL και τα μεταφέρουμε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, έπειτα ζυγίζονται και προστίθενται σε αυτό 13 g διένυδρου φωσφορικού νατρίου (sodium dihydrogen phosphate $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) και αναδεύονται ήπια. Τέλος συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό ως την χαραγή (Bader&Hoigne, 1982).

Η μέτρηση της διαφοράς απορρόφησης δύο δειγμάτων, του αρχικού δείγματος αναφοράς και του μετρούμενου, μέσω του φασματοφωτόμετρου και με την χρήση της εξίσωσης Bader Hoigne, μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του όζοντος στο δείγμα:

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

Όπου:

O₃: 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]

- **Μαλονικό Οξύ (Malonic Acid Reagent)**

Το Μαλονικό Οξύ είναι ένα κοινό χημικό που χρησιμοποιείται μόνο για τον προσδιορισμό του όζοντος παρουσία χλωρίου. Στο συγκεκριμένο πείραμα προστέθηκε στο διάλυμα για να δεσμεύσει τα υπολειμματικά χλωριόντα που περιέχονται στο νερό βρύσης που χρησιμοποιείται στα δείγματα, έτσι ώστε να μην επηρεαστούν οι μετρήσεις. Η προτεινόμενη αναλογία είναι 5 g Μαλονικού οξέος ανά 100 mL απιονισμένου νερού (Bader&Hoigne, 1982).

- **Θειοθειικό Νάτριο (Sodium Thiosulfate)**

Το Θειοθειικό Νάτριο ($S_2O_3^{2-}$), είναι μια λευκή κρυσταλλική σκόνη με μία αδύναμη θειώδη οσμή. Χρησιμοποιείται κατά την δειγματοληψία του απλού και καταλυτικού οζονισμού και δρα σαν διασταλτικό με σκοπό να καταστρέψει 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. Επομένως, η χρήση του έχει σαν αποτέλεσμα τον τερματισμό της αντίδρασης κατά την έξοδο των δειγμάτων από τις στήλες.

Η χρήση των δύο παραπάνω διαλυμάτων έλαβε το παρόν για την διόρθωση τυχόν αποκλίσεων στις φασματοσκοπικές μετρήσεις που ενδέχεται να προκληθούν λόγω της ύπαρξης υπολειπόμενου χλωρίου στο νερό βρύσης καθώς και της περίσσειας όζοντος μετά τις αντιδράσεις απολύμανσης που πραγματοποιήθηκαν.

- **Φασματοσκοπία UV-Visible**

Η φασματοσκοπία ασχολείται με τον προσδιορισμό της συχνότητας ή του μήκους κύματος της απορροφούμενης ή εκπεμπόμενης ακτινοβολίας καθώς και με τον καθορισμό των σχέσεων και των νόμων που διέπουν τις μεταβολές αυτές. Η φασματοφωτομετρία είναι ένα τμήμα της φασματοσκοπίας, που μελετά τις ποσοτικές σχέσεις που διέπουν την ένταση της απορροφούμενης (ή εκπεμπόμενης) ακτινοβολίας και τους νόμους της απορρόφησης του φωτός. Η μέτρηση της απορρόφησης του φωτός και η καταγραφή ενός φάσματος απορρόφησης, στην περιοχή ορατού - υπεριώδους (UV – Vis), γίνεται με ειδικά όργανα, τα φασματοφωτόμετρα. Στην πράξη το φως που χρησιμοποιείται στο φασματοφωτόμετρο επιλέγεται να είναι συγκεκριμένου μήκους κύματος λ, ώστε να έχουμε την μέγιστη δυνατή απορρόφηση. Αρχή της φασματοφωτομετρίας αποτελεί ο νόμος των Lambert&Beer, που αφορά τις μονοχρωματικές ακτινοβολίες και αναφέρει πως:

Κεφάλαιο 3: Πειραματική διαδικασία

Η απορρόφηση (A) για σταθερό πάχος στοιβάδας (d) και ορισμένο μήκος κύματος φωτός είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύματος (C) της ουσίας που απορροφά.

Συνεπώς: $A = -\log T = -\log(I/I_0) = \epsilon dC$

Όπου:

C: την συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα

I: την ισχύ της εξερχόμενης ακτινοβολίας

I₀: την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

ϵ : την μοριακή απορροφητικότητα και

d: το πάχος της κυψελίδας (ΤΕΙ Λάρισας, 2017).

Όλα τα είδη φασματοφωτόμετρων 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 9** παρουσιάζεται ο τύπος φασματοφωτόμετρου που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 8: Φασματοφωτόμετρο UV-Visible (Shimadzu, 2009)

-Γυάλινη Κυβέτα Δειγματοληψίας

Όταν το φάσμα των δειγμάτων που μελετάμε αναφέρονται σε ορατό μήκος κύματος (600 nm), τότε γίνεται χρήση γυάλινης κυβέτας. Η μεθοδολογία που ακολουθείται περιλαμβάνει την αρχική ρύθμιση (μηδενισμό) στο φασματοφωτόμετρο με προσθήκη απιονισμένου νερού στην κυβέτα ώστε να χρησιμοποιηθεί ως σημείο αναφοράς, ενώ μετράται και η απορρόφηση του τυφλού διαλύματος για χρήση ως δείκτης αναφοράς στους υπολογισμούς. Το τυφλό θα πρέπει να είναι πυκνό ή

αραιό, ανάλογα με την συγκέντρωση του όζοντος, διότι η συγκέντρωση του όζοντος που μετράται είναι ανάλογη της ποσότητας του αντιδραστηρίου Indigo II. Εφόσον η συγκέντρωση τείνει να αυξάνεται, αυξάνεται και ο όγκος του αντιδραστηρίου. Αυτό συμβαίνει διότι το όζον αποχρωματίζει το αντιδραστήριο και μετά υπάρχει σφάλμα στη μέτρηση μιας και υπάρχει περίσσεια όζοντος.

3.2.2 Μονάδα Οζονισμού

Τα βασικά μέρη της μονάδας είναι:

- **Η γεννήτρια οξυγόνου**, που μετατρέπει τον ατμοσφαιρικό αέρα σε καθαρό οξυγόνο(καθαρότητας 99,99%) και αποτελείται από ένα ροόμετρο.
- **Η γεννήτρια όζοντος**, που μετατρέπει το μοριακό οξυγόνο σε όζον. Περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο από το οποίο δημιουργούνται ηλεκτρικές εκκενώσεις, προσδίδοντας την απαραίτητη ενέργεια ώστε να πραγματοποιηθεί η χημική αντίδραση μετατροπής οξυγόνου-όζοντος.

3.2.3 Εκτίμηση Κατανομής Νανοςωματιδίων

Για την εκτίμηση της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων έγινε χρήση της συσκευής SALD-7500 Nanotης Shimadzu, το οποίο απεικονίζεται στην **Εικόνα 10** παρακάτω. Ο αναλυτής παρέχει την δυνατότητα μέτρησης υψηλής ακρίβειας μικρο και νάνο σωματιδίων σε χαμηλές συγκεντρώσεις καθώς επίσης μπορεί να μετρήσει δείγματα σε συγκεντρώσεις μικρότερες κι από 0.01 ppm.

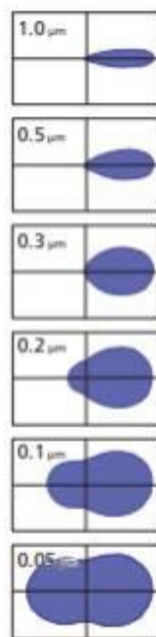


Εικόνα 9: Συσκευή ανίχνευσης και καταγραφής νανοςωματιδίων(Shimadzu, 2015)

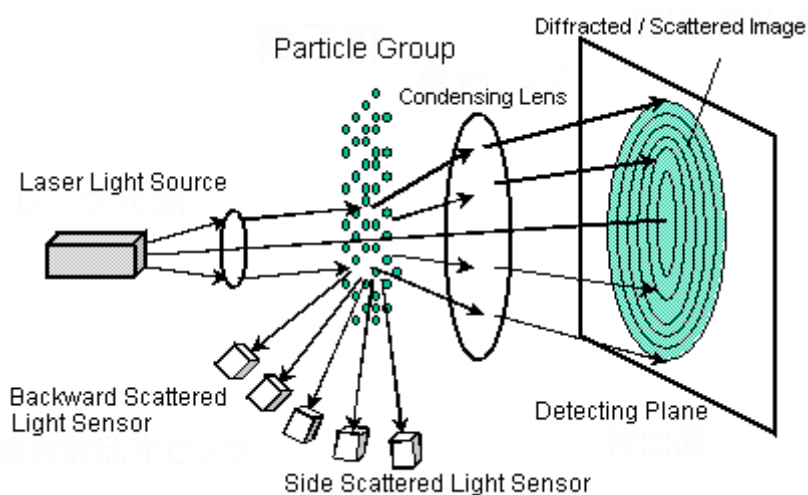
Η λειτουργία της συσκευής βασίζεται στην σκέδαση του φωτός που εκπέμπεται από τα σωματίδια τα οποία ακτινοβολούνται με λέιζερ και η έντασή του ποικίλει ανάλογα την γωνία σκεδάσεως. Η ένταση αυτή περιγράφει ένα χωρικό μοτίβο κατανομής, όπου όσο μικρότερη η διάμετρος των σωματιδίων τόσο εκτείνεται προς τα έξω το μοτίβο του σκεδασμένου φωτός. Επομένως, το μοτίβο κατανομής της

φωτεινής έντασης του φωτός ανιχνεύει και επαληθεύει τη διάμετρο των σωματιδίων. Τα δεδομένα που συλλέγονται, επεξεργάζονται και αναλύονται μέσω του λογισμικού της συσκευής οδηγούν τελικώς στα αποτελέσματα καταγραφής των νανοσωματιδίων.

Η **Εικόνα 11** παρουσιάζει τον τρόπο κατανομής του φωτός συγκριτικά με την διάμετρο των νανοσωματιδίων. Ενώ στην **Εικόνα 12** περιγράφεται ο τρόπος σκέδασης των ακτινών του φωτός όταν αυτές συγκρούονται με τα νανοσωματίδια απ' όπου πηγάζουν τελικά τα δεδομένα για τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων.



Εικόνα 10: Κατανομή του φωτός συγκριτικά με την διάμετρο των σωματιδίων



Εικόνα 11: Βασικό οπτικό σύστημα περίθλασης/σκέδασης λέιζερ ενός αναλυτή μεγέθους σωματιδίων (Shimadzu, 2021)

3.2.4 Μέτρηση Οξειδωτικών-ORP (Oxidation Reduction Potential)

Η οξειδωτική ικανότητα ενός διαλύματος (γνωστή σαν ORP) είναι η τάση μιας χημικής οντότητας να προσελκύει ηλεκτρόνια από μια άλλη χημική οντότητα. Η ουσία που προσελκύει τα ηλεκτρόνια ανάγεται (αναγωγή), ενώ η ουσία που αποβάλλει ηλεκτρόνια οξειδώνεται (οξείδωση). Επομένως, η δυνατότητα μιας ουσίας να οξειδώνει το περιβάλλον της, υποδηλώνει την απολυμαντική ικανότητα που έχουν κάποιες ουσίες (π.χ. το χλώριο). Οι ουσίες αυτές είναι έντονα οξειδωτικές και «κλέβουν» ηλεκτρόνια από την κυτταρική μεμβράνη των παθογόνων μικροοργανισμών με αποτέλεσμα να αδυνατίζει η μεμβράνη, οδηγώντας σε καταστροφή του μικροοργανισμού. Η οξείδωση/αναγωγή μετράται με την τιμή ORP του διαλύματος, σε μονάδες mV και όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του ORP, τόσο μεγαλύτερη οξειδωτική ικανότητα έχει το διάλυμα. Το γεγονός αυτό οδήγησε σε έναν σύγχρονο τρόπο διαχείρισης των διαλυμάτων απολύμανσης, όπου με την χρήση ενός μετρητή ORP και βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα μετράται η τιμή του (Χαριτωνίδης, 2015).

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα είναι κατασκευασμένη από την HACH και αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο που μέσω της διαφοράς δυναμικού (τάση) μετράται η ικανότητα μείωσης της οξείδωσης. Σκοπός λοιπόν ήταν η ποσοτικοποίηση της οξειδωτικής ικανότητας των οξειδωτικών που υπάρχουν στο διάλυμα σε σχέση με τον χρόνο.

3.2.5 Ιοντικός Χρωματογράφος

Η ιοντική χρωματογραφία (Ion Chromatography, IC) είναι μια από τις νεώτερες και δυναμικότερες αναλυτικές τεχνικές για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση μείγματος ανόργανων και οργανικών ιόντων, που προήλθε από τον επιτυχή συνδυασμό της ιονανταλλαγής με την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης και την αγωγιμομετρία. Αποτελεί τεχνική επιλογή και έχει καθιερωθεί ως επίσημη μέθοδος για περιβαλλοντική ανάλυση.

Ένα σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας αποτελείται από 7 κυρίως τμήματα:

1. Την κινητή φάση
2. Την αντλία
3. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος
4. Την αναλυτική στήλη
5. Το σύστημα καταστολής σήματος υποβάθρου (μόνο για την χρωματογραφία ιονανταλλαγής)
6. Τον ανιχνευτή
7. Το καταγραφικό.

Κεφάλαιο 3: Πειραματική διαδικασία

Η χρήση του συγκεκριμένου χρωματογράφου στο πείραμά μας έγινε για να μελετήσουμε τις κορυφές των ιόντων που περιέχονται στα δείγματα, αρχικά στο θαλασσινό νερό και εν συνεχεία στο οζονισμένο. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην υγρή χρωματογραφία είναι σημαντικό όλα τα δείγματα να είναι φιλτραρισμένα , διαφορετικά πιθανές ακαθαρσίες θα περάσουν στην στήλη και θα της προκαλέσουν φθορά. Το φιλτράρισμα γίνεται με φίλτρο σωματιδίων 0.45 μm , το οποίο κατακρατά όλα τα σωματίδια που είναι μεγαλύτερα από 0.45 μm (Κουβαράκης, 2020).

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα

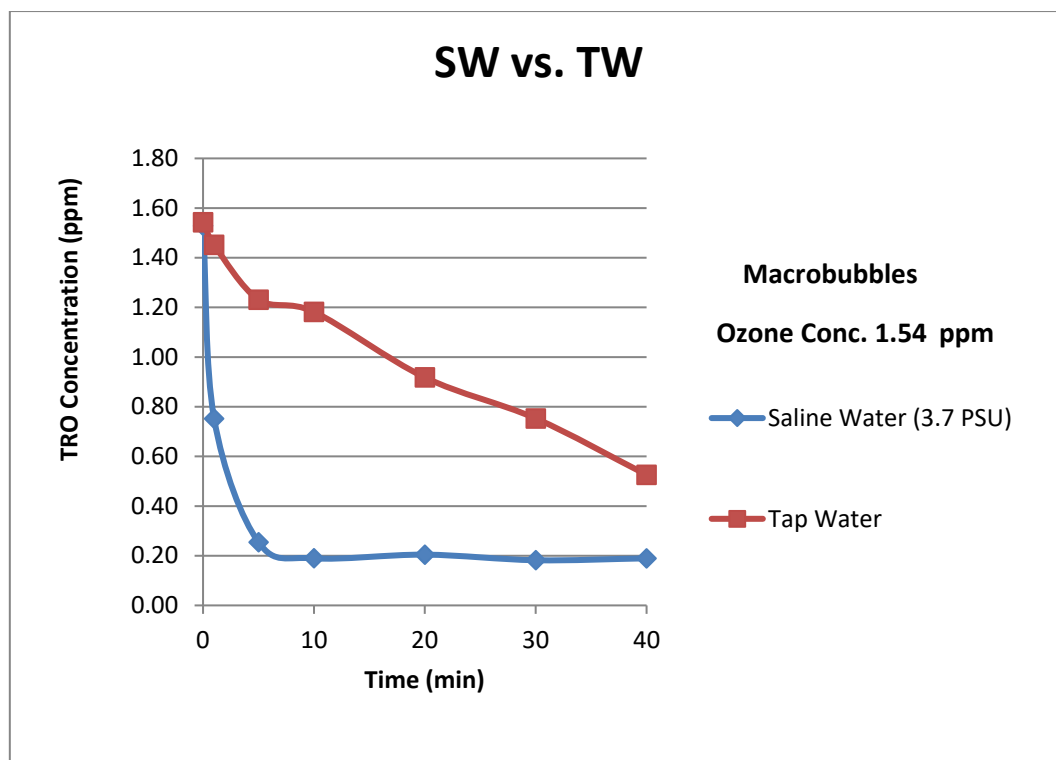
Το Κεφάλαιο των αποτελεσμάτων χωρίζεται σε δύο Πειραματικές Φάσεις. Στην Πρώτη Πειραματική Φάση μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος και της αλατότητας σε σχέση με τον χρόνο και πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις θαλασσινού νερού και νερού βρύσης, στα οποία εφαρμόστηκε η μέθοδος της οζόνωσης με Μάκρο και Νανοφυσαλίδες. Στη Δεύτερη Πειραματική Φάση μελετήθηκε η εξουδετέρωση του βακτηρίου *E.coli* σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αλατότητας και όζοντος, με χρήση αλλά και όχι νανοφυσαλίδων.

4.1 Χωρίς την προσθήκη βακτηρίων

4.1.1 Χρήση Macro bubbles

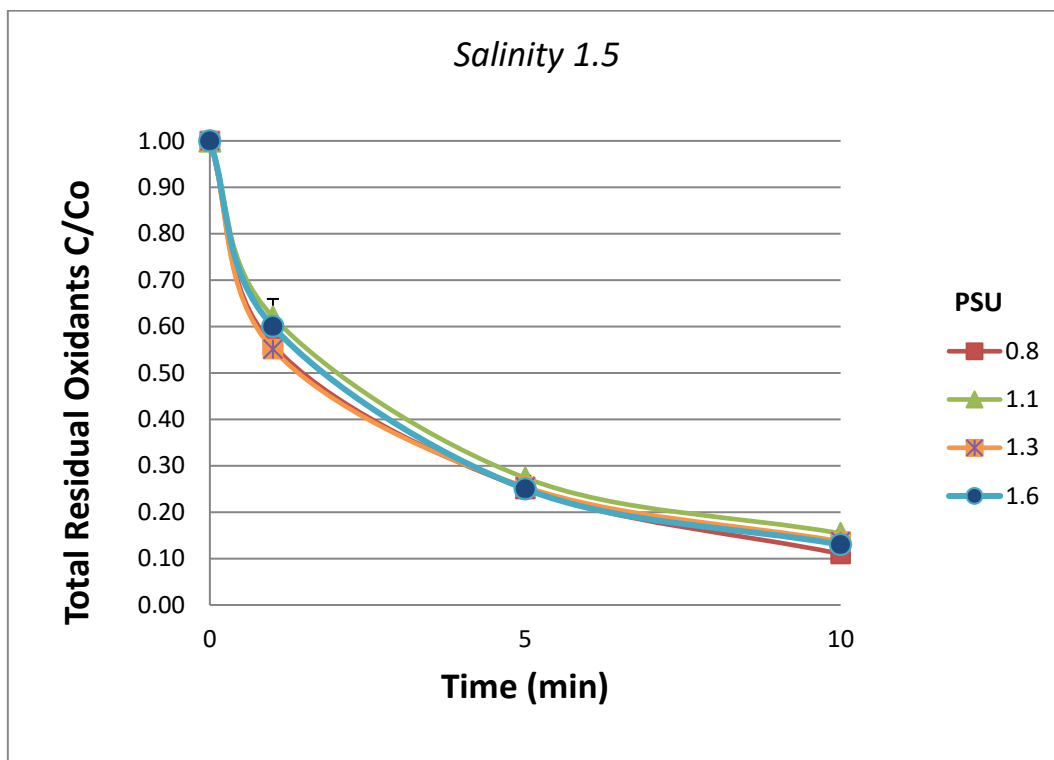
4.1.1.1 Επίδραση της αλατότητας στην συγκέντρωση του όζοντος

Στην υποενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν με σκοπό να καταγραφεί η επίδραση της αλατότητας στην αυτοδιάσπαση του όζοντος στα διαλύματα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετικές αραιώσεις θαλασσινού νερού, καθώς επίσης σε κάθε επιμέρους αλατότητα εφαρμόστηκαν διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις όζοντος με στόχο να βρεθεί η τάση μείωσης για την κάθε συγκέντρωση. Η αλατότητα μετριέται σε μονάδες PSU (Practical Salinity Unit), όπου αντιστοιχούν σε 1 ppt ή 1 g/L.



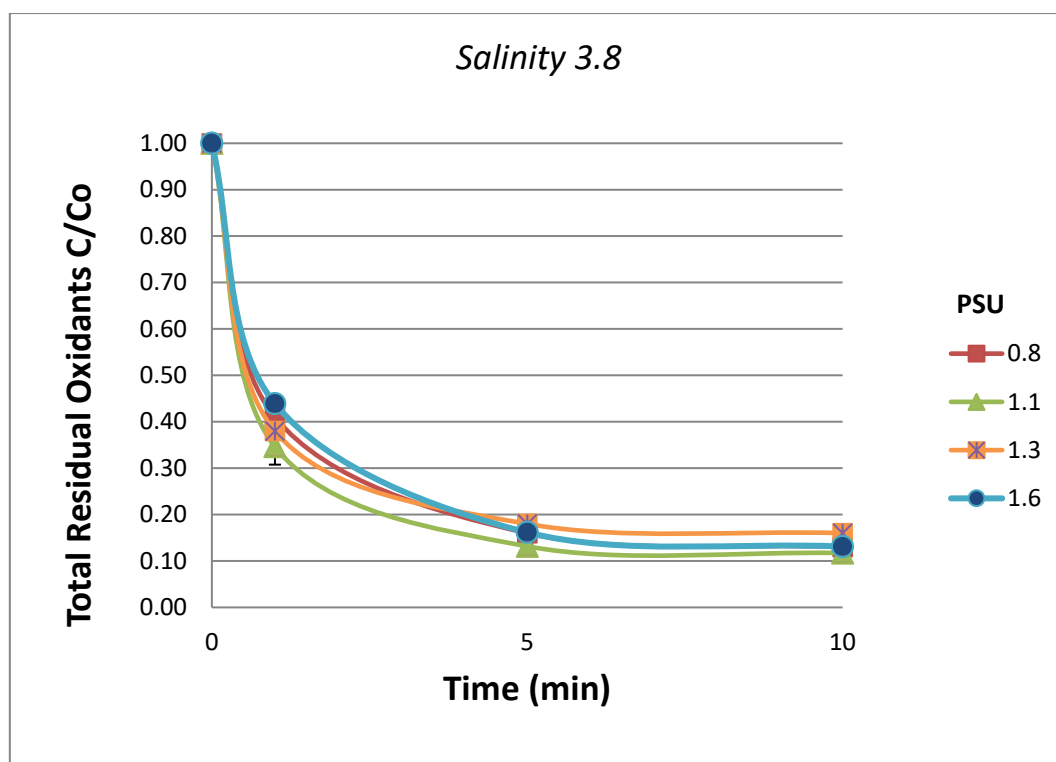
Διάγραμμα 1: Συγκέντρωση συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών σε θαλασσινό νερό και υπολειμματικής συγκέντρωσης όζοντος σε νερό βρύσης

Πρωτίστως όμως, απαραίτητη ήταν η σύγκριση της αυτοδιάσπασης του όζοντος μεταξύ θαλασσινού νερού (Seawater - SW) και νερού βρύσης (Tap Water - TW). Όπως δείχνει το **Διάγραμμα 1** στα πρώτα πέντε λεπτά η κατανάλωση του όζοντος στο θαλασσινό νερό είναι σχεδόν πλήρης, ενώ στο νερό βρύσης η μείωση εξακολουθεί να υφίσταται ακόμα και στο τεσσαρακοστό λεπτό. Η ταχεία αυτή αντίδραση οφείλεται στα βρωμικά και χλωρικά ιόντα που εμπεριέχονται στο θαλασσινό νερό τα οποία αντιδρούν με το όζον. Επιλέχθηκε λοιπόν η χρονική διάρκεια των πειραμάτων να είναι τα πρώτα δέκα λεπτά εφόσον είναι και το διάστημα όπου το όζον αντιδρά πλήρως, ενώ συνάμα είναι ιδανικός για να μπορέσει να γίνει η σύγκριση της υπολειμματικής συγκέντρωσης όζοντος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις όζοντος και αλατότητας.



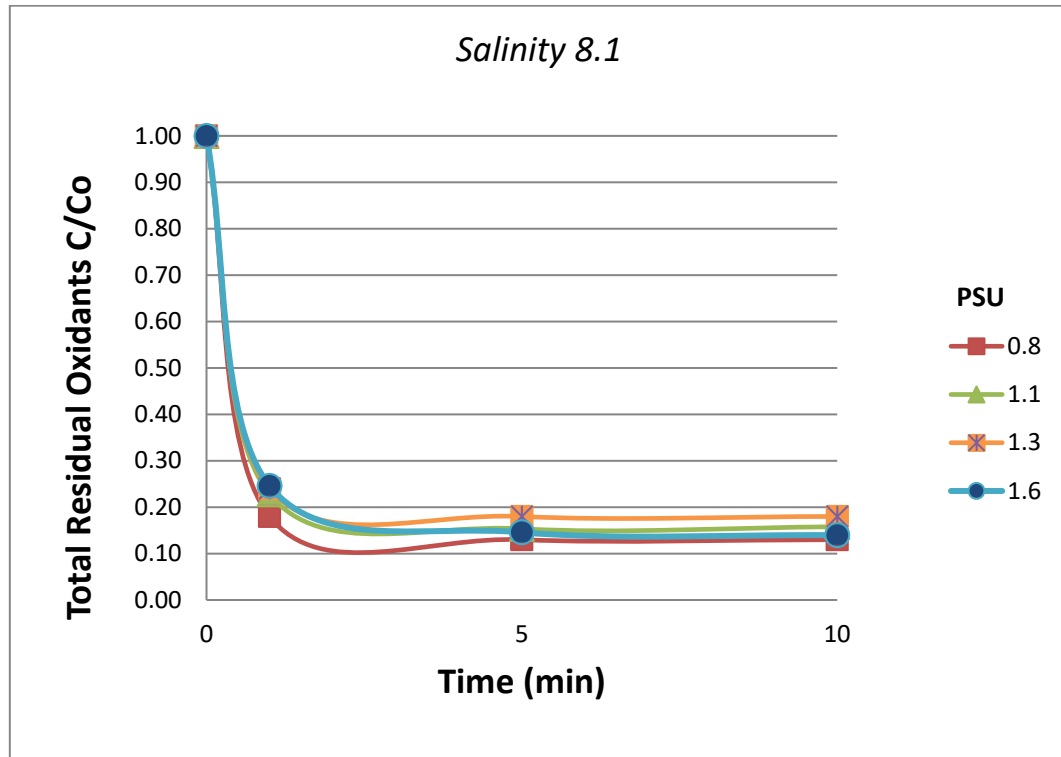
Διάγραμμα 2: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών σε αλατότητα 1.5 PSU

Το παραπάνω **Διάγραμμα 2** παρουσιάζει τα αποτελέσματα της συνθήκης με την χαμηλότερη αλατότητα που μετρήθηκε, η οποία προέκυψε πραγματοποιώντας την μεγαλύτερη αραιώση στην ακολουθία των πειραμάτων. Παρατηρείται ότι η υπολειμματική συγκέντρωση των συνολικών οξειδωτικών κατά των οζονισμό αλατότητας 1.5 PSU ακολουθεί την ίδια πορεία μείωσης σε όλες τις εφαρμοσμένες συγκεντρώσεις όζοντος. Η κατανάλωση όζοντος σε αυτήν την συγκέντρωση θαλασσινού νερού γίνεται πιο σταδιακά και χρειάζονται σχεδόν 10 λεπτά έως ότου σχεδόν φτάσουμε στην πλήρη κατανάλωσή του. Η πορεία αυτή είναι πλήρως λογική εφόσον τα επίπεδα αλάτων κυμαίνονται σε χαμηλό επίπεδο έχοντας έτσι και το μικρότερο αντίκτυπο σε σχέση με αυτά που ακολουθούν.



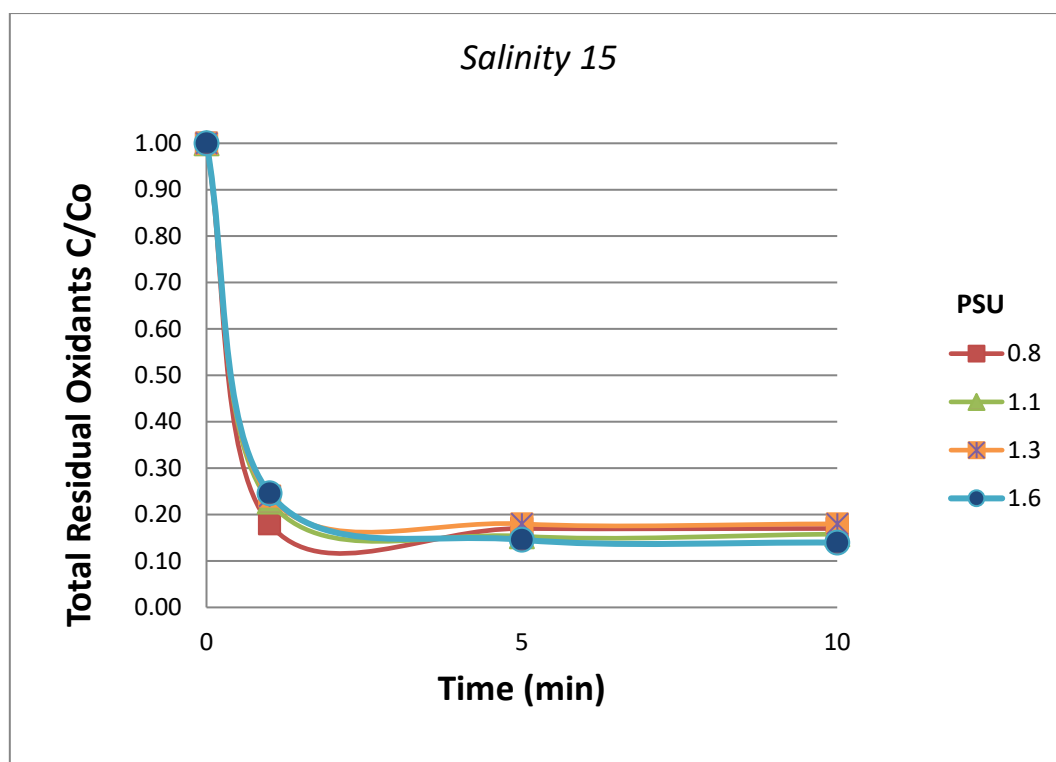
Διάγραμμα 3: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών σε αλατότητα 3.8 PSU

Το συγκεκριμένο **Διάγραμμα 3** αποτυπώνει τα αποτελέσματα έχοντας αυξήσει την αλατότητα λίγο παραπάνω από το διπλάσιο, με τις διαφοροποιήσεις να είναι ευδιάκριτες όχι όμως έντονες. Ο ρυθμός μείωσης του όζοντος είναι μεγαλύτερος αλλά συνάμα σταδιακός φτάνοντας στην τελική υπολειμματική του συγκέντρωση, σε μηδενικά σχεδόν επίπεδα, στο χρονικό διάστημα των 5 λεπτών. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαφοροποίηση όσον αφορά την υπολειμματική συγκέντρωση των συνολικών οξειδωτικών στις τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις όζοντος είναι μηδαμινή.



Διάγραμμα 4: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών σε αλατότητα 8.1 PSU

Ιδιαίτερα έντονος παρατηρείται ο ρυθμός κατανάλωσης του όζοντος στο **Διάγραμμα 4** έχοντας πλέον αυξήσει σημαντικά την περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε άλατα, γεγονός που οδήγησε σε απότομη μείωση, πλησιάζοντας τα μηδενικά επίπεδα, από το πρώτο κιόλας λεπτό. Αντιστοίχως δεν υπάρχει κάποια διαφορά ανάμεσα στις συγκεντρώσεις όζοντος.



Διάγραμμα 5: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών σε αλατότητα 15 PSU

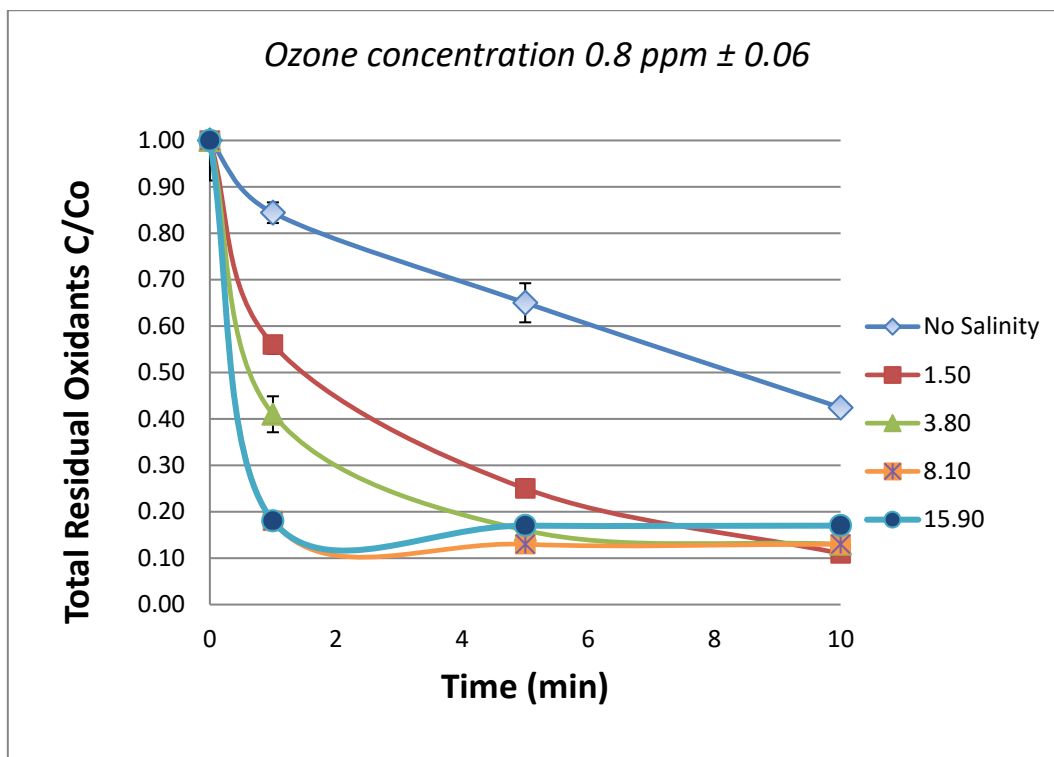
Για την μέγιστη εφαρμογή αλάτων που πραγματοποιήθηκε στην συγκεκριμένη ακολουθία πειραμάτων, προέκυψε το παραπάνω **Διάγραμμα 5**. Ομοίως και σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκε ραγδαία μείωση του όζοντος, με την τελική υπολειμματική του συγκέντρωση να αγγίζει σχεδόν τα μηδενικά επίπεδα από το πρώτο λεπτό.

Εν κατακλείδι, μελετώντας τα παραπάνω διαγράμματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η αρχική συγκέντρωση όζοντος σε κάθε μια αλατότητα δεν έχει κάποια επίδραση στην κατανάλωση του. Αντίθετα όσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα αλάτων υπάρχουν σε ένα διάλυμα, τόσο πιο ταχεία είναι η κατανάλωση του όζοντος. Το γεγονός αυτό έρχεται με την σειρά της να επιβεβαιώσει και η θεωρία, αφού τα μόρια όζοντος αντιδρούν με τα ιόντα βρωμίου (Br^-) και χλωρίου (Cl^-) που περιέχονται στα νερά με έντονη αλατότητα, με αποτέλεσμα την εύκολη διάσπασή τους. Ωστόσο, σε χαμηλότερα επίπεδα αλατότητας παρατηρείται μικρότερο ποσοστό μείωσης του όζοντος ακολουθώντας έναν σταδιακό ρυθμό χωρίς όμως να παρουσιάζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις στην τελική υπολειμματική συγκέντρωση των δειγμάτων.

4.1.1.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος στην αλατότητα

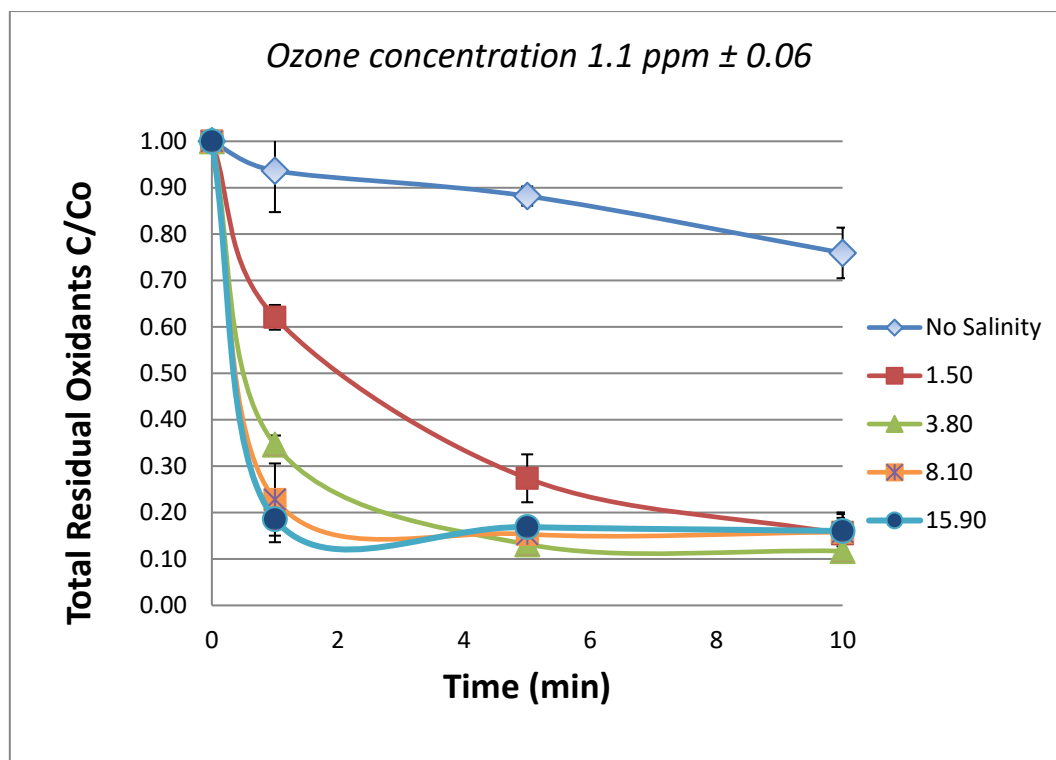
Στην υποενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν με σκοπό να καταγραφεί η επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος στην αλατότητα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις όζοντος, οι οποίες

παρατηρήθηκε να υφίστανται μείωση ανάλογα με την αλατότητα των διαλυμάτων που εφαρμόζονταν.



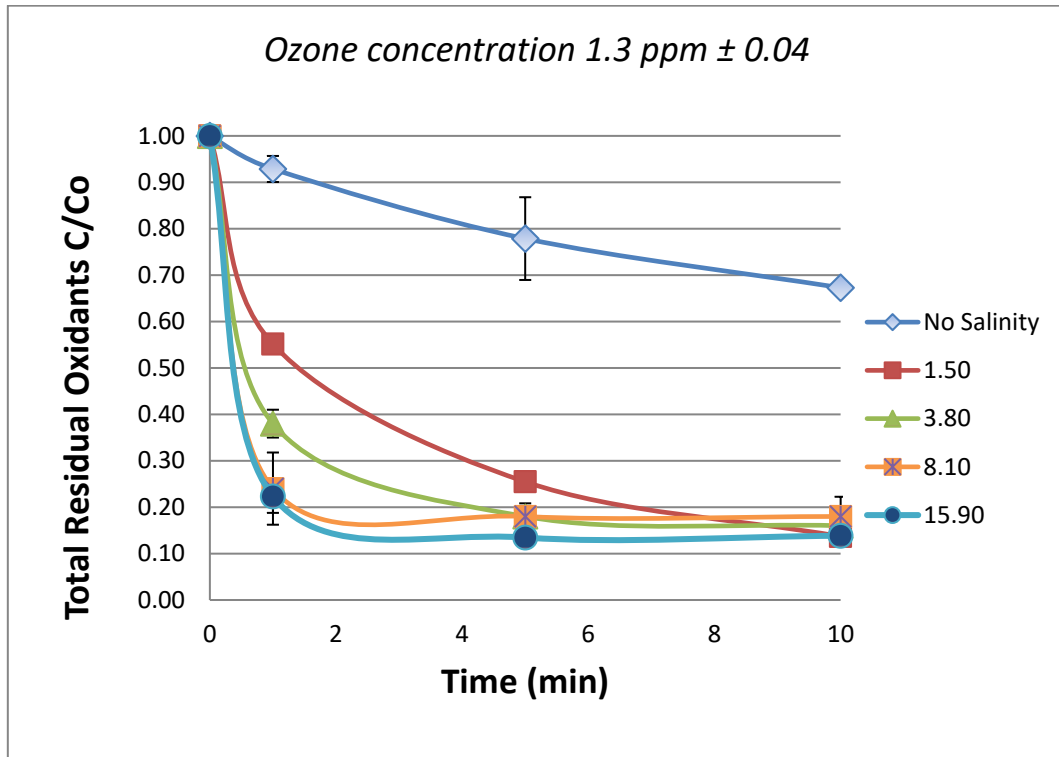
Διάγραμμα 6: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με αρχική συγκέντρωση όζοντος 0.8ppm, σε διαφορετικές αλατότητες

Το παραπάνω **Διάγραμμα 6** παρουσιάζει τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με αρχική συγκέντρωση όζοντος τα 0.8ppm. Στις δύο περιπτώσεις με τα αυξημένα ποσοστά αλάτων στο διάλυμα, έχουμε σχεδόν άμεση κατανάλωση του όζοντος με τις καμπύλες να σταθεροποιούνται και να συμπίπτουν στο 1^ο πειραματικό λεπτό. Στα διαλύματα όμως με την μικρότερη συγκέντρωση αλάτων, παρατηρήθηκε μια πιο σταδιακή πορεία έως ότου φτάσουν και οι δύο στην σταθεροποίηση της υπολειμματικής τους συγκέντρωσης που κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, αντίστοιχα με αυτά των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων αλατότητας. Έντονα διαφορετική και αξιοσημείωτη είναι η κατανάλωση του όζοντος στο νερό χωρίς την παρουσία αλάτων με την τελική υπολειμματική συγκέντρωση όζοντος να παραμένει σε υψηλά επίπεδα, γεγονός αναμενόμενο καθώς δεν υπάρχουν πρόσθετοι παράγοντες που να συνεισφέρουν στην κατανάλωση του όζοντος.



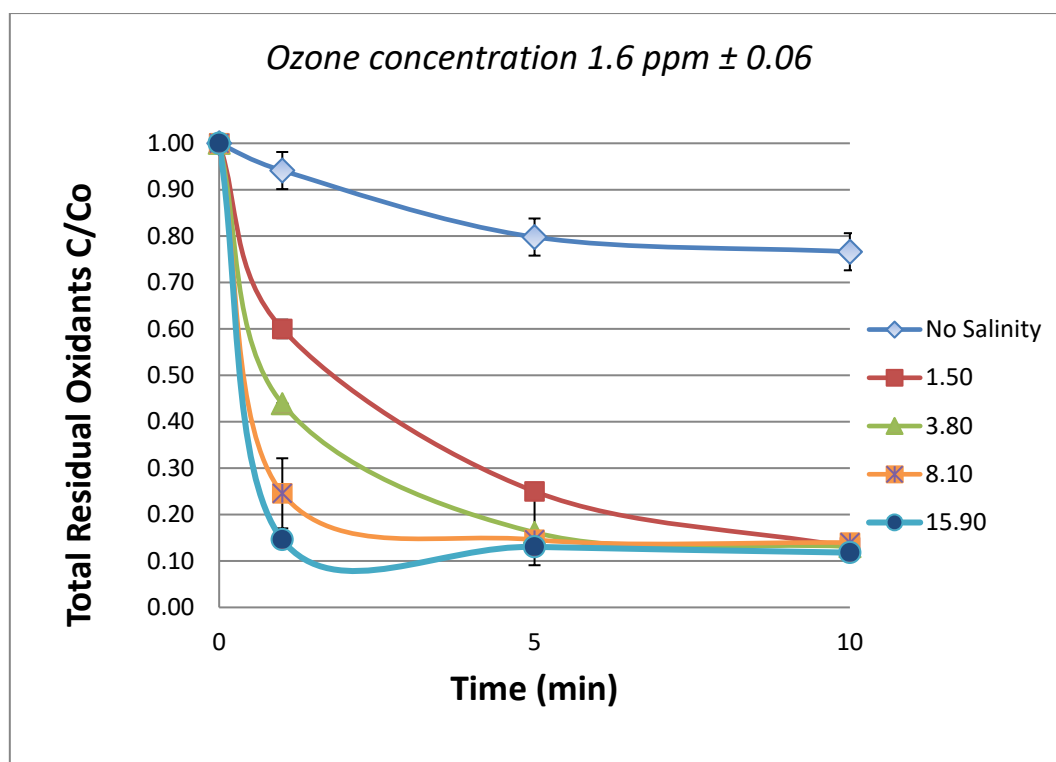
Διάγραμμα 7: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με αρχική συγκέντρωση όζοντος 1.1 ppm, σε διαφορετικές αλατότητες

Το **Διάγραμμα 7** με αυξημένη την αρχική συγκέντρωση όζοντος στα 1.1 ppm, ακολουθεί παρεμφερή πορεία με το προηγούμενο διάγραμμα, καθώς όταν έχουμε αρκετά υψηλές περιεκτικότητες σε άλατα, παρατηρείται ραγδαία μείωση του όζοντος από το πρώτο λεπτό. Αντιστοίχως, σε χαμηλότερες αλατότητες υπάρχει σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος και στο πέμπτο λεπτό η συνολική συγκέντρωση των υπολειμματικών οξειδωτικών να κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα.



Διάγραμμα 8: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με αρχική συγκέντρωση όζοντος 1.3 ppm , σε διαφορετικές αλατότητες

Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 8**, και σε αυτή την αρχική συγκέντρωση όζοντος 1.3 ppm παρατηρείται ότι σε υψηλές αλατότητες η κατανάλωση του όζοντος είναι ραγδαία, ενώ σε χαμηλότερες είναι πιο σταδιακή.



Διάγραμμα 9: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με αρχική συγκέντρωση όζοντος 1.6 ppm, σε διαφορετικές αλατότητες

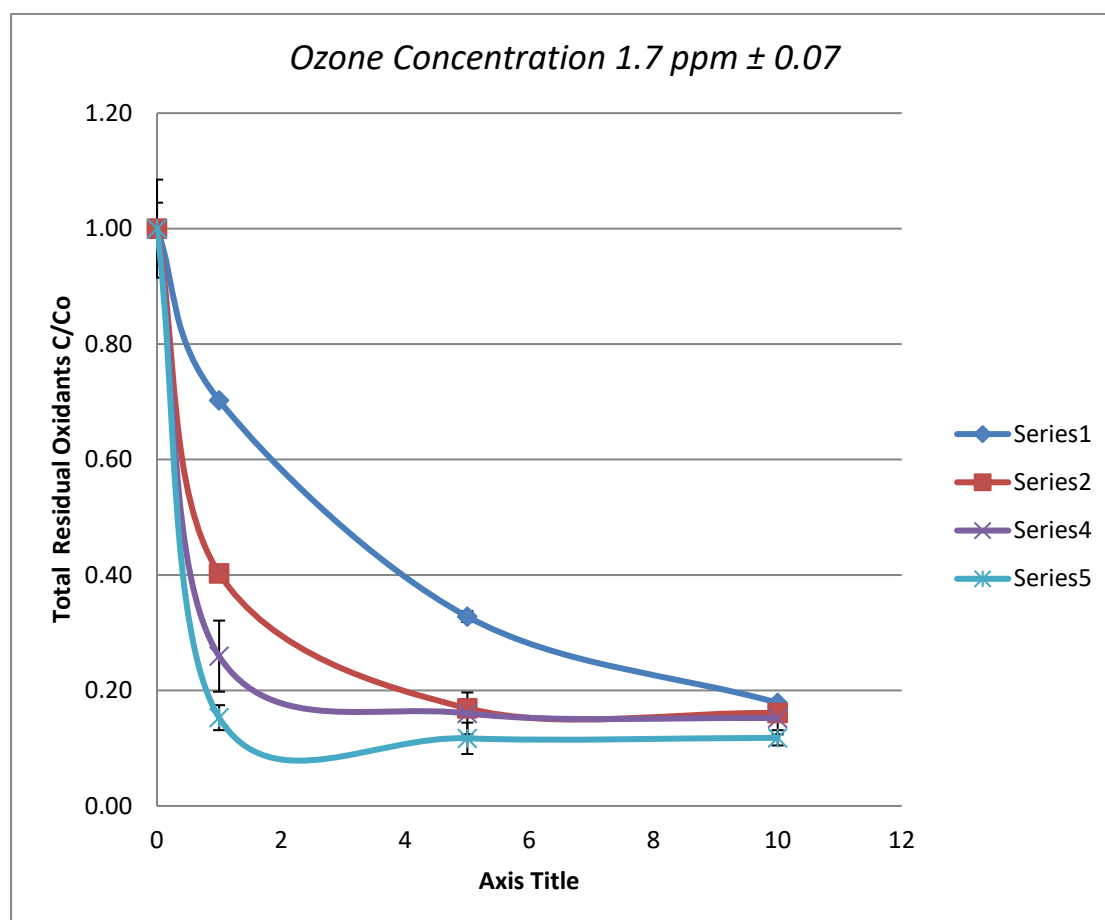
Για την μέγιστη εφαρμογή όζοντος που πραγματοποιήθηκε στην συγκεκριμένη ακολουθία πειραμάτων, προέκυψε το παραπάνω **Διάγραμμα 9**. Στην δεδομένη περίπτωση παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση του όζοντος κυρίως στις περιπτώσεις με την μικρότερη αλατότητα, ενώ οι μεγαλύτερες κινήθηκαν στους ίδιους ρυθμούς. Η τελική υπολειμματική συγκέντρωση αγγίζει σχεδόν μηδενικά επίπεδα σε αυτές τις περιπτώσεις από το πρώτο λεπτό, ενώ η πορεία όλων των συγκεντρώσεων είναι σχεδόν ταυτόσημη.

Εν κατακλείδι, καθοριστική και σε αυτή την περίπτωση για την μείωση του όζοντος ήταν η συγκέντρωση αλάτων καθώς παρά το γεγονός αύξησης του όζοντος, καταλυτικό ρόλο τελικά έπαιζε η αλατότητα. Η ύπαρξη αλάτων προκαλεί έντονη αντιδραστικότητα με το όζον λόγω των ιόντων βρωμίου και χλωρίου που εμπεριέχονται στα διαλύματα θαλασσινού νερού. Επομένως, όσο μεγαλύτερη η αλατότητα σε ένα διάλυμα τόσο πιο έντονος και ο ρυθμός μείωσης του. Επιπλέον, στο διάστημα των πέντε λεπτών, όπου και παρουσιάζουν την καθοριστικότερη αντίδραση, παρατηρείται πως το όζον στο νερό βρύσης μειώνεται κατά προσέγγιση στο 25% ακολουθώντας σταθερό ρυθμό μείωσης, ενώ στα διαλύματα με το θαλασσινό νερό η μείωση αγγίζει το 90%, με όχι σταθερό ρυθμό. Η αναλογία προήλθε σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του όζοντος.

4.1.2 Χρήση Nanobubbles

4.1.2.1 Επίδραση της αλατότητας στην συγκέντρωση του όζοντος

Στην υποενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν με σκοπό να καταγραφεί η επίδραση της αλατότητας στην αυτοδιάσπαση του όζοντος στα διαλύματα με χρήση Νανοφουσαλίδων. Αντιστοίχως και σε αυτή την περίπτωση η κατανάλωση του όζοντος βασίζεται στην περιεκτικότητα των αλάτων που εμπεριέχονται σε ένα διάλυμα, με τα υψηλά επίπεδα να οδηγούν σε ραγδαίες μειώσεις.



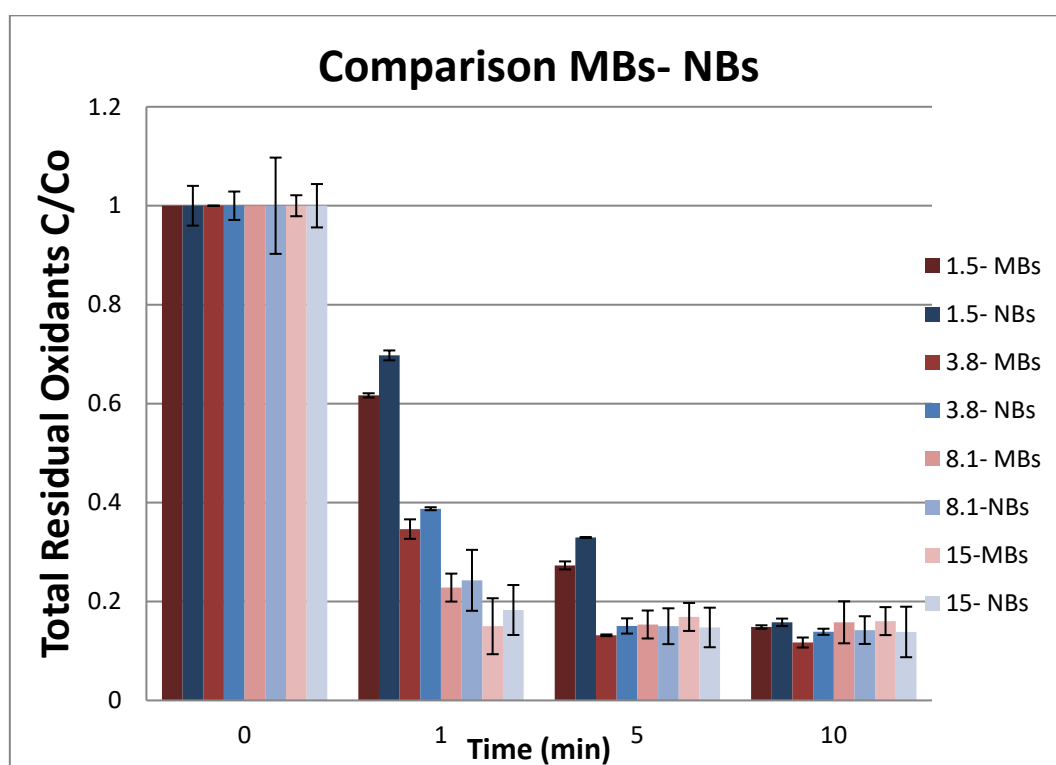
Διάγραμμα 10: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με αρχική συγκέντρωση όζοντος ~1 ppm, σε διαφορετικές αλατότητες με χρήση νανοφουσαλίδων

Στα πειράματα με χρήση Νάνοφουσαλίδων και σύμφωνα με το παραπάνω **Διάγραμμα 10**, η αύξηση της αλατότητας κατέχει κι εδώ καθοριστικό ρόλο. Ωστόσο, παρατηρείται διαφορετικός ρυθμός κατανάλωσης στις μικρότερες περιεκτικότητες σε άλατα, γεγονός που έρχεται να επιβεβαιώσει την θεωρία των Νανοφουσαλίδων. Πιο συγκεκριμένα, η θεωρία αναφέρει πως έχουν μεγαλύτερο χρόνο παραμονής λόγω της δημιουργίας ισχυρών δεσμών υδρογόνου στην διεπαφή αέριου-νερού, με αποτέλεσμα να παίρνουν την μορφή «κελύφους» που συγκρατεί ισχυρά το αέριο

που εμπεριέχουν για αρκετό διάστημα συγκριτικά με αυτές μεγαλύτερου μεγέθους. Κατά συνέπεια, όσο μικρότερη είναι η διάμετρος μιας φυσαλίδας τόσο μεγαλύτερος είναι κι ο χρόνος παραμονής του αερίου μέσα στο υδάτινο διάλυμα.

4.1.2.2 Σύγκριση της διάσπασης του όζοντος με και χωρίς νανοφυσαλίδες

Στην υποενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν με σκοπό να καταγραφεί η επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος υπό την παρουσία αλλά και μη Νανοφυσαλίδων.

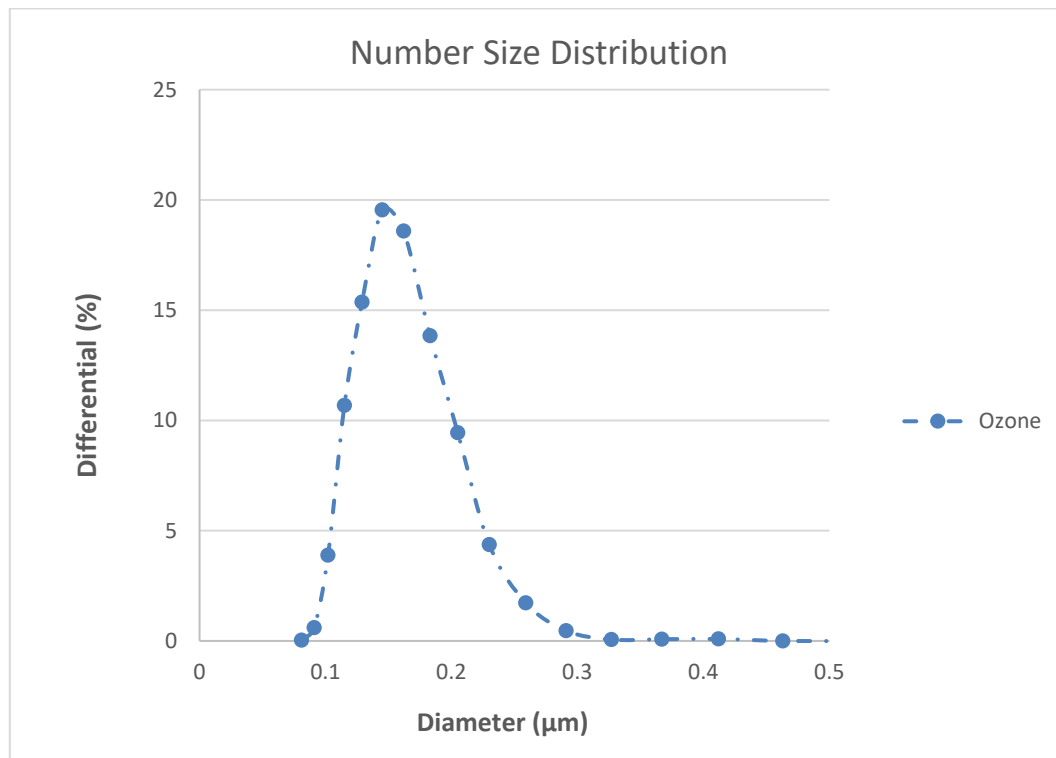


Διάγραμμα 11: Υπολειμματική συγκέντρωση συνολικών οξειδωτικών με την παρουσία και χωρίς νανοφυσαλίδων σε διαφορετικές αλατότητες

Το παραπάνω **Διάγραμμα 11** αποτυπώνει τα αποτελέσματα της σύγκρισης της παρουσία των Νανοφυσαλίδων με τις συμβατικές Μακροφυσαλίδες υπό ίδια αρχική συγκέντρωση όζοντος. Παρατηρείται πως η τάση μείωσης του όζοντος ακολουθεί την αναμενόμενη πορεία αφού η ανθεκτικότητα και η παραμονή των νανοφυσαλίδων είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με τις συμβατικές, όπως φαίνεται και στο ραβδόγραμμα. Ωστόσο, τα επίπεδα του υπολειμματικού όζοντος κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα απ' το πρώτο κίολας λεπτό και στις δύο περιπτώσεις, καθώς επίσης όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε άλατα τόσο πιο άμεση είναι και η κατανάλωσή του.

4.1.2.3 Κατανομή και ταξινόμηση ως προς την διάμετρο και το πλήθος

Μέσω της συσκευής SALD-7500 Nano (Shimadzu) διεξήχθη η κατανομή και η ταξινόμηση των Νανοφουσαλίδων όζοντος που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.



Διάγραμμα 12: Κατανομή του πλήθους νανοφουσαλίδων και ταξινόμηση των μεγεθών

Όπως αποτυπώνεται στο **Διάγραμμα 12** παραπάνω, ο μέγιστος αριθμός νανοφουσαλίδων που καταγράφηκε ήταν μεταξύ των διαμέτρων 0.1 και 0.3 μm. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν μετά το πέρας των πρώτων πειραμάτων με χρήση Νανοφουσαλίδων σημειώνοντας μικρή απόκλιση. Ωστόσο, σύμφωνα με τον **Πίνακα 4**, το μεγαλύτερο ποσοστό των νανοφουσαλίδων όζοντος έχουν διάμετρο κοντά στα 130 nm, γεγονός που καθιστά το μέγεθος τους ιδιαίτερα αντιπροσωπευτικό για την πειραματική μελέτη.

Πίνακας 4: Ελάχιστη, μέση και μέγιστη διάμετρος των νανοφουσαλίδων όζοντος

	Median Diameter (μm)	Modal Diameter (μm)
Μέσος όρος (Mean)	0.145	0.141
Τυπική απόκλιση (Std Dev)	0.011	0.01
Μέγιστο (Max)	0.175	0.178
Ελάχιστο (Min)	0.127	0.112

4.2 Με την προσθήκη βακτηριακής συγκέντρωσης *E.coli*

4.2.1 Απολύμανση θαλασσινού νερού με προσθήκη βακτηρίου *E.coli*

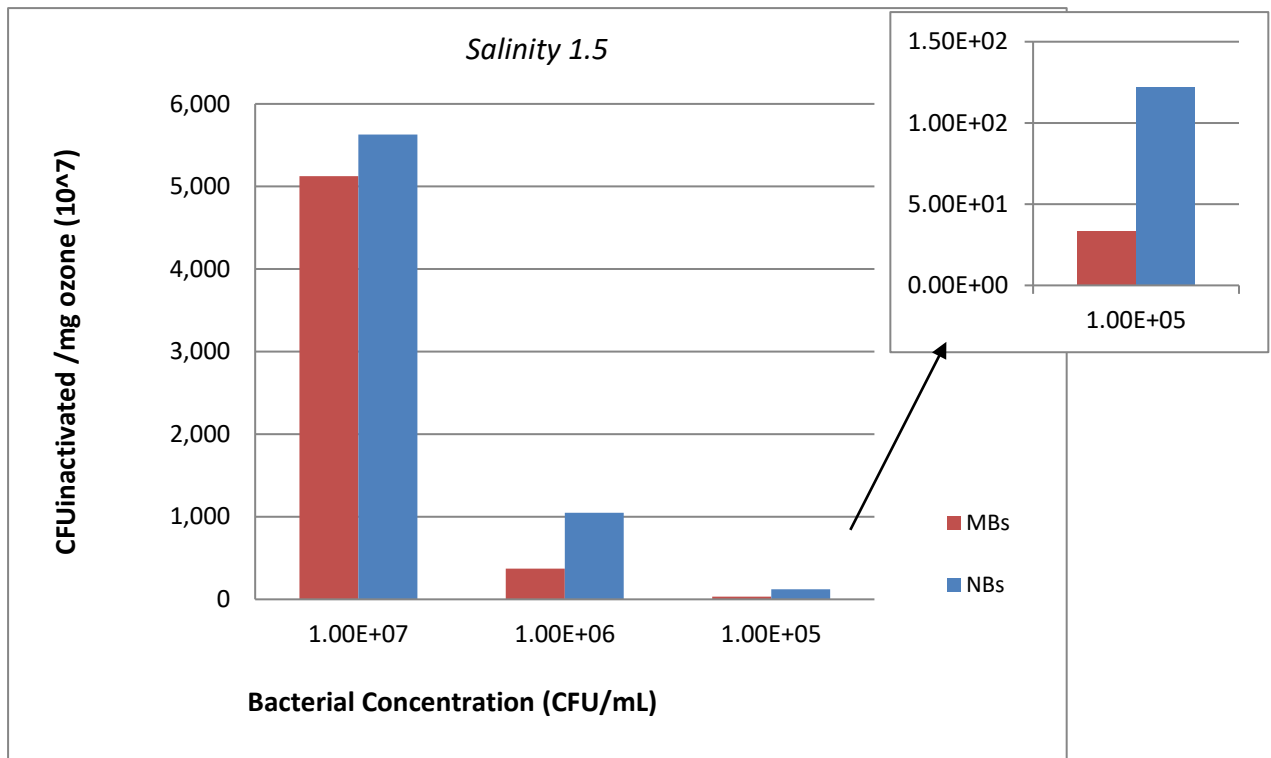
Στην υποενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν με σκοπό την απολύμανση της βακτηριακής συγκέντρωσης του *E.coli* με χρήση νανοφυσαλίδων όζοντος. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετικές αραιώσεις θαλασσινού νερού και με τις συγκεντρώσεις όζοντος να κυμαίνονται μεταξύ 0.75 και 0.85 ppm. Επιπλέον, οι καταγεγραμμένες αλατότητες ήταν 1.5 PSU, 3.8 PSU, 8 PSU και η μεγαλύτερη 15 PSU. Η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης πηγάζει από την εξουδετέρωση των βακτηρίων που πραγματοποιήθηκε υπό συγκεκριμένη δόση όζοντος και συναρτήσει της περιεκτικότητας σε άλατα. Οι υπολογισμοί έγιναν σύμφωνα με τον τύπο:

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

Όσον αφορά τον χρόνο ημιζωής υπολογίστηκε με βάση την παρακάτω σχέση:

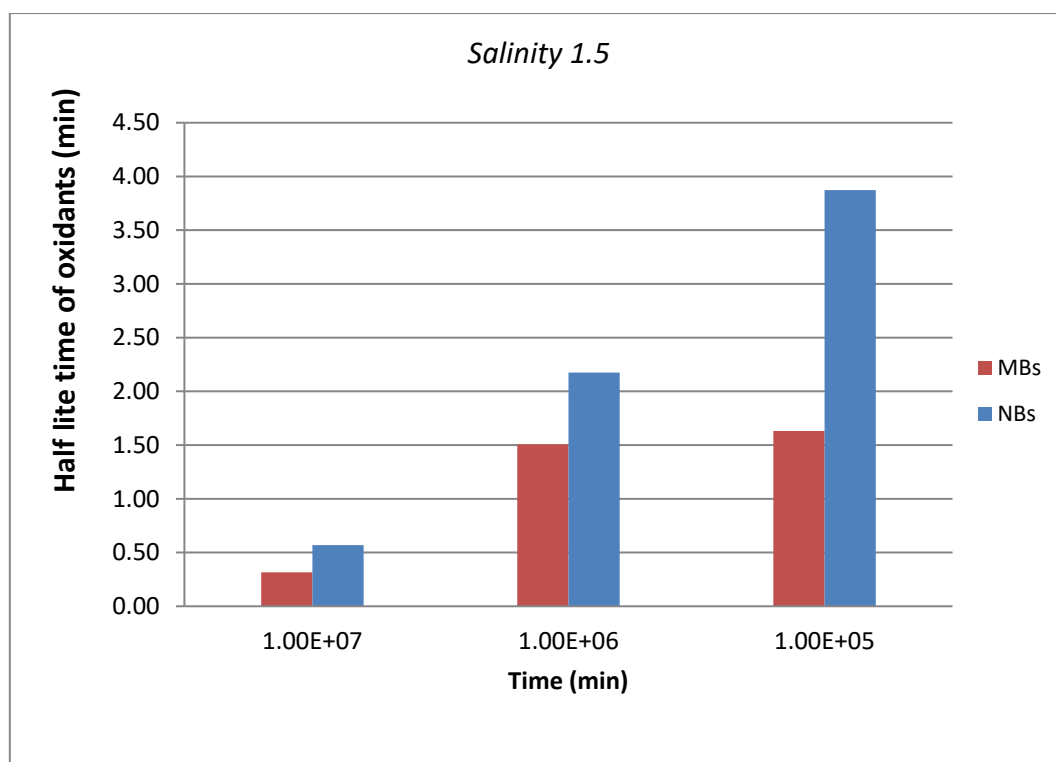
$$\ln \frac{C}{C_0} = -k * t \text{ και για } t=t_{1/2} \rightarrow C = \frac{C_0}{2}$$

$$\ln \frac{\frac{C_0}{2}}{C_0} = -k * t_{\frac{1}{2}} \leftrightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$



Διάγραμμα 13: Απόδοση απολύμανσης του βακτηρίου *E.coli* σε αλατότητα 1.5 PSU

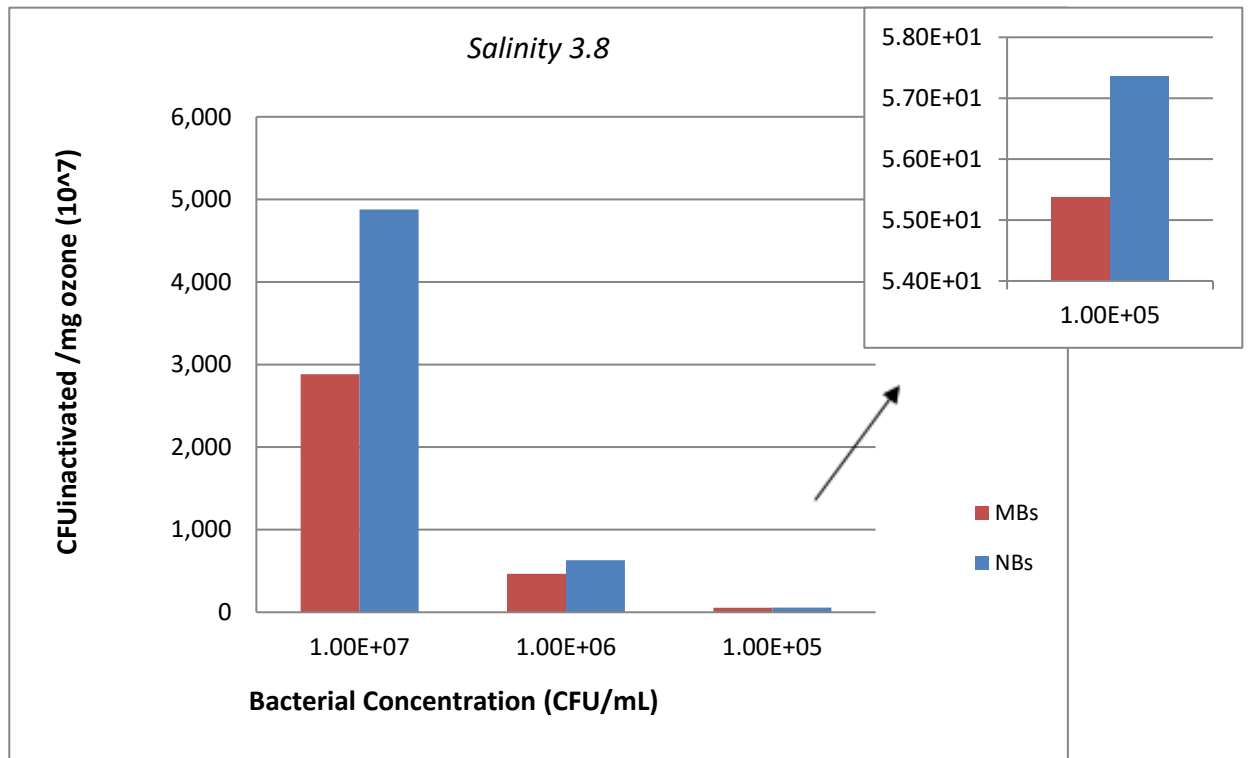
Το παραπάνω **Διάγραμμα 13** παρουσιάζει την απολυμαντική δράση του όζοντος στις διαφορετικές βακτηριακές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων, τόσο με χρήση Μακροφυσολιδων, όσο και με Νανοφυσολίδες. Έχουν δημιουργηθεί αραιωμένα διαλύματα βακτηρίων σε τρεις διαδοχικές τάξεις μεγέθους, όπου στην κάθε μια έχουν εφαρμοστεί και οι δύο τύποι φυσολιδων για να μπορούν να γίνουν συγκρίσεις. Παρατηρείται διαφοροποίηση στην απόδοση απολύμανσης στις διαφορετικές αρχικές βακτηριακές συγκεντρώσεις και τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η χρήση των νανοφυσολιδων ενισχύει την απόδοση και στις τρεις περιπτώσεις.



Διάγραμμα 14: Χρόνος ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών σε αλατότητα 1.5 PSU

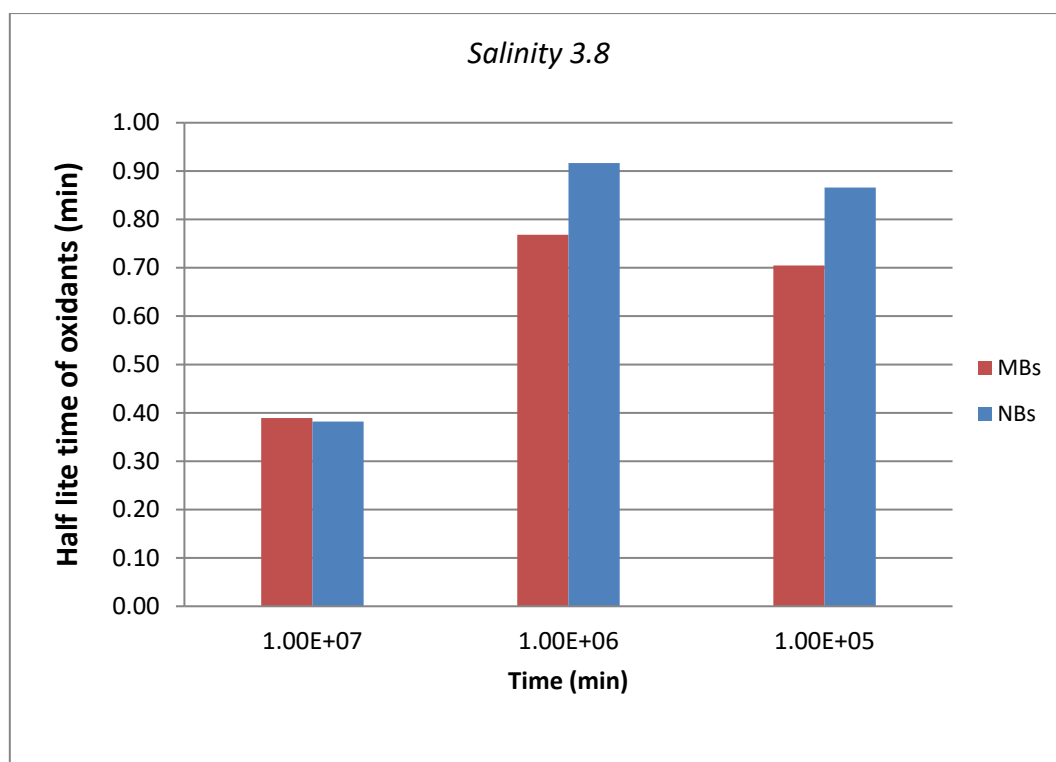
Ο χρόνος ημιζωής δείχνει το χρονικό διάστημα που αντιδρά στο ήμισυ η οξειδωτική ουσία που χρησιμοποιήθηκε, με το παραπάνω **Διάγραμμα 14** να αποτυπώνει τα αποτελέσματα από τις τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες σε βακτήρια. Παρατηρείται πως όσο πιο μικρή η περιεκτικότητα σε βακτήρια τόσο μεγαλύτερος και ο χρόνος που απαιτείται για να καταναλωθεί στο ήμισυ το όζον που χρησιμοποιήθηκε. Παρόλα αυτά σημαντική διαφοροποίηση παρουσιάζεται λόγω της εναλλαγής στο μέγεθος των φυσαλίδων με μακροβιότερη αυτή των νανοφυσαλίδων.

Εφαρμογή Νανοφυσαλίδων Όζοντος στην Απολύμανση Θαλάσσιου Έρματος και Έλεγχος Σχηματισμού Βρωμικών Ιόντων



Διάγραμμα 15: Απόδοση απολύμανσης του βακτηρίου *E.coli* σε αλατότητα 3.8 PSU

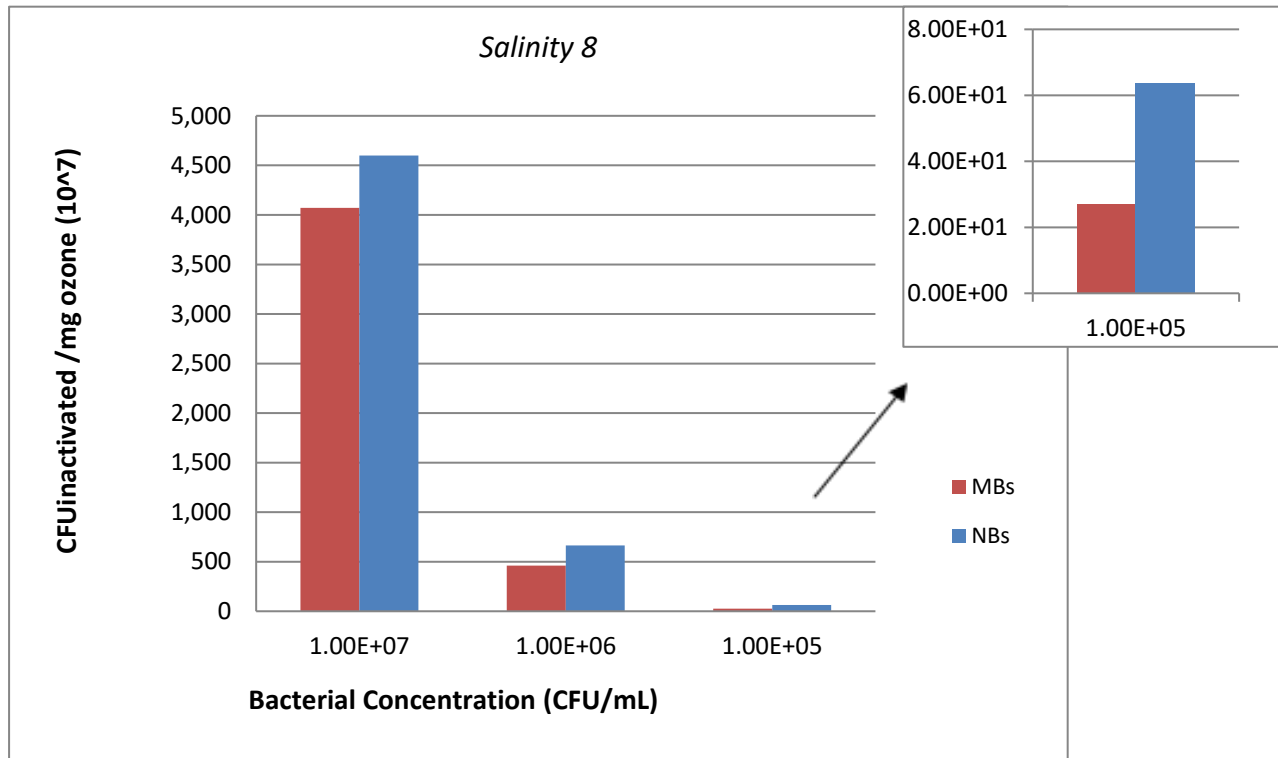
Αυξάνοντας την αλατότητα κι όπως αποτυπώνεται στο **Διάγραμμα 15**, εξακολουθούν να υφίστανται σημαντικές διαφορές στην απόδοση της απολύμανσης με χρήση νανοφυσαλίδων σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις. Επομένως, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η χρήση νανοφυσαλίδων συμβάλει θετικά στην ενίσχυση της απόδοσης συγκριτικά με τις συμβατικές φυσαλίδες σε όλες τις περιπτώσεις.



Διάγραμμα 16: Χρόνος ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών σε αλατότητα 3.8 PSU

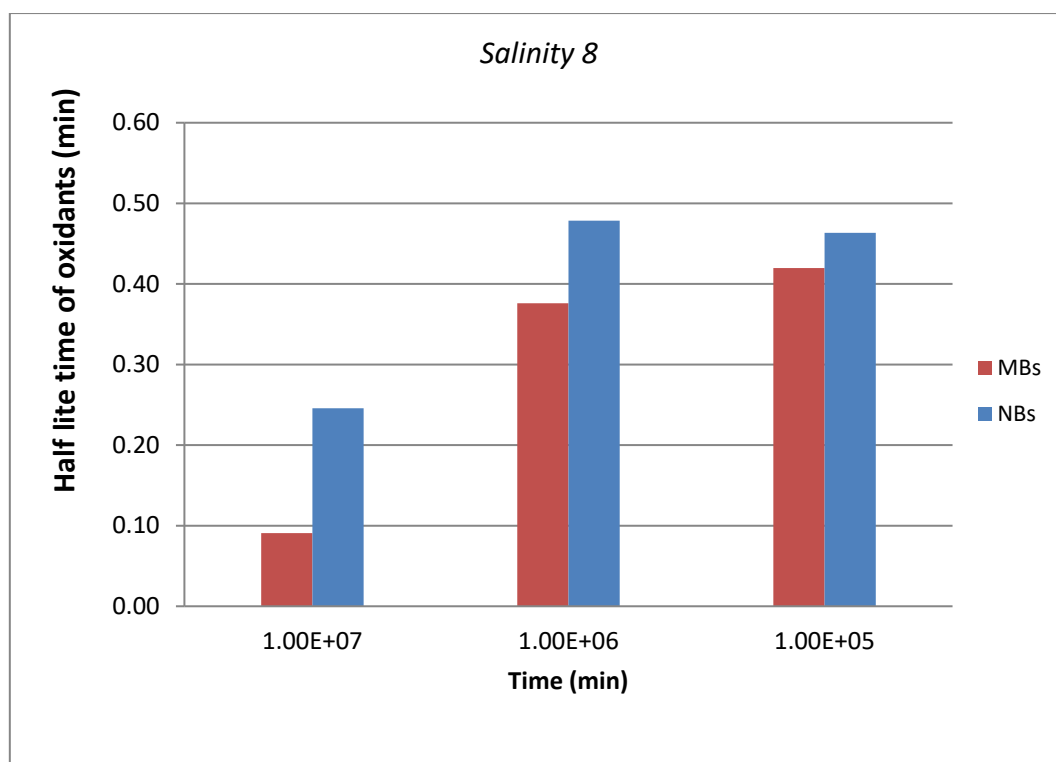
Στο **Διάγραμμα 16**, παρατηρήθηκε αύξηση στον χρόνο ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών όσο χαμηλότερη ήταν η βακτηριακή συγκέντρωση. Για την μέγιστη βακτηριακή συγκέντρωση δεν παρατηρήθηκε κάποια διαφοροποίηση του χρόνου ημιζωής μεταξύ των νάνο και μακροφυσαλίδων. Ωστόσο στις επόμενες δύο συγκεντρώσεις είναι εμφανές ότι ενισχύεται ο χρόνος ημιζωής με την χρήση νανοφυσαλίδων.

Εφαρμογή Νανοφυσαλίδων Όζοντος στην Απολύμανση Θαλάσσιου Έρματος και Έλεγχος Σχηματισμού Βρωμικών Ιόντων



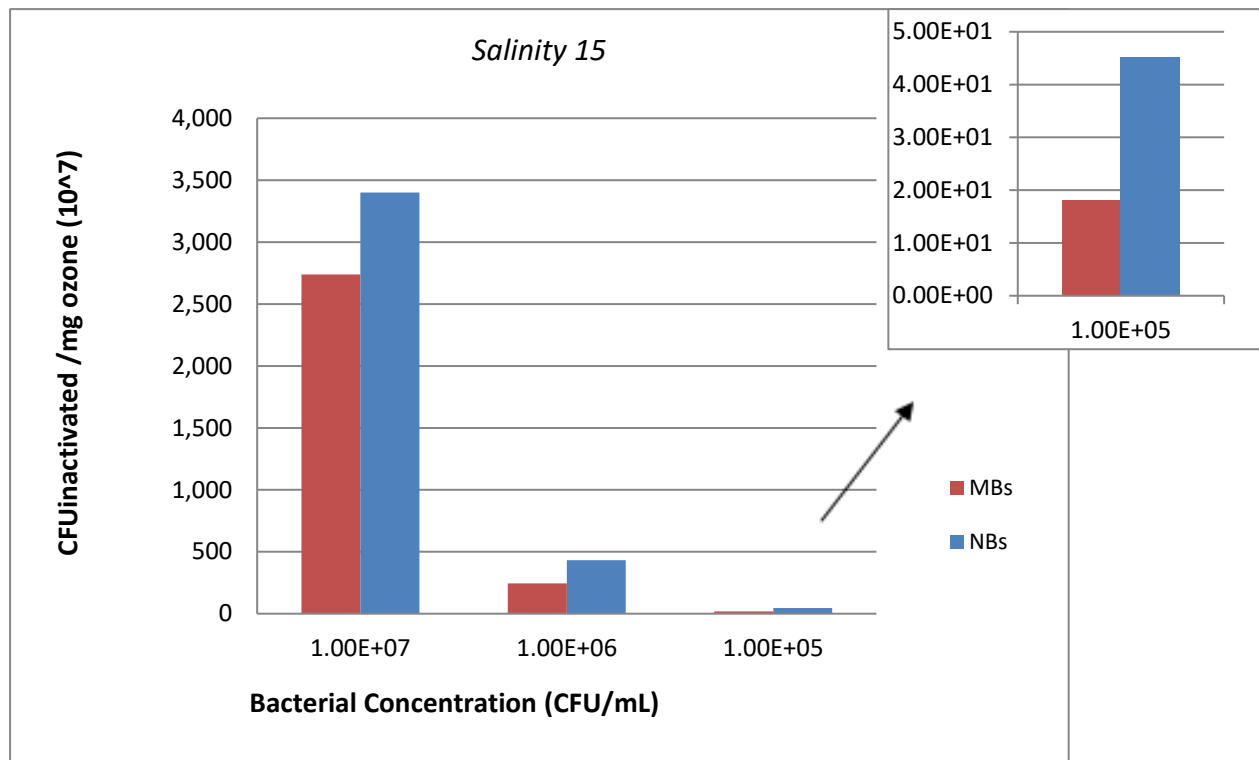
Διάγραμμα 17: Απόδοση απολύμανσης του βακτηρίου *E.coli* σε αλατότητα 8PSU

Στο **Διάγραμμα 17**, παρατηρήθηκαν διαφορές στην απόδοση απολύμανσης μεταξύ νανο και μάκρο φυσαλίδων σε κάθε επιμέρους αρχική βακτηριακή συγκέντρωση. Και στην αλατότητα 8 PSU υπερτερεί η χρήση των νανοφυσαλίδων σε όλες τις περιπτώσεις.



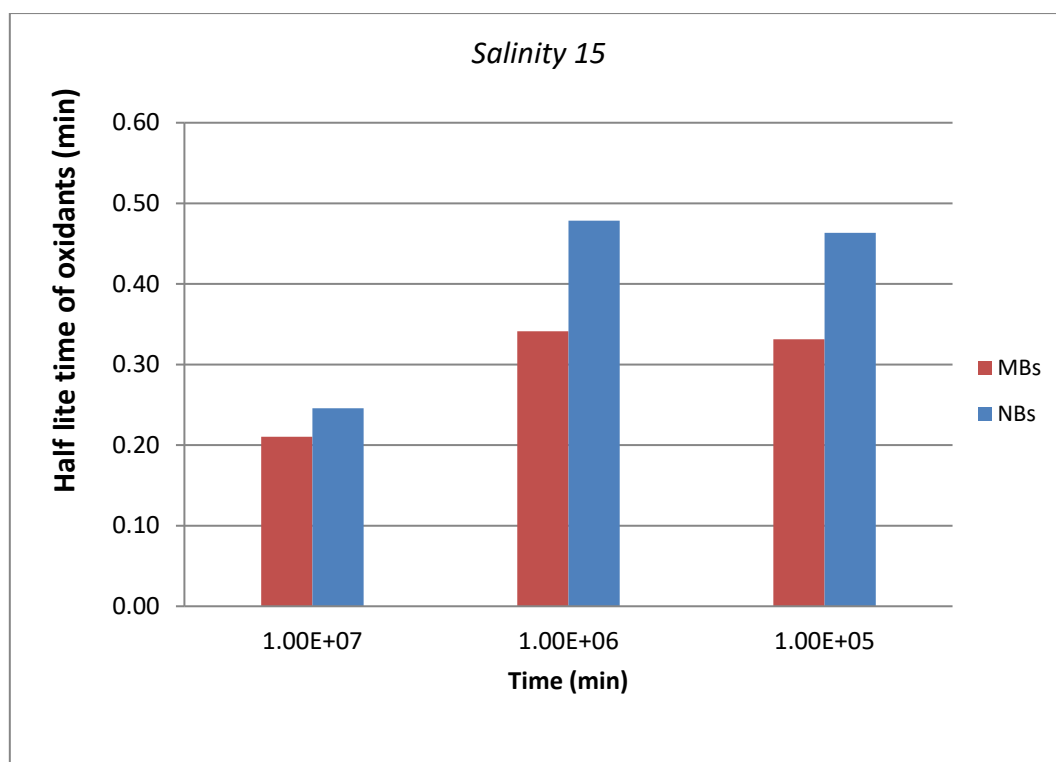
Διάγραμμα 18:Χρόνος ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών σε αλατότητα 8 PSU

Ανοδική είναι η πορεία του χρόνου ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών, όπως αποτυπώνεται στο **Διάγραμμα 18**, καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα βακτηρίων στα διαλύματα. Οι διαφοροποιήσεις συγκριτικά με τους δυο τύπους φυσαλίδων είναι σημαντικές σε όλες τις περιπτώσεις με σημαντικότερη και πιο αισθητή αυτή της μεγαλύτερης βακτηριακής συγκέντρωσης με τις νανοφυσαλίδες να ενισχύουν σημαντικά τα αποτελέσματα.



Διάγραμμα 19: Απόδοση απολύμανσης του βακτηρίου *E.coli* σε αλατότητα 15 PSU

Το **Διάγραμμα 19** αποτυπώνει τις διαφοροποιήσεις στην απόδοση της απολύμανσης λόγω της μείωσης στο μέγεθος των φυσαλίδων αλλά και στην βακτηριακή συγκέντρωση με τις νανοφυσαλίδες να ενισχύουν σε όλες τις περιπτώσεις την απόδοση σε μεγαλύτερο βαθμό απ' τις συμβατικές.

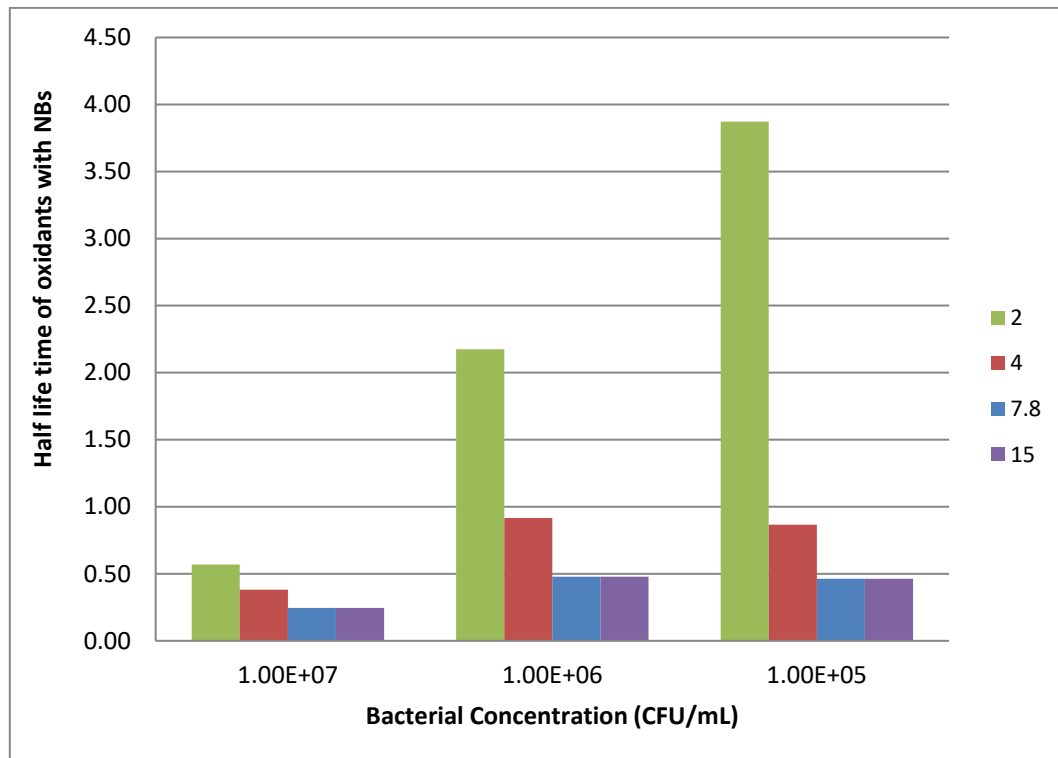


Διάγραμμα 20: Χρόνος ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών σε αλατότητα 15 PSU

Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 20** αύξηση παρουσιάζεται μεταξύ της μέγιστης βακτηριακής συγκέντρωσης και των δύο επόμενων, με τις διαφοροποιήσεις στην απόδοση των μάκρο και νάνο φυσαλίδων να συνεχίζουν να υφίστανται. Στις δύο αραιωμένες συγκεντρώσεις παρατηρείται σταθεροποίηση του χρόνου ημιζωής με τα επίπεδα και στους δύο τύπου φυσαλίδων να είναι παρεμφερή. Θετικό αντίκτυπο έχουν και σε αυτή την συνθήκη οι νανοφυσαλίδες.

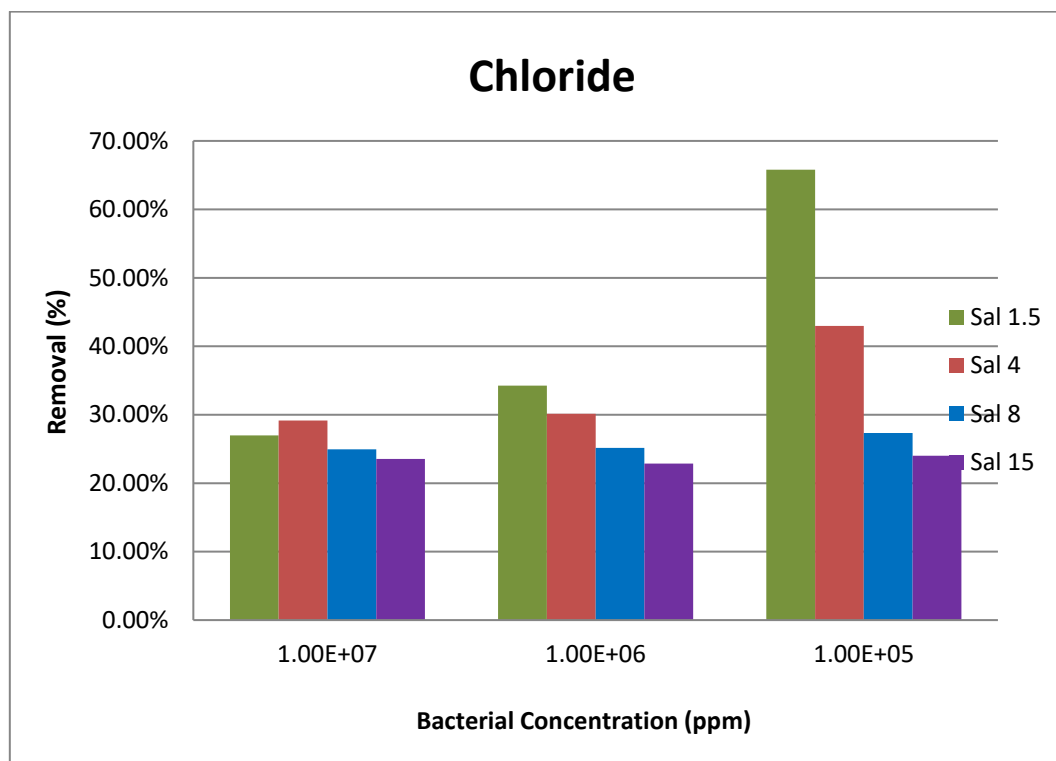
Συνοψίζοντας, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων που αναλύθηκαν παραπάνω κι όπως ήταν αναμενόμενο, η περιεκτικότητα σε άλατα ήταν ένας από τους πιο καθοριστικούς παράγοντες που επηρέασαν την κατανάλωση του όζοντος κατά την διαδικασία οζονισμού, ενώ η αρχική συγκέντρωση του όζοντος φάνηκε να μην παίζει σημαντικό ρόλο. Δεδομένου πως στο Δεύτερο αυτό σκέλος της πειραματικής διαδικασίας έγινε προσθήκη βακτηρίου *E.coli*, προέκυψαν τα ανωτέρω αποτελέσματα όπου παρουσιάζουν την εξουδετέρωση των μικροοργανισμών σύμφωνα με την συγκέντρωση όζοντος που προστέθηκε και σε σύγκριση με τις διαφορετικές κάθε φορά αλατότητες. Τα βακτηριακά διαλύματα που αναλύθηκαν παραπάνω είναι αραιωμένα δύο τάξεις μεγέθους κάτω απ' το αρχικό, δηλαδή από 10^7 έως 10^5 . Παρατηρήθηκε πως η χρήση νανοφυσαλίδων όζοντος ενίσχυε θετικά κάθε συνθήκη, είτε συνεισφέροντας στην απόδοση της απολύμανσης είτε στην αύξηση του χρόνου ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών σε σύγκριση πάντα με την χρήση μάκροφυσαλίδων.

Επιπλέον, ο χρόνος ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών με νανοφυσολιδες παρουσιάζεται μεγαλύτερος στα πιο αραιά βακτηριακά διαλύματα και με την μικρότερη περιεκτικότητα σε άλατα όπως αποτυπώνεται και στο **Διάγραμμα 21** παρακάτω. Ενώ καθώς αυξάνεται η αλατότητα και οι αρχικές βακτηριακές συγκεντρώσεις τόσο πιο γρήγορα καταναλώνεται και το οξειδωτικό. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως στις δύο πιο αραιές βακτηριακές συγκεντρώσεις παρατηρείται σταθεροποίηση του χρόνου ημιζωής στην κατανάλωση του οξειδωτικού για τις υψηλές περιεκτικότητες αλάτων με ελάχιστες διαφοροποιήσεις.



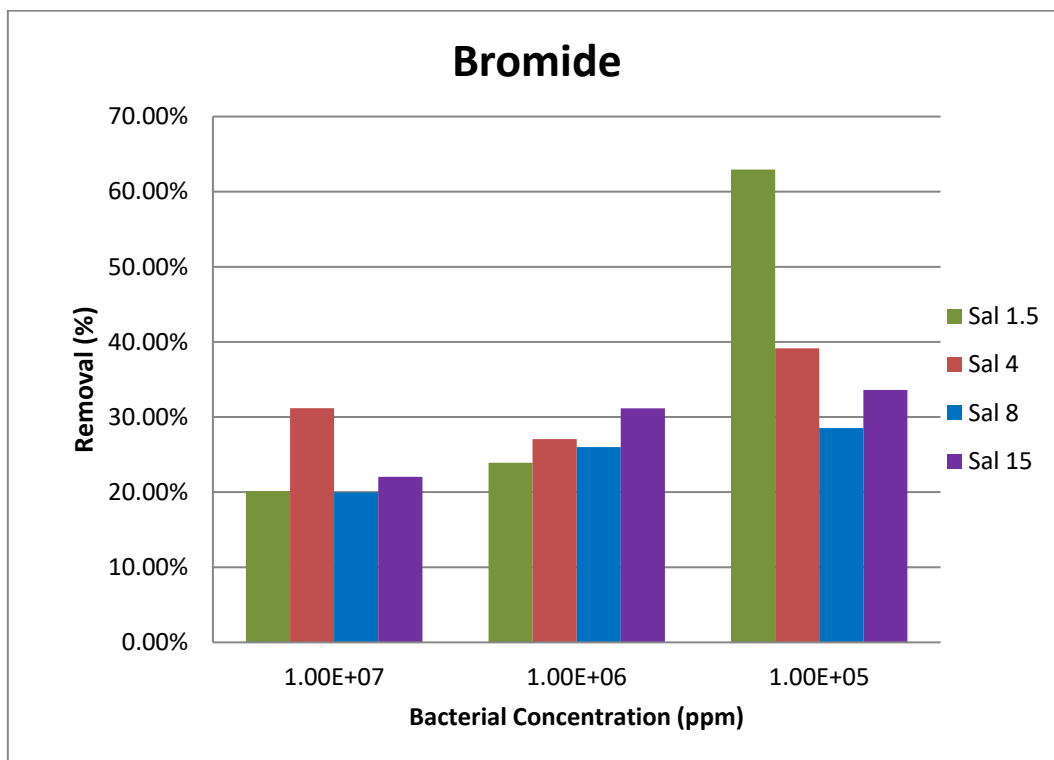
Διάγραμμα 21: Χρόνος ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών με χρήση Νανοφυσολιδων Όζοντος σε διαφορετικές αλατότητες και αρχικές βακτηριακές συγκεντρώσεις

4.2.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων από τον Ιοντικό χρωματογράφο για χλωρικά & βρωμικά ιόντα



Διάγραμμα 22: Ποσοστιαία μείωση των χλωριούχων ιόντων στις διαφορετικές αρχικές βακτηριακές συγκεντρώσεις και αλατότητες

Η περιεκτικότητα των χλωριούχων ιόντων που εμπεριέχονται σε ένα διάλυμα θαλασσινού νερού επηρεάζεται τόσο από την αλατότητα όσο και από την αρχική βακτηριακή συγκέντρωση. Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 22**, το ποσοστό μείωσης των ιόντων χλωρίου στα διαλύματα με τις μέγιστες αλατότητες αλλά και σε κάθε επιμέρους βακτηριακή συγκέντρωση παρουσιάζουν ομοιότητα και κυμαίνονται γύρω στο 20-25%. Ωστόσο, το 65% μείωσης των ιόντων χλωρίου παρουσίασε το διάλυμα με την χαμηλότερη βακτηριακή συγκέντρωση και αλατότητα.



Διάγραμμα 23: Ποσοστιαία μείωση των βρωμιούχων ιόντων στις διαφορετικές αρχικές βακτηριακές συγκεντρώσεις και αλατότητες

Αντίστοιχα αποτελέσματα διεξήχθησαν και για την μείωση των ιόντων βρωμίου με τα μικρότερα ποσοστά (20-30%) να εμφανίζονται στις πιο πυκνές βακτηριακές συγκεντρώσεις και σχεδόν για κάθε επιμέρους αλατότητα. Μέγιστη ποσοστιαία μείωση παρουσίασε το διάλυμα με την μικρότερη συγκέντρωση βακτηρίων και αλάτων με το ποσοστό να ανέρχεται στα 63%. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι με τις αρχικές συγκεντρώσεις όζοντος που εφαρμόστηκαν στα παραπάνω πειράματα δεν υπήρχε σε καμία περίπτωση σχηματισμός βρωμικών και χλωρικών ιόντων. Επιπλέον είναι αξιοσημείωτο ότι δεν υπήρχε εκ νέου ανάπτυξη του μικροοργανισμού σε καμία συνθήκη.

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Σύνοψη & Ανάδειξη Πλεονεκτημάτων

Σύμφωνα με την προσομοίωση της μονάδας οζονισμού και πιο συγκεκριμένα με την εφαρμογή Νανοφυσαλίδων όζοντος σε δείγματα θαλάσσιου έρματος, για την απολύμανση αυτού, καταλήξαμε στα παρακάτω συμπεράσματα.

- Η περιεκτικότητα αλάτων σε ένα διάλυμα αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην κατανάλωση του όζοντος καθώς και στην τελική υπολειμματική συγκέντρωση οξειδωτικών με ή χωρίς την προσθήκη μικροοργανισμών. Όσο μεγαλύτερη η αλατότητα τόσο πιο έντονη είναι και η κατανάλωση του όζοντος λόγω της παρουσίας ιόντων χλωρίου και βρωμίου, μέσω των οποίων δημιουργούνται παράγωγα.
- Η αρχική συγκέντρωση όζοντος δεν επηρέασε ιδιαίτερα την αυτοκατανάλωση του, κυρίως στα πειράματα χωρίς μικροοργανισμούς.
- Η διάμετρος των φυσαλίδων έπαιξε σημαντικό ρόλο στην απόδοση της απολύμανσης καθώς όσο μικρότερο το μέγεθος των φυσαλίδων τόσο μεγαλύτερος ο χρόνος παραμονής τους μέσα στο διάλυμα και άρα αποδοτικότερη δράση. Επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση νανοφυσαλίδων ενισχύει τον χρόνο ημιζωής των συνολικών υπολειμματικών οξειδωτικών.

Το βασικό συμπέρασμα που προέκυψε από την συγκεκριμένη διπλωματική εργασία είναι η χρήση όζοντος ως μέσο απολύμανσης καθώς και η εφαρμογή αυτού με νανοφυσαλίδες ως μέσο διασποράς και σταθεροποίησης του αερίου, αποτελεί μια αποτελεσματική μεθόδου. Τα οφέλη της απολύμανσης με νανοφυσαλίδες όζοντος είναι πολλά και παρατίθενται παρακάτω.

- Η αλληλεπίδραση του όζοντος με τα άλατα και ιόντα οδηγεί σε σταθερότητα της απολυμαντικής και οξειδωτικής του δράσης μέσω της συνεισφοράς των παραγώγων του.
- Το μικροσκοπικό μέγεθος των νανοφυσαλίδων βοηθά στην επιμήκυνση της παραμονής τους στο νερό αφού συνδέεται άμεσα με την μείωση των υδροστατικών πιέσεων που ασκούνται σε αυτές με αποτέλεσμα να αναδύονται δυσκολότερα στην επιφάνεια της δεξαμενής καθώς επίσης αυξάνουν και το ποσοστό διάχυσης του αερίου.
- Υπερτερούν των μακροφυσαλίδων καθώς έχουν καλύτερη κατανομή στον χώρο, λόγω της αυξημένης επιφανειακής τους φόρτισης, με αποτέλεσμα να αποκτούν μεγαλύτερη διαλυτότητα και διασπορά εντός του νερού,

αυξάνοντας έτσι την μεταφορά μάζας και συμβάλλοντας προοδευτικά στην απολυμαντική δράση του όζοντος.

- Αυξημένη σταθερότητα προσφέρουν με την σειρά τους και οι νανοφυσαλίδες, αφήνοντας έτσι το περιθώριο για δημιουργία υπολειμματικής συγκέντρωσης των οξειδωτικών για κάποιο χρονικό διάστημα μετά το πέρας της απολύμανσης, γεγονός που συμβάλει στην αποφυγή ανάπτυξης ανακαλλιέργειας των μικροοργανισμών.
- Η εγκατάσταση, η χρήση και η λειτουργία μιας αντλίας παραγωγής νανοφυσαλίδων είναι ιδιαίτερος απλή, πρακτική και συνάμα οικονομική.

Προτάσεις βελτίωσης & Μελλοντικές προοπτικές

Η χρήση του όζοντος ως μέθοδο για την απολύμανση και τη θεραπεία του πόσιμου νερού και των λυμάτων είναι μια ελπιδοφόρα τεχνική και ιδιαίτερος επιλέξιμη τα τελευταία χρόνια. Η αποδοτικότητα των φυσαλίδων όζοντος, αύξησε την προτίμησή της για την εφαρμογή απολύμανσης των βακτηρίων με αυξημένη χημική αντοχή καθώς επιτυγχάνει υψηλή απολυμαντική δράση υπό χαμηλή συγκέντρωση και χρόνο επαφής. Ωστόσο, η μέθοδος της οζόνωσης με νανοφυσαλίδες δεν έχει ακόμα ευρεία εφαρμογή, διότι υπάρχει η ανάγκη για διεξαγωγή εκτεταμένων ερευνών ώστε να καταφέρει να αποτελέσει ένα πρακτικό και συνάμα οικονομικά εφαρμόσιμο σύστημα. Η εφαρμογή ενός τέτοιου συστήματος στα πλοία θα πρέπει να εξασφαλίζει:

- Ταχεία απολύμανση μεγάλων ποσοτήτων θαλασσινού νερού επί του πλοίου.
- Βέλτιστη τοποθέτηση του συστήματος εντός του πλοίου, όπου προϋποθέτει χωροταξική μελέτη.
- Συμμόρφωση όλων των ρυθμίσεων του συστήματος ώστε να πληρούν τους κανονισμούς ασφαλείας καθώς και να σέβονται το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα.
- Διεξαγωγή οικονομικής μελέτης για εκτίμηση του κόστους εγκατάστασης αλλά και σύγκριση αυτής με άλλες μεθόδους ώστε να επιλεγεί τελικά η οικονομικά συμφέρουσα.
- Μελέτη τοποθέτησης εκ των υστέρων μιας μονάδας απολύμανσης με νανοφυσαλίδες σε παλιά πλοία, εάν αυτό είναι οικονομικά και πρακτικά συμφέρων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει και η ανάπτυξη των επίγειων εγκαταστάσεων επεξεργασίας έρματος δηλαδή στον λιμένα φόρτωσης-εκφόρτωσης ώστε να μειωθεί το κόστος επιβάρυνσης της ναυτιλιακής βιομηχανίας που θα πρέπει να εγκαταστήσει συστημάτων απολύμανσης σε παλιά πλοία. Τα πλεονεκτήματα φαίνεται να είναι αρκετά με σημαντικότερα την καλύτερη λειτουργία με πληθώρα

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

διαθέσιμων εναλλακτικών μεθόδων, την παροχή μεγαλύτερης ασφάλειας, δυνατότητα άμεση εκμετάλλευση του απολυμασμένου νερού για περαιτέρω χρήση καθώς και πολλά άλλα που ακόμα βρίσκονται σε εξέλιξη.

Αναφορά της διπλωματικής εργασίας σε συνέδριο:

Π. Σερίδου, Ε. Κοτζιά, Κ. Κάτρης, Ν. Καλογεράκης (2022). Εφαρμογή Νανοφουσαλίδων Όζοντος στην Απολύμανση Θαλάσσιου Έρματος. 13ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής

Βιβλιογραφία

- ABS. (2020). *Guide for BALLAST WATER EXCHANGE*. USA: ABS.
- Agarwal, A., Ng, W., & Y.Liu. (2011). *Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment*. Chemosphere. Elsevier Ltd.
- Alheshibri, M., & Craig, V. S. (2019). *Generation of nanoparticles upon mixing ethanol and water; Nanobubbles or Not?* Journal of Colloid and Interface Science. Elsevier Inc.
- Azevedo, A., Oliveira, H., & Rubio, J. (2019). *Bulk nanobubbles in the mineral and environmental areas: Updating research and applications*. Advances in Colloid and Interface Science.
- Bader, H., & Hoigne, J. (1982). *Determination of ozone in water by the indigo method; a submitted standard method*. Science & Engineering.
- Batagoda, J. H., Hewage, S. A., & Meegoda, J. N. (2018). *Nano-ozone bubbles for drinking water treatment*. Journal of Environmental Engineering and Science.
- Batagoda, J. H., Hewage, S. D., & Meegoda, J. N. (2019). *Remediation of heavy-metal-contaminated sediments in USA using ultrasound and ozone nanobubbles*. Journal of Environmental Engineering and Science.
- Bielski, M., Wachowicz, J., Bielski, R., Adamczyk, A., & Jantanata, H. (2018). *Diagnostics in ballast water management*. Research Gate.
- Blue Ballast. (2019). *Representing Ballast Water Treatment- Systems Manufacturers*. BreakWater International.
- Bueno-Tokunaga, A., Pérez-Garibay, R., & Martínez-Carrillo, D. (2015). *Zeta potential of air bubbles conditioned with typical froth flotation reagents*. International Journal of Mineral Processing.
- Eklund, F., Alheshibri, M., & Swenson, J. (2021). *Differentiating bulk nanobubbles from nanodroplets and nanoparticles*. Current Opinion in Colloid and Interface Science. Elsevier Ltd.
- Favvas, E. (2021). *ScienceDirect Bulk nanobubbles , generation methods and potential applications*. Current Opinion in Colloid & Interface Science.
- Ferraro, G., Jadhav, A. J., & Barigou, M. (2020). *A Henry's law method for generating bulk nanobubbles*. Nanoscale. Royal Society of Chemistry.

Gonçalves, A. A., & A.Gagnon, G. (2018). *seawater ozonation: effects of seawater parameters on oxidant loading rates, residual toxicity, and total residual oxidants/by-products reduction during storage time*. London: Taylor & Francis Online.

ICS. (2019). *Shipping and world trade: driving prosperity*. London: ICS, Shipping Facts.

Imaizumi, K., & al., e. (2018). *Disinfection of an EMS/AHPND strain of Vibrio parahaemolyticus using ozone nanobubbles*. Journal of Fish Diseases.

IMO. (2017). *International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments (BWM)*. London: IMO.

Jung, Y. (2017). *A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: Effect of O₃dose, salinity, pH, and temperature*. Elsevier: Chemical Engineering Journal.

Juretić, H., Dobrović, S., Ružinski, N., Lovrić, J., Pećarević, M., Mikuš, J., και ουυ. (2011). *Pilot study on ozonation as a possible treatment for ballast water*. Ozone: Science and Engineering.

Khan, P., Zhu, W., Huang, F., Gao, W., & Khan, N. A. (2020). *Micro–nanobubble technology and water-related application*. IWA Publishing.

Klammer, H. (2020). *Modeling Micro- And Nano-Bubble Stability and Treatment Mechanisms in Batch Reactors*. United States: Journal of Environmental Engineering.

Lloyd's Register. (2015). *Understanding Ballast Water Management*. London: Lloyd's Register Marine.

Lyu, T., Wu, S., Mortimer, R. J., & Pan, G. (2019). *Nanobubble Technology in Environmental Engineering: Revolutionization Potential and Challenges*. Environmental Science & Technology.

Meegoda, J. N., Hewage, S. A., & Batagoda, J. H. (2018). *Stability of Nanobubbles*. New Jersey: Environmental Engineering Science.

N.Bellefontaine, F.Haag, O.Linden, & J.Matheickal. (2010). *Emerging Ballast Water Management Systems*. Sweden: IMO-WMU Research and Development Forum.

nanoComposix. (2019). *Silica Physical Properties*. nanoComposix.

Ohgaki, K., Khanh, N. Q., Joden, Y., Tsuji, A., & Nakagawa, T. (2010). *Physicochemical approach to nanobubble solutions*. Chemical Engineerin Science.

Penru, Y. (2013). *Disinfection of Seawater: Application of UV and Ozone*. Ozone: Science and Engineering.

Raaymakers, E. (2001). *1st International Ballast Water Treatment (R&D Symposium) (Globalballast Monograph Series No.5)*. London: Global Ballast Water Management Programme.

Sanguri, M. (2010). *Ballast Water Management Plans and Different Methods of Ballast Water Exchange*. New York: Bright Hub Engineering.

Scott Sutton, P. (2006). *Measurement of Cell Concentration in Suspension by Optical Density*. The Microbiology Network, inc.

Shah, A. D. (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.

Shimadzu. (2021). *Particle Size Distribution Calculation Method*. Shimadzu, Excellence in Science.

Shimadzu. (2015). *SALD-7500nano Particle Size Analyzer from Shimadzu*. Labcompare.

Shimadzu. (2009). *Uv-1280 | Shimadzu Europa*. Labcompare.

Singh, B. (2021). *Ballast Water Exchange and Management Plan- Everything You Wanted to Know*. Marine in Sight.

Temesgen, T. (2017). *Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: A review*. Science Direct.

Ulatowski, K., & Sobieszuk, P. (2020). *Gas nanobubble dispersions as the important agent in environmental processes – generation methods review*. Water and Environment Journal.

UNCTAD. (2017). *Review of Maritime Transport*. New York and Geneva: UNCTAD.

USEPA. (2011). *Ballast Water Self Monitoring*. Washington: Office of Wastewater Management.

Wada, Y., Onoe, K., & Matsumoto, M. (2021). *Organic Compound Degradation Induced by Br Oxidation with O3 Fine Bubble Injection into Seawater*. Taylor & Francis.

Wankhede, A. (2021). *What is Ballasting and De-ballasting?* India: Marine Insight.

Werschkun, B., Banerji, S., Basurko, O. C., David, M., Fuhr, F., Gollasch, S., και συν. (2014). *Emerging risks from ballast water treatment: The run-up to the International Ballast Water Management Convention*. Science Direct.

Xia, Z., & Hu, L. (2018). *Treatment of organics contaminated wastewater by ozone micro-nano-bubbles*. Water (Switzerland).

Βαλαβανίδης, Θ., & Ευσταθίου, Κ. (2009). *Η χημική ένωση του μήνα- Όζον*. Αθήνα: Τμήμα Χημείας- ΕΚΠΑ.

Θεοδώρου, Α. (2011). *Συστήματα διαχείρισης έρματος (Ballast Water Management)*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Κάπαρη-Αλιάζη, Α. (2016). *Συστήματα Επεξεργασίας Θαλάσσιου Έρματος - Συγκριτική Μελέτη*. Πανεπιστήμιο Πειραιά - Τμήμα Ναυτιλιακών Σπουδών.

Κοτζιά, Α. (2018). *Μεταφορά οργανισμών μέσω του θαλάσσιου έρματος των πλοίων: ανάλυση επιπτώσεων και μέθοδοι εξάλειψης του προβλήματος*. Πολυτεχνείο Κρήτης - Σχολή Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης.

Κουβαράκης, Γ. (2020). *Εισήγηση- Ιοντικής Χρωματογραφίας*. Τμήμα Χημείας- Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Λάου, Ε. (2017). *Έρμα - Οικολογικές & Οικονομικές Επιπτώσεις - Πρόσφατοι Κανονισμοί & Προδιαγραφές του IMO και της USCG*. Πανεπιστήμιο Πειραιά - Τμήμα Ναυτιλιακών Σπουδών.

Πούλιος, Π., & Θεοδώρα, Χ. (2007). *Η ΔΙΤΤΗ ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ*. Θεσσαλονίκη: Τμήμα Χημείας- ΑΠΘ.

ΤΕΙ Λάρισας. (2017). *ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: Βασικές αρχές φωτομετρίας και χρωματομετρικών αναλύσεων*. Λάρισα: ΤΕΙ Λάρισας.

Χαριτωνίδης, Ν. (2015). *5.Σειρά εργασιών σε μονάδες προϊόντων ελάχιστης επεξεργασίας*. Cryologic.gr.