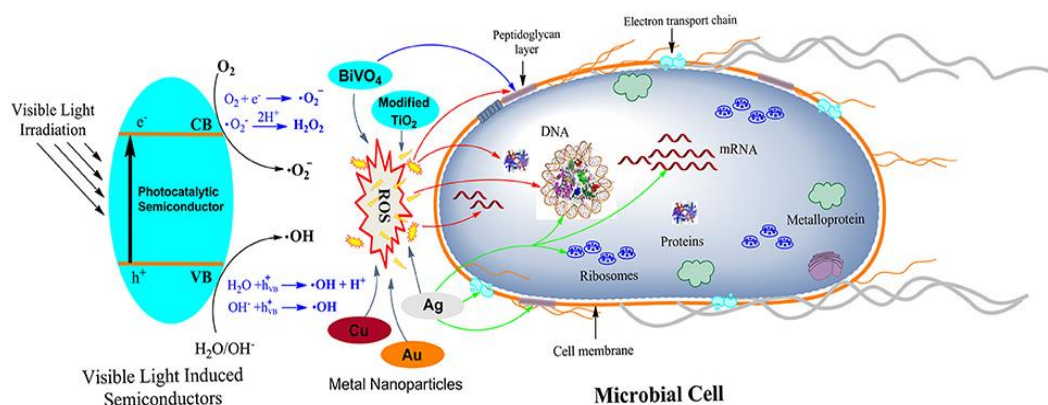




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ (I)
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Απολύμανση υδάτων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης -
Εφαρμογή σε υγρά απόβλητα και ιαματικά ύδατα

Διπλωματική Εργασία



Λύσκας Γεώργιος

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Ε. Α. Παυλάτου

ΑΘΗΝΑ 2019

*Αφιερωμένο στους
γονείς μου.*

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	5
Κατάλογος εικόνων	8
Ευχαριστίες.....	10
Περίληψη.....	11
Λέξεις κλειδιά.....	12
Abstract	13
Keywords.....	14
Κεφάλαιο 1 ^ο : Θεωρητικό υπόβαθρο.....	15
1.1 Εισαγωγή.....	15
1.2 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης.....	15
1.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση.....	19
1.2.1 Εισαγωγή.....	19
1.2.2 Ημιαγώγιμα υλικά	20
1.2.2.1 Διέγερση ημιαγωγών μέσω ακτινοβολίας	22
1.3 Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο.....	23
1.4 Φωτοκαταλυτική δράση και μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO ₂	25
1.4.1 Γενική περιγραφή μηχανισμού.....	25
1.4.2 Περιγραφή μηχανισμού φωτοκατάλυσης TiO ₂	29
1.4.2.1 Ιδιότητες και δομή TiO ₂	29
1.4.2.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης.....	32
1.4.2.3 Απόδοση φωτοκαταλυτικού μηχανισμού TiO ₂	35
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1 ^ο).....	38
Κεφάλαιο 2 ^ο : Μελέτες περιπτώσεων.....	42
Α' περίπτωση μελέτης: Χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την απολύμανση των λυμάτων της μονάδας βιολογικού καθαρισμού της Αντιπάρου	42
2.1 Θεωρητικό μέρος.....	42
2.1.1 Υγρά απόβλητα-Σύσταση-Νομοθεσία.....	42
2.1.1.1 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων	42
2.1.1.2 Νομοθετικό πλαίσιο διαχείρισης υγρών αποβλήτων.....	47
2.1.1.3 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων	49
2.1.2 Η μονάδα βιολογικού καθαρισμού λυμάτων της Αντιπάρου	55
2.2 Πειραματικό μέρος.....	59

2.2.1 Δειγματοληψία – Χημική ανάλυση λυμάτων.....	59
2.2.2 Φωτοκατάλυση - περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	62
2.2.2.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	62
2.2.2.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	63
2.2.2.3 Χημικές αναλύσεις λυμάτων μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης.....	65
2.2.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων.....	67
2.2.4 Συμπεράσματα εφαρμογής της μεθόδου φωτοκατάλυσης για την απολύμανση λυμάτων του βιολογικού καθαρισμού της Αντιπάρου:.....	72
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2°).....	74
Κεφάλαιο 3°: Μελέτες περιπτώσεων.....	75
Β' περίπτωση μελέτης: Χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την εξυγίανση των υδάτων του Σπηλαίου Ανυγρίδων Νυμφών.....	75
3.1 Θεωρητικό μέρος.....	75
3.1.1 Ιαματικές πηγές – χαρακτηριστικά και χημική σύσταση.....	75
3.1.1.1 Χημική σύσταση ιαματικών υδάτων.....	75
3.1.1.2 Διάκριση ιαματικών πηγών βάση της χημικής τους σύστασης.....	76
3.1.2 Ιαματικές πηγές σπηλαίου Καϊάφα (θέση – περιγραφή).....	77
3.1.3 Υφιστάμενη κατάσταση χώρων Ανυγρίδων Νυμφών.....	78
3.1.4 Ρυπογόνοι παράγοντες ιαματικών υδάτων.....	78
3.2 Πειραματικό μέρος.....	82
3.2.1 Συλλογή δειγμάτων.....	82
3.2.2 Χημικές αναλύσεις.....	83
3.2.3 Μικροβιολογική ανάλυση.....	91
3.2.4 Ενέργειες για την εξυγίανση των Ιαματικών Λουτρών.....	93
3.2.4.1 Μεθοδολογία καθαρισμού των υδάτων.....	93
3.2.4.2 Επιλογή μεθοδολογίας απολύμανσης των υδάτων.....	93
3.2.4.3 Επιλογή ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	95
Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	96
Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	96
Αποτελέσματα μετρήσεων μετά την φωτοκατάλυση και σχολιασμός.....	96
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3°).....	99
Κεφάλαιο 4°: Συμπεράσματα.....	100
Παράρτημα Ι:.....	102
<i>Ισχύουσα νομοθεσία ιαματικών πηγών.....</i>	102
Παράρτημα ΙΙ:.....	104

Αναλυτική περιγραφή μεθόδων χημικών αναλύσεων 104

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα I: Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου. (α) Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη. (β) Δύο ζώνες επικαλυπτόμενες. (γ) Μια σχεδόν συμπληρωμένη ζώνη διαχωριζόμενη από μια σχεδόν κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα. (δ) Μια πλήρης και μια κενή ζώνη, διαχωριζόμενες από μεγάλο ενεργειακό χάσμα ^[7]	21
Εικόνα II: Αρχή λειτουργίας ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου ^[8]	25
Εικόνα III: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης, όπου κάτω βρίσκεται η ζώνη σθένους και πάνω η ζώνη αγωγιμότητας ^[14]	26
Εικόνα IV: Διεργασία φωτοκαταλυτικής διάσπασης νερού ^[14]	27
Εικόνα V: Κρυσταλλική δομή (α) ανατάση, (β) μπρουκίτη και (c) ρουτιλίου ^[40]	30
Εικόνα VI: Γραφική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικών ρύπων στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματιδίου τιτανίας, όπου VB είναι η ζώνη σθένους και CB είναι η ζώνη αγωγιμότητας ^[14]	33
Εικόνα VII: Γεωγραφική θέση Αντιπάρου (αριστερά) και μονάδας βιολογικού καθαρισμού (δεξιά) ^[10]	56
Εικόνα VIII: Σχηματική απεικόνιση σταδίων λειτουργίας μονάδας βιολογικού καθαρισμού Αντιπάρου ^[10]	58
Εικόνα IX: Συγκριτικό γράφημα των συγκεντρώσεων διάφορων παραμέτρων πριν και μετά τη διεργασία της χλωρίωσης.....	61
Εικόνα X: Συγκριτικό γράφημα των συγκεντρώσεων βακτηριδίων πριν και μετά τη διεργασία της χλωρίωσης.....	61
Εικόνα XI: Διάταξη φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα εξωτερικά.....	62
Εικόνα XII: Διάταξη φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα εσωτερικά.....	63
Εικόνα XIII: Το λύμα έχει προστεθεί στην δεξαμενή φωτοκατάλυσης.....	64
Εικόνα XIV: Επεξεργασμένο λύμα μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης.....	64
Εικόνα XV: Τα ιαματικά λουτρά Καϊάφα όπως φαίνονται από την λιμνοθάλασσα ^[5]	77
Εικόνα XVI: Κάτοψη του σπηλαίου των Ανυγρίδων Νυμφών ^[5]	78
Εικόνα XVII: Συσσώρευση στερεών ρύπων (A) πριν το θυρόφραγμα (έξοδος) και (B) μετά το θυρόφραγμα ^[5]	79
Εικόνα XVIII: Ύπαρξη νυχτερίδων στο σπήλαιο K2 ^[5]	80
Εικόνα XIX: Κυανοβακτηριακές αναπτύξεις και αναπτύξεις ευκαρυωτικών φυκών στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του σπηλαίου ^[5]	80
Εικόνα XX: Σιδηροκατασκευή σπηλαίου K2 ^[5]	81

Εικόνα ΧΧΙ: Σημεία δειγματοληψίας, όπου Κ1 είναι το Σπήλαιο 1, Κ2 είναι το Σπήλαιο 2, Κ3 το Σπήλαιο 3, Έξοδος είναι το εξωτερικό σημείο μεταξύ λιμνοθάλασσας και σπηλαίου 3, Γεώτρηση είναι η γεώτρηση από την οποία τροφοδοτείται η πισίνα και Πισίνα είναι ο χώρος που έχει στην παρούσα φάση αντικαταστήσει τα σπήλαια. 82

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας νιώθω την υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους αυτούς που συνέβαλαν στην ομαλή διεξαγωγή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Ευαγγελία Παυλάτου για την ανάθεση του θέματος, τις υποδείξεις και την καθοριστική συμβολή της σε οποιοδήποτε ζήτημα προέκυψε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Η επιστημονική της καθοδήγηση και αρωγή οφείλονται για την ποιότητα, καθώς και τη διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας.

Σημαντικό μέρος των ευχαριστιών θα ήθελα να εκφράσω στους υποψήφιους διδάκτορες Ε.Μ.Π Δημήτρη Τσούκληρη και Μαρία-Άννα Γάτου για τη συνεχή και πολύτιμη καθοδήγηση, τις συμβουλές, τη συμπαράσταση και την αμέριστη βοήθειά τους σε όλη την πορεία εκπόνησης της εργασίας μου.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας για τη φιλική τους παρουσία και τη συνδρομή τους στην αρμονική λειτουργία του εργαστηρίου.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη συμπαράσταση και την υπομονή τους κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης και συγγραφής της διπλωματικής μου εργασίας.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση της απολυμαντικής ικανότητας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης δε δύο διαφορετικές περιπτώσεις. Από τη μία, μελετάται η απολύμανση των υγρών αποβλήτων του βιολογικού καθαρισμού της Αντιπάρου και από την άλλη η εξυγίανση των υδάτων των ιαματικών πηγών του σπηλαίου Ανυγρίδων Νυμφών (σπήλαιο Καϊάφα). Στην πρώτη περίπτωση, εξετάζεται η μείωση του μικροβιολογικού φορτίου των λυμάτων, με στόχο την επαναχρησιμοποίησή τους σε αρδευτικούς σκοπούς, σύμφωνα με τα όρια που θέτει η νομοθεσία. Στη δεύτερη περίπτωση, εκτός της μείωσης του μικροβιολογικού φορτίου, εξετάζεται και η ταυτόχρονη διατήρηση του ιαματικού χαρακτήρα των υδάτων.

Την τελευταία δεκαετία, η ραγδαία επιδείνωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης έχει επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό και τα ύδατα του πλανήτη. Λόγω της επιτακτικής ανάγκης για αναζήτηση νέων τεχνολογιών και μεθόδων επεξεργασίας του νερού, οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.) εφαρμόζονται όλο και περισσότερο, καθώς πρόκειται για μεθόδους ιδιαίτερα οικονομικές και αποτελεσματικές. Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, μελετάται μια από τις πιο σημαντικές και ευρέως χρησιμοποιούμενες Π.Ο.Μ.Α., η ετερογενής φωτοκατάλυση. Πιο συγκεκριμένα, σκοπός της εργασίας είναι να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης α) στην απολύμανση υγρών αποβλήτων βιολογικού καθαρισμού, β) στην απολύμανση ιαματικών υδάτων και πως αυτή επηρεάζει τον ιαματικό τους χαρακτήρα. Παράλληλα, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και για την εκτέλεση των πειραμάτων φωτοκατάλυσης, κατασκευάζεται ειδική διάταξη προσομοίωσης φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα.

Αρχικά, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην απολύμανση των υγρών αποβλήτων του βιολογικού καθαρισμού της Αντιπάρου. Τα λύματα επεξεργάστηκαν με εφαρμογή ετερογενούς φωτοκατάλυσης με χρήση του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ως φωτοκαταλύτη και υπεριώδη UV ακτινοβολία. Η επιλογή του συγκεκριμένου καταλύτη έγινε λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει συγκριτικά με άλλους, ενώ η συγκεκριμένη ακτινοβολία είναι πιο αποδοτική κατά τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν μικροβιολογικές αναλύσεις σε δείγματα των λυμάτων ώστε να διαπιστωθεί το μικροβιολογικό τους φορτίο, σε εντερόκοκκους και στρεπτόκοκκους. Στη συνέχεια, έλαβε χώρα η φωτοκατάλυση των υγρών αποβλήτων για μία ώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος και έπειτα πραγματοποιήθηκε μικροβιολογική ανάλυση του επεξεργασμένου λύματος, ώστε να ελεγχθεί η μείωση των μικροβίων

Αντίστοιχα, η φωτοκατάλυση με TiO_2 και UV ακτινοβολία εφαρμόστηκε στην εξυγίανση των ιαματικών υδάτων του σπηλαίου των Ανυγρίδων Νυμφών. Η περίπτωση αυτή διαφέρει από

την προηγούμενη καθώς πέρα από την ελάττωση του μικροβιολογικού φορτίου, εξίσου σημαντικό είναι να μην αλλοιωθεί ο ιαματικός χαρακτήρας των υδάτων. Για τον σκοπό αυτό, αρχικά πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις ώστε να μετρηθούν οι ποσότητες των ενώσεων που καθορίζουν τον ιαματικό χαρακτήρα των νερών και μικροβιολογικές αναλύσεις για την εξακρίβωση της ύπαρξης ανεπιθύμητων μικροοργανισμών στα ιαματικά ύδατα. Κατόπιν, εφαρμόστηκε φωτοκατάλυση για την απολύμανση των ιαματικών υδάτων στην ίδια διάταξη και στις συνθήκες που έλαβε χώρα προηγουμένως. Τέλος, ακολούθησε επανάληψη των αναλύσεων μετά τη φωτοκατάλυση ώστε να κριθεί εάν η μέθοδος ήταν επιτυχής.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν, στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων, το μικροβιακό φορτίο πριν την φωτοκατάλυση ξεπερνάει τα όρια που θέτει η νομοθεσία για την επαναχρησιμοποίησή του. Μετά τη χρήση της μεθόδου, διαπιστώνεται η εξάλειψη των μικροβίων, γεγονός που καθιστά το επεξεργασμένο νερό κατάλληλο για άρδευση αφού πληροί τις νομοθετικές προϋποθέσεις. Παράλληλα, όσον αφορά την δεύτερη περίπτωση, το μικροβιακό φορτίο των ιαματικών υδάτων έχει μειωθεί κατά 100% μετά την φωτοκατάλυση. Επιπλέον, ο ιαματικός του χαρακτήρας παραμένει αναλλοίωτος, σύμφωνα με τις μετρήσεις.

Αποδεικνύεται ότι η ετερογενής φωτοκατάλυση με διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί μια πολύ αποτελεσματική μέθοδο όχι μόνο για απλές περιπτώσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή τους, αλλά και για πιο περίπλοκες, καθώς έχει την ικανότητα να απολυμαίνει και ταυτόχρονα να μην επηρεάζει τα ιαματικά ύδατα.

Λέξεις κλειδιά

Ετερογενής φωτοκατάλυση, διοξείδιο του τιτανίου, βιολογικός καθαρισμός λυμάτων, απολύμανση, χλωρίωση, ιαματικές πηγές, ιαματικός χαρακτήρας

Abstract

During the recent years, the extreme increase of the environmental pollution has extremely affected the water of the planet. On account of the urgent searching for new technologies and ways of water and wastewater treatment, the use of the Advanced Oxidation Processes (AOPs) is blooming, because of their efficiency, economical and environment-friendly advantages over conventional remediation methodologies. In the context of the current experimental research project, one of the most widely used AOPs is studied, the heterogeneous photocatalysis.

In particular, the main purpose of this project is the examination of the efficiency of photocatalysis on two different cases: a) on the disinfection of effluent of a wastewater treatment plant, b) on the disinfection of hot springs water and how the medicinal properties are affected by this treatment. Thus, a simulation photocatalysis tank is constructed for the conduction of the experiments.

Firstly, the disinfection of the wastewater of Antiparos' biological treatment is investigated. The method of heterogeneous photocatalysis with TiO_2 and UV blacklight was used for this purpose. Titanium dioxide was selected as the catalyst owing to its benefits compared to other catalysts, while the UV blacklight was selected because of its effectiveness during the photocatalysis. After the photocatalytic process, the wastewater samples were analyzed chemically and biologically, in order that their coliforms and bacteria amounts are measured. Subsequently, the wastewater was treated by the photocatalytic process for alternate time durations and catalyst quantities and the chemical and biological analysis was repeated in order to examine the decrease of the microorganisms.

Respectively, the titanium dioxide – UV light photocatalysis is used for the disinfection of the waters of Anigrídon Nymphs Caves hot springs. This particular case is different from the wastewater treatment processes, since apart from the bacterial decrease, it is crucial that the medicinal abilities of the waters are not affected. Due to this case, chemical analyses were conducted for the examination of the chemical substances which determine the medicinal characteristics of the waters and microbiological analysis for the confirmation of existence of toxic microorganisms. As for the hot spring waters treatment, the process of photocatalysis was conducted, while these experiments were held in the same tank. Finally, the analyses were repeated so the effectiveness of the method is evaluated.

According to the results, as far as the treatment of the wastewater, the bacterial levels before the photocatalysis are exceeding the levels that have been determined by the legislation for the wastewater reuse. However, after the disinfection process, the measurements prove that the bacteria have been completely destructed; therefore the treated wastewater is considered suitable for irrigation in accordance of the legislation. As for the hot spring waters case, the

microbial load has decreased to 0 with the usage of photocatalysis. Furthermore, the medicinal characteristics of the hot spring waters have not been distorted.

In conclusion, it is demonstrated that the TiO₂ heterogeneous photocatalysis is an efficient disinfectant process that applies into both a case of wastewater treatment and a more complex situation like the consolidation and the simultaneous preservation of its medicinal properties.

Keywords

Heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, biological wastewater treatment, disinfection, decontamination, chlorination, hot springs, hot spring waters characteristics

Κεφάλαιο 1^ο: Θεωρητικό υπόβαθρο

1.1 Εισαγωγή

Από τα μέσα του περασμένου αιώνα, το πρόβλημα της υποβάθμισης της ποιότητας των υδάτων, λόγω της απεριόριστης χρήσης βιομηχανικών προϊόντων, έχει καταστεί ιδιαίτερος κρίσιμος, καθώς τα βιομηχανικά παραπροϊόντα και απόβλητα επεξεργάζονται μερικώς ή/και καθόλου με συμβατικές βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας.

Η έρευνα και η ανάπτυξη νέων, καινοτόμων τεχνολογιών την τελευταία δεκαετία απέδειξαν ότι οι *Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α - Advanced Oxidation Processes, AOP)* αποτελούν πολλά υποσχόμενες τεχνικές επεξεργασίας τόσο υγρών αποβλήτων, όπως στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όσο και αέριων ρύπων.

Ως **προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης** ορίζονται οι οξειδωτικές μέθοδοι που λαμβάνουν χώρα στην υγρή ή στην αέρια φάση, οι οποίες βασίζονται στην ανάπτυξη ριζών υδροξυλίου, ως ενδιάμεσο προϊόν κατά τη διάρκεια του μηχανισμού, έχοντας ως αποτέλεσμα την οξείδωση του ρύπου που είχε τεθεί ως «στόχος». Η ρίζα υδροξυλίου (HO[•]) αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο ^[1]. Οι ελεύθερες ρίζες στις οξειδωτικές αυτές μεθόδους (Π.Ο.Μ.Α.) δημιουργούνται μέσω μιας σειράς μεθόδων, όπως (βλ. παράγραφο 1.2):

- i. Φωτοχημικά με υπεριώδη ακτινοβολία (παρουσία ενός ισχυρού οξειδωτικού παράγοντα ή ενός ημι-αγώγιμου υλικού),
- ii. Με καταλυτικές διεργασίες Fenton και photo-Fenton,
- iii. Με υπερήχους,
- iv. Ηλεκτροχημικά, κτλ.

1.2 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας και αντιρρύπανσης των υδάτων, που βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή έως σήμερα, σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται αναποτελεσματικές και μη οικονομικές, εξαιτίας της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν βιο-αποικοδομούνται ή αποικοδομούνται πολύ δύσκολα ^{[2],[3]}. Παράλληλα, δεν δύνανται να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας αποβλήτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες, όπως για παράδειγμα φυτοφάρμακα, χρωστικές ουσίες, κλπ.

Μέσω της χρήσης χημικών μεθόδων οξείδωσης, επιτυγχάνεται η πλήρης καταστροφή των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, οι οποίες είναι ιδιαίτερα απειλητικές για την ισορροπία των οικοσυστημάτων. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι είναι ικανές να μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές

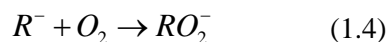
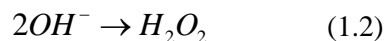
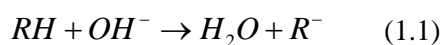
σε ακίνδυνες μορφές ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν έπειτα να βιο-αποικοδομηθούν με μεγαλύτερη ευκολία. Το χλώριο και τα παράγωγά του αποτελούν τις πλέον κοινές ουσίες, που χρησιμοποιούνται ως μέσα οξείδωσης και απολύμανσης. Παρόλα αυτά, παρουσιάζουν αρκετά σημαντικά μειονεκτήματα. Αρχικά, δημιουργούνται χλωριωμένα οργανικά παράγωγα, τα οποία στην πλειονότητα των περιπτώσεων είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, καθώς είναι τοξικά, καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα, κτλ. Επιπλέον, τόσο το χλώριο όσο και τα παράγωγά του, συχνά αδυνατούν να αδρανοποιήσουν τους οργανικούς ρύπους, λόγω της σχετικά μειωμένης οξειδωτικής τους δράσης. Συγχρόνως, η απελευθέρωση των παραπροϊόντων χλωρίου αυξάνει την αλατότητα των υδάτων, γεγονός που προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις.

Τις τελευταίες δεκαετίες, στο πλαίσιο αναζήτησης εναλλακτικών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων αντιρρύπανσης (καθαρές τεχνολογίες), παρατηρείται ένα διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για την εφαρμογή των ονομαζόμενων «Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης». Οι τεχνολογίες αυτές, βασίζονται είτε στη χρήση ισχυρού οξειδωτικού παράγοντα, όπως το όζον (O_3) ή το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), είτε στη χρήση μεθόδων, όπως η φωτόλυση (UV-B, UV-C), η υγρή οξείδωση (υψηλή θερμοκρασία και πίεση) παρουσία ή όχι καταλύτη, η ηλεκτροχημική επεξεργασία, το αντιδραστήριο Fenton και photo-Fenton, η ετερογενής φωτοκατάλυση ($TiO_2/UV-A$), κτλ.. Η εφαρμογή των μεθόδων αυτών αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική, ειδικότερα κατά τον συνδυασμό με βιολογικές διεργασίες.

Πλέον, οι προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι βρίσκουν εφαρμογή στην αποδόμηση μεγάλου εύρους ενώσεων και καθίστανται χρήσιμες κατά την διαδικασία της επεξεργασίας των λυμάτων. Συγκεκριμένα, εφαρμόζονται είτε ως στάδιο προ-επεξεργασίας, πριν τη βιολογική επεξεργασία, για την αποδόμηση δύσκολα βιο-αποδομήσιμων αποβλήτων (βιομηχανικά απόβλητα), είτε ως τελικό στάδιο επεξεργασίας (τριτοβάθμια επεξεργασία) για την ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης ορισμένων τοξικών ενώσεων, που ενδεχομένως εξακολουθούν να υπάρχουν μετά την επεξεργασία. Οι μέθοδοι αυτές βρίσκουν ιδιαίτερη εφαρμογή για την επεξεργασία των λυμάτων με στόχο την επαναχρησιμοποίησή τους.

Οι AOPs συνήθως παράγουν ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (HO^*), οι οποίες είναι ιδιαίτερα δραστικές και μη επιλεκτικές. Κατά την αντίδρασή τους με οργανικές ενώσεις, οι ρίζες υδροξυλίου αποσπών άτομα υδρογόνου ή προστίθενται στο μόριο, δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες οδηγούν τελικά στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O και ανόργανα ιόντα. Η παραγωγή των ριζών HO^* προέρχεται από τη διάσπαση του μοριακού όζοντος, καθώς και από τη φωτόλυση του H_2O_2 των νιτρικών, των νιτρωδών, αλλά και κατά τις αντιδράσεις Fenton. Ένα άτομο υδρογόνου της οργανικής ένωσης R αφαιρείται από τις ρίζες

υδροξυλίου που έχουν σχηματιστεί και με τον τρόπο αυτό εκκινείται μία σειρά από αλυσιδωτές αντιδράσεις:



Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του υγρού αποβλήτου καθορίζουν την απόδοση των προχωρημένων μεθόδων αντιρρύπανσης. Συγκεκριμένα, ο μηχανισμός αδρανοποίησης των διαφόρων ρύπων με τη χρήση οξειδωτικών μεθόδων, αποτελεί μια πολύπλοκη διεργασία πολλών σταδίων, η οποία εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το pH, τη συγκέντρωση των ρύπων, την ύπαρξη άλλων ανόργανων και οργανικών συστατικών, κτλ. Γενικά, η πλήρης οξείδωση των ρύπων δεν είναι αναγκαία σε όλες τις περιπτώσεις. Η ελάττωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιο-αποικοδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων είναι καθοριστικής σημασίας, ώστε να επιτευχθεί το βέλτιστο δυνατό αποτέλεσμα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος, μέσω του συνδυασμού της χημικής οξείδωσης με μία συμβατική επεξεργασία χαμηλού κόστους (π.χ. βιολογική).

Οι Π.Ο.Μ.Α. συνήθως χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες: τις *φωτοχημικές*, όπου ο κύριος παράγοντας της δημιουργίας των ριζών υδροξυλίου είναι η παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και τις *μη φωτοχημικές* (Πίνακας I).

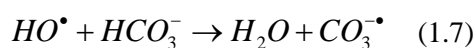
Πίνακας I: Οι κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται οι Π.Ο.Μ.Α.

Φωτοχημικές	Μη φωτοχημικές
Φωτόλυση	Οζονόλυση με ή χωρίς H ₂ O ₂
O ₃ /UV-C	Υγρή οξείδωση
H ₂ O ₂ /UV-C	Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)
photo-Fenton (Fenton + UV-A, UV-B)	Ηλεκτροχημική οξείδωση
TiO ₂ /UV-A (ηλιακή απολύμανση)	Ραδιόλυση
	Οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες

Μερικές από αυτές βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εφαρμογής, άλλες δε στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα ^{[1],[4]}. Τα πλεονεκτήματα των μεθόδων αυτών μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα ^[5]:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος σε άλλη φάση.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές/τοξικές οργανικές και ανόργανες ουσίες. Σημαντικό πλεονέκτημα των ριζών HO• είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε σχεδόν όλων των ειδών τα απόβλητα που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Μεγάλη δραστηριότητα των ριζών υδροξυλίου με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται μικροί χρόνοι αντίδρασης.
- Μεγάλες αποδόσεις σε ό,τι αφορά την καταστροφή των ρύπων.
- Η προ-επεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις μεθόδους αυτές διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιο-αποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης της τοξικότητας των λυμάτων σε πολλές περιπτώσεις.
- Η προ-επεξεργασία των λυμάτων καθιστά μεθόδους, όπως η αντίστροφη ώσμωση και η ιοντοανταλλαγή, κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής ανάπτυξης συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Συντελούν στην δραστηκή μείωση της παραγόμενης λάσπης.
- Υπάρχει η δυνατότητα αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα την σημαντική μείωση του κόστους επεξεργασίας (ηλιακή απολύμανση – solar detoxification).

Τα κύρια μειονεκτήματα της εφαρμογής των προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης αποτελούν το υψηλό κόστος επεξεργασίας και η παρουσία ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων στα φυσικά νερά. Σε ό,τι αφορά την παρουσία των ιόντων HCO₃⁻ και CO₃²⁻, τα οποία εντοπίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά νερά, αντιδρούν με τις ρίζες HO• και οδηγούν στην ανάπτυξη ριζών με χαμηλότερο δυναμικό αναγωγής:



Το υψηλό κόστος επεξεργασίας οφείλεται στα σχετικά ακριβά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται. Στην περίπτωση επεξεργασίας ιδιαίτερα επιβαρυσμένων αποβλήτων, το κόστος επεξεργασίας αυξάνεται ακόμη περισσότερο εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων που απαιτούνται.

Λαμβάνοντας υπόψη το ότι δεν απαιτείται η πλήρης οξείδωση των ρύπων, η πιθανή δημιουργία υβριδικών συστημάτων επεξεργασίας είναι σε θέση να παρακάμψει το οικονομικό ζήτημα. Καθοριστικής σημασίας είναι η ελάττωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιο-αποικοδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξείδωσης με μια χαμηλού κόστους συμβατική μέθοδο επεξεργασίας, όπως για παράδειγμα η βιολογική επεξεργασία, να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος. Προς αυτή την κατεύθυνση έχουν ήδη ξεκινήσει να καταβάλλονται προσπάθειες ^[6].

Ιδιαίτερη θέση μεταξύ των προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης κατέχουν η ομογενής και η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση, καθώς σε αυτές τις περιπτώσεις είναι δυνατή η ενεργοποίηση των αντιδράσεων δημιουργίας ριζών HO^{*} με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός. Με αυτόν τον τρόπο, εξασφαλίζεται η ουσιαστική συμβολή των ήπιων μορφών ενέργειας (ηλιακή ενέργεια) στη διαδικασία καθαρισμού και αποκατάστασης του περιβάλλοντος.

1.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση

1.2.1 Εισαγωγή

Η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει αποδειχθεί ότι είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την αποδόμηση πολλών οργανικών ρύπων, με σημαντικό πλεονέκτημα το γεγονός ότι πραγματοποιείται κάτω από σχετικά ήπιες συνθήκες αντίδρασης. Αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνεων παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, επιφέροντας την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς να επιβαρύνουν περαιτέρω το περιβάλλον.

Συγκρινόμενη με άλλες συμβατικές χημικές οξειδωτικές μεθόδους, η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι πιο αποτελεσματική, εξαιτίας του μικρού οικονομικού κόστους των ημιαγωγών αλλά και του γεγονότος ότι είναι ιδιαίτερα αποδοτικοί στην ανοργανοποίηση διαφόρων ανθεκτικών συστατικών.

Η σημαντική ανάπτυξη της την τελευταία δεκαετία, οφείλεται σε μια σειρά πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους. Κάποια από τα πλεονεκτήματα αυτά είναι:

- Η χρήση για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων.
- Η πλήρης φωτοκαταλυτική οξείδωση των οργανικών μορίων.

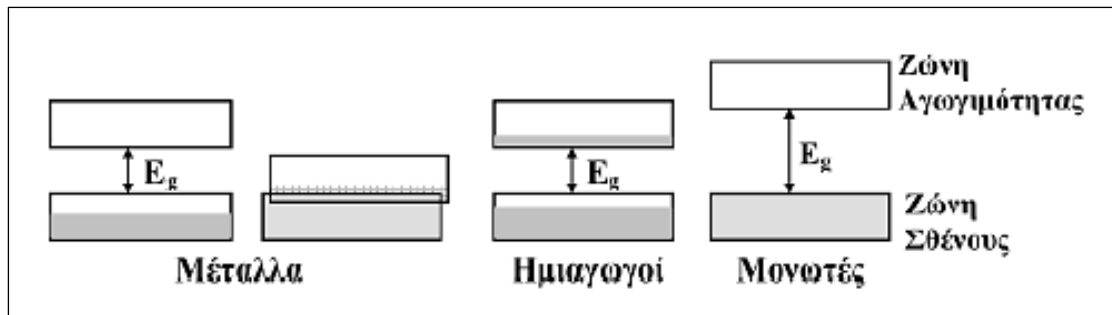
- Η χρήση ημιαγώγιμων υλικών που είναι βιολογικά και χημικά αδρανή ως φωτοκαταλύτες, όπως για παράδειγμα το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2).
- Το σχετικά χαμηλό κόστος αυτών των υλικών.
- Η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησής τους, με αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του κόστους της μεθόδου, καθώς και την αποφυγή επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος.
- Η απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.
- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης της ηλιακής ακτινοβολίας για την ενεργοποίηση του καταλύτη.

1.2.2 Ημιαγώγιμα υλικά

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων τα καθιστούν στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος. Συγκεκριμένα, τα ημιαγώγιμα νανοσωματίδια είναι αυτά που αποτελούν τη βάση της τελευταίας και τρέχουσας τεχνολογικής επανάστασης. Για να γίνει κατανοητό τι ακριβώς είναι ένας ημιαγωγός, πρέπει πρώτα να γίνει μία αναφορά στην *κβαντομηχανική θεωρία των ζωνών ή ταινιών (band theory)*.

Τα ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία είναι υπεύθυνα για τη σύνδεση των ατόμων σε ένα κρύσταλλο μπορεί να είναι είτε στενά συνδεδεμένα με τα ιόντα ή μπορεί να είναι ελεύθερα να κυκλοφορούν μέσα από το περιοδικό πλέγμα. Αντίστοιχα, μιλάμε για τους μονωτές και τα μέταλλα. Ημιαγωγοί είναι η ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ των δύο αυτών περιπτώσεων.

Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών, σε έναν κρύσταλλο πολλών ατόμων κάθε στάθμη ηλεκτρονίων ανάγεται σε ζώνη ενέργειας περιλαμβάνοντας μέσα της N στάθμες ενέργειας για N άτομα. Οι πιο κρίσιμες ζώνες για ανταλλαγή ηλεκτρονίων είναι η πλήρως συμπληρωμένη με ηλεκτρόνια σθένους ή ζώνη σθένους και η αμέσως ανώτερη ζώνη ενέργειας, η *ζώνη αγωγιμότητας*. Ανάμεσά στις δύο αυτές ζώνες υφίσταται ένα *ενεργειακό χάσμα* (απαγορευμένη ζώνη), το οποίο στους μονωτές εμφανίζεται να είναι ευρύ καθιστώντας τη μεταπήδηση ηλεκτρονίων δύσκολη, ενώ στους αγωγούς το εύρος είναι σχετικά μικρό και η ζώνη σθένους μερικώς συμπληρωμένη (Εικόνα I). Στα μέταλλα, η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους στο απόλυτο μηδέν λέγεται *στάθμη Fermi* και η ενέργεια που αντιστοιχεί σε αυτή την κατάσταση ονομάζεται ενέργεια Fermi (E_f). Στους μονωτές η στάθμη Fermi είναι η ανώτερη στάθμη που θα μπορούσε να καταληφθεί. Μόνο ηλεκτρόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια Fermi μπορούν να είναι ενεργά και να επιταχυνθούν λόγω της παρουσίας ηλεκτρικού πεδίου.



Εικόνα 1: Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου. (α) Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη. (β) Δύο ζώνες επικαλυπτόμενες. (γ) Μια σχεδόν συμπληρωμένη ζώνη διαχωριζόμενη από μια σχεδόν κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα. (δ) Μια πλήρης και μια κενή ζώνη, διαχωριζόμενες από μεγάλο ενεργειακό χάσμα [7].

Τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στη διαδικασία αγωγιμότητας ονομάζονται *ελεύθερα ηλεκτρόνια*, ενώ απαντάται και μια άλλη ηλεκτρονιοακή οντότητα σε ημιαγωγούς και μονωτές, η *οπή*. Οι οπές έχουν μικρότερη ενέργεια από τη Fermi, αλλά συμμετέχουν επίσης στην ηλεκτρονιοακή αγωγή. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι, δηλαδή, συνάρτηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών.

Στους ημιαγωγούς, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μετακινούνται εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Έτσι, σε χαμηλές θερμοκρασίες το υλικό συμπεριφέρεται ως μονωτής, ενώ σε υψηλές ως αγωγός. Οι ημιαγωγοί τέτοιου είδους ονομάζονται *ενδογενείς ημιαγωγοί*, όπως για παράδειγμα οι Ge, Si, InAs, InSb, CuO, κτλ.

Η ενδιάμεση αυτή κατάσταση καθιστά τους ημιαγωγούς εξαιρετικά ευαίσθητους στις ατέλειες και τις ακαθαρσίες, αλλά και στη διέγερση με φως. Ξεκινώντας την έρευνα σχετικά με το Ge και το Si στη δεκαετία του 1940, οι φυσικοί έμαθαν να εκμεταλλεύονται την ευαισθησία αυτή των ημιαγωγών με την προσθήκη συγκεκριμένων ξένων ατόμων στο πλέγμα (*doping*). Έγινε, ουσιαστικά, γνωστή η πρόσμιξη με υλικά τα οποία δρουν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων και δημιουργήθηκαν οι *εξωγενείς ημιαγωγοί* ή *ημιαγωγοί προσμίξεων*. Τυπικά παραδείγματα τέτοιου είδους ημιαγωγών αποτελούν τα ZnO, NiO, TiO₂, κτλ.

Έτσι, άνοιξε το πεδίο για την ανάπτυξη των βασικών στοιχείων των ημιαγωγών ηλεκτρονικών ειδών, όπως για διόδους και τρανζίστορ. Ταυτόχρονα, οι ημιαγωγοί βρέθηκαν να έχουν ένα πλούσιο φάσμα οπτικών ιδιοτήτων.

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε *n* ή *p-τύπου*. Στους *n - τύπου ημιαγωγούς* (TiO₂, ZnO), είναι πιθανό να δημιουργηθεί στάθμη δότη, σε ελάχιστη απόσταση από το κατώτερο άκρο της κενής ζώνης αγωγιμότητας. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται: α) στην έλλειψη αρνητικών ιόντων, β) στην περίσσεια θετικών ιόντων, γ) στην πρόσμιξη με άτομο μεγαλύτερου σθένους, δ) στην πρόσμιξη με κατιόν μεγαλύτερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου. Τα ηλεκτρόνια της στάθμης δότη που προέρχονται από την πρόσμιξη ή από την περίσσεια των θετικών ιόντων,

είναι δυνατό με θερμική διέγερση να μετακινηθούν ευκολότερα στη ζώνη αγωγιμότητας. Επομένως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας υπερβαίνουν σε πλήθος τις θερμικά παραγόμενες οπές της ζώνης σθένους. Κατά συνέπεια, η αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς n – τύπου προέρχεται από αρνητικούς φορείς φορτίου.

Αντίστοιχα, δημιουργείται στάθμη δέκτη στους ημιαγωγούς p – τύπου, σε ελάχιστη απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους, λόγω: α) έλλειψης θετικών ιόντων, β) περίσσειας αρνητικών ιόντων, γ) πρόσμιξης με άτομο μικρότερου σθένους, δ) πρόσμιξης με κατιόν μικρότερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου. Έτσι, η μετακίνηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στην στάθμη δέκτη πραγματοποιείται ευκολότερα, αφήνοντας ταυτόχρονα, θετικές οπές στη ζώνη σθένους. Στην περίπτωση αυτή, οι θετικές οπές της ζώνης σθένους είναι περισσότερες από τα θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας. Συνεπώς, η αγωγιμότητα των ημιαγωγών p – τύπου οφείλεται σε θετικούς φορείς φορτίου.

1.2.2.1 Διέγερση ημιαγωγών μέσω ακτινοβολίας

Η θερμική διέγερση αποτελεί έναν μηχανισμό από τον οποίο μπορούν να παραχθούν ευκίνητοι φορείς φορτίου. Παρόλα αυτά, έχει σημαντικό ρόλο μόνο για ημιαγωγούς με μικρό ενεργειακό χάσμα ($E_g < 0.5$ eV), καθώς σε θερμοκρασία δωματίου η μέση θερμική ενέργεια είναι μόνο 0.026 eV. Ένα ηλεκτρόνιο είναι δυνατό να μεταπήδησει στη ζώνη αγωγιμότητας από τη ζώνη σθένους και μέσω οπτικής διέγερσης, δηλαδή μέσω της απορρόφησης ενός φωτονίου. Το γεγονός αυτό οδηγεί στη δημιουργία ενός ζεύγους ελεύθερου ηλεκτρονίου (ec) στη ζώνη αγωγιμότητας και μιας ελεύθερης οπής (h+g) στη ζώνη σθένους. Οι φορείς αυτοί που έχουν δημιουργηθεί από τη διέγερση, συνεισφέρουν στην αύξηση της πυκνότητας των ελεύθερων ηλεκτρονίων και συνεπώς, στην αύξηση της αγωγιμότητας.

Για την επίτευξη της φωτοδιέγερσης είναι απαραίτητο η ενέργεια του φωτονίου να υπερβαίνει την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος (E_g) δηλαδή:

$$h\nu \geq E_g \quad (1.9)$$

Στην ενέργεια της ζώνης χάσματος αντιστοιχεί το μήκος κύματος του φωτονίου (λ_g), το οποίο μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$\lambda_g (nm) = h \times \frac{c}{E_g (eV)} \quad (1.10)$$

Κατά συνέπεια, ο ημιαγωγός δεν απορροφά μήκη κύματος μεγαλύτερα από το λ_g , ενώ τα φωτόνια απορροφούνται, σε μήκη κύματος μικρότερα του λ_g , μέσα σε μικρή απόσταση από την επιφάνειά του. Η *απόσβεση του φωτός* μέσα στον ημιαγωγό διέπεται από τον εκθετικό νόμο:

$$I = I_0 \times e^{-axl} \quad (1.11)$$

όπου:

- I_0 είναι η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας,
- I είναι η ένταση της ακτινοβολίας σε βάθος l μέσα σε ένα υλικό, και
- a είναι ο συντελεστής απορρόφησης.

Ο συντελεστής απορρόφησης του TiO_2 έχει τιμή $2.64 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 320 nm, γεγονός που αποδεικνύει ότι ακτινοβολία μήκους κύματος της τάξης των 320 nm, απορροφάται σε βάθος $l=0,324 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Η εξάρτηση της απορρόφησης από το μήκος κύματος κοντά στην ακμή απορρόφησης του υλικού, συχνά περιγράφεται από μια εξίσωση της μορφής:

$$a \times h \times \nu = \text{const.} \times (h\nu - E_g)^a \quad (1.12)$$

1.3 Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των διάφορων οργανικών ρύπων αποτελεί μια από τις εφαρμογές του *φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου*, δηλαδή του φαινομένου που εμφανίζεται κατά τον φωτισμό της ετεροεπαφής (διφασικής περιοχής) μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος, ο οποίος περιέχει και το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική.

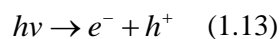
Γενικά, ως *φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο* ορίζεται το φαινόμενο εκείνο, όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοιχτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα) (Εικόνα II).

Το είδος του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου είναι εκείνο που καθορίζει το είδος της αντίδρασης μεταξύ των οπών ή των ηλεκτρονίων και του οξειδοαναγωγικού συστήματος της υγρής φάσης του στοιχείου. Έτσι, διακρίνονται οι παρακάτω τύποι φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων:

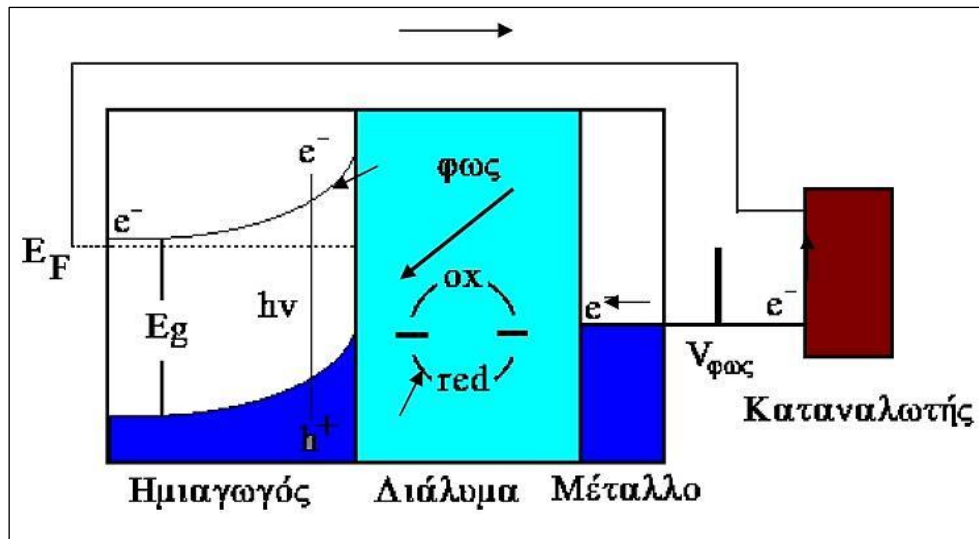
- Φωτοβολταϊκό ηλεκτροχημικό στοιχείο, χαρακτηρίζεται το στοιχείο εκείνο στο οποίο η φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική χωρίς κατανάλωση των αντιδρώντων (αντιστρεπτή χημική αντίδραση $\Delta G=0$).
- Φωτοηλεκτροσυνθετικό στοιχείο, χαρακτηρίζεται το στοιχείο εκείνο στο οποίο η φωτεινή ενέργεια χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή μιας μη αυθόρμητης χημικής αντίδρασης ($\Delta G>0$), με ταυτόχρονη αποθήκευσή της ως χημική ενέργεια.
- Φωτοκαταλυτικό στοιχείο, χαρακτηρίζεται το στοιχείο εκείνο στο οποίο η φωτεινή ακτινοβολία χρησιμοποιείται για την μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης μιας αυθόρμητης, μη αντιστρεπτής χημικής αντίδρασης ($\Delta G<0$).

Η εμφάνιση του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου προϋποθέτει την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγώγιμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να την μετατρέψουν σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος (e^-/h^+), καθώς και την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα.

Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο εμφανίζεται, όπως αναφέρθηκε, κατά τον φωτισμό της ετεροεπαφής ενός φωτοευαίσθητου ημιαγώγιμου υλικού με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Κατά τον φωτισμό του συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ταινίας σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$) και μεταπηδούν στην ταινία αγωγιμότητας, δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές στην ταινία σθένους:



Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια, όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.



Εικόνα II: Αρχή λειτουργίας ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου [8].

1.4 Φωτοκαταλυτική δράση και μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2

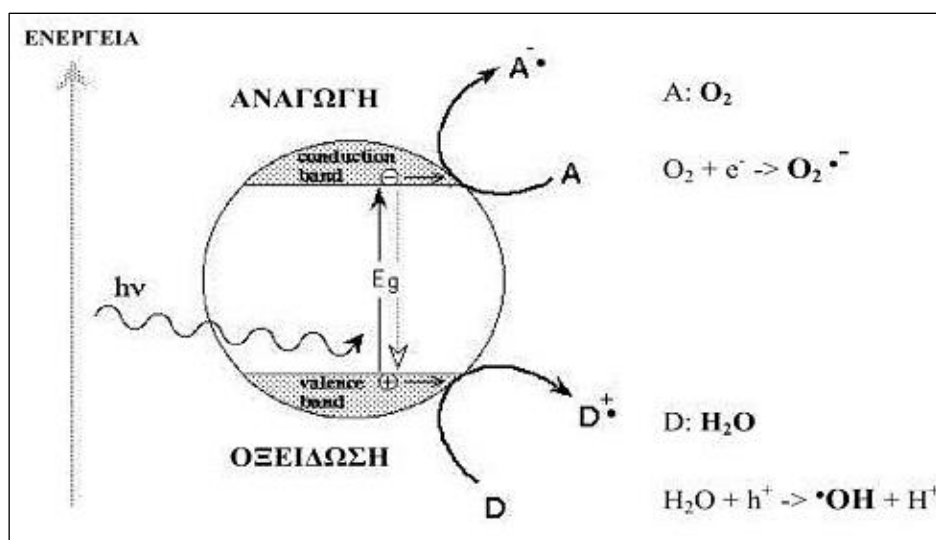
1.4.1 Γενική περιγραφή μηχανισμού

Ο όρος *φωτοκατάλυση* συχνά χρησιμοποιείται για να δηλώσει διεργασίες που πραγματοποιούνται παρουσία ημιαγωγικών υλικών και με στόχο την εξυγίανση των λυμάτων ή τη διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου ως καυσίμου. Ωστόσο, η ιδέα ότι η φωτοκατάλυση μπορεί να αποτελέσει μια εναλλακτική λύση για πιο συμβατικές συνθετικές οδούς σταδιακά κατακτά έδαφος. Στην ευρύτερη έννοιά της, η φωτοκατάλυση αφορά τη χρήση φωτός για πυροδότηση χημικού μετασχηματισμού οργανικών ή ανόργανων υποστρωμάτων που είναι διαφανείς στην περιοχή μήκους κύματος που χρησιμοποιείται. Η ακτινοβολία απορροφάται από ένα φωτοκαταλύτη, του οποίου ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις είναι σε θέση να προκαλέσουν τις χημικές αντιδράσεις που αναμένονται και παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Η συνολική διεργασία μπορεί να θεωρηθεί φωτοκαταλυτική όταν:

- το φωτοδιεγερμένο είδος αναγεννιέται και επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση στο τέλος του κύκλου αντίδρασης, ακριβώς όπως συμβαίνει σε θερμική κατάλυση, και
- ο φωτοκαταλύτης καταναλώνεται λιγότερο από ότι ανέρχεται στοιχειομετρικά, ενώ το φως είναι στοιχειομετρικό αντιδραστήριο [9].

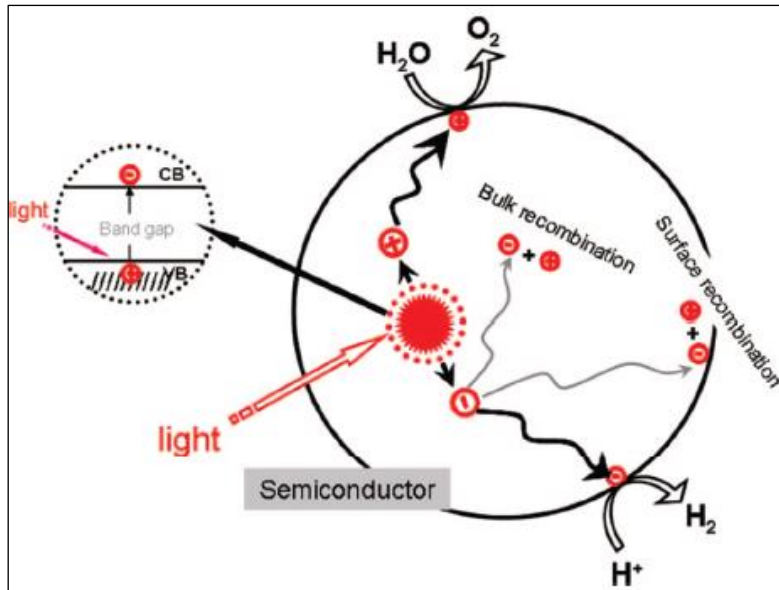
Όταν ένα ημιαγωγίμο σωματίδιο ακτινοβολείται με φως ενέργειας υψηλότερης ή ίσης με την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος, ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους διεγείρεται και μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας με ταυτόχρονη παραγωγή μιας οπής (h^+) στη ζώνη σθένους

λόγω της απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Τα e_{cb}^- και h_{vb}^+ μπορούν να αναπτυχθούν ξανά στην επιφάνεια ή στον όγκο του σωματιδίου σε μερικά νανοδευτερόλεπτα με ταυτόχρονη απελευθέρωση θερμότητας ή μπορεί να διαχωριστούν λόγω του επαγόμενου ηλεκτρικού πεδίου και να μεταφερθούν σε διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια ώστε να αντιδράσουν με δότη ή δέκτη ηλεκτρονίων που έχει προσροφηθεί πάνω ή βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια. Ως εκ τούτου, μετέπειτα ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μπορεί να ξεκινήσουν. Η Εικόνα III παρουσιάζει το σχηματικό διάγραμμα φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε ένα ακτινοβολημένο ημιαγώγιμο σωματίδιο. Το φωτοηλεκτρόνιο, που έχει ισχυρή αναγωγική ισχύ, εύκολα παγιδεύεται από δέκτες ηλεκτρονίων όπως το προσροφημένο O_2 , για την μετέπειτα παραγωγή ρίζας ανιόντος υπεροξειδίου (O_2^-). Όσο πιο αρνητικό είναι το επίπεδο ενέργειας της βάσης της ζώνης αγωγιμότητας, τόσο ισχυρότερη είναι η αναγωγική ισχύς των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων. Ωστόσο, οι φωτοεπαγόμενες οπές έχουν ένα ισχυρό οξειδωτικό χαρακτήρα και εύκολα παγιδεύονται από δότες ηλεκτρονίων, όπως οι οργανικοί ρύποι, με αποτέλεσμα να τους οξειδώνουν. Όσο πιο θετικό το επίπεδο ενέργειας στην κορυφή της ζώνης σθένους, τόσο ισχυρότερη είναι η οξειδωτική ισχύς των φωτοεπαγόμενων οπών. Η φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι ένα είδος ειδικής φωτοχημικής διεργασίας. Κατά τη διάρκεια της περιβαλλοντικής φωτοκατάλυσης, η ικανότητα οξείδωσης των φωτοεπαγόμενων οπών είναι αυτή που κυρίως χρησιμοποιείται ^[10-13].



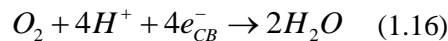
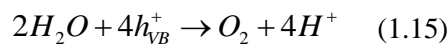
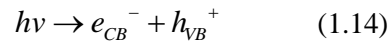
Εικόνα III: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης, όπου κάτω βρίσκεται η ζώνη σθένους και πάνω η ζώνη αγωγιμότητας ^[14].

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα για την κατανόηση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης είναι η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου (Εικόνα IV).



Εικόνα IV: Διεργασία φωτοκαταλυτικής διάσπασης νερού^[14].

Αυτή περιλαμβάνει απορρόφηση φωτός από τον ημιαγώγιμο φωτοκαταλύτη, παραγωγή διεγερμένων φορτίων (ηλεκτρόνια και οπές), την επανασύνδεση αυτών, τον διαχωρισμό τους, τη μετανάστευση τους, την παγίδευσή τους και τη μεταφορά τους στο νερό ή σε άλλα μόρια:



Όλες αυτές οι διαδικασίες επηρεάζουν την τελική παραγωγή υδρογόνου από το ημιαγώγιμο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Η συνολική ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται καθορίζεται κυρίως από την ποσότητα των διεγερμένων ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια νερού/φωτοκαταλύτη^[15-16].

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός ημιαγωγού ελέγχεται από τρεις βασικούς παράγοντες:

- Την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Αυτός ο παράγοντας εξαρτάται κυρίως από την δομή του ημιαγωγού.
- Τον ρυθμό μεταφοράς των e^- , h^+ φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τα προσροφημένα μόρια. Ο παράγοντας αυτός σχετίζεται κυρίως με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του ημιαγωγού, το δυναμικό των e_{CB}^- και h_{VB}^+ , καθώς και το δυναμικό των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τα προσροφημένα μόρια.
- Τον ρυθμό ή την πιθανότητα επανασύνδεσης των φορτίων. Ο παράγοντας αυτός ο

οποίος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις κρυσταλλικές ατέλειες του πλέγματος, την κρυσταλλική φάση, την ύπαρξη ρωγμών ή γενικότερα άλλων επιφανειακών ατελειών.

Η απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, η οποία ορίζεται ως *κβαντική απόδοση*, μπορεί να δοθεί από την ακόλουθη σχέση:

$$\Phi = \frac{K_{CT}}{K_{CT} + K_R} \quad (1.17)$$

όπου:

- Φ είναι η κβαντική απόδοση του φωτοκαταλύτη,
- K_{CT} είναι ο ρυθμός μεταφοράς των επαγόμενων φορτίων, και
- K_R είναι ο ρυθμός επανασύνδεσής τους.

Στην ιδανική περίπτωση όπου δεν θα λάμβανε χώρα επανασύνδεση των φορτίων η κβαντική απόδοση θα είχε την ιδεατή τιμή 1. Παρόλα αυτά, σε πραγματικά φωτοκαταλυτικά συστήματα η επανασύνδεση των φορτίων αποτελεί γεγονός για αυτό πάντα η απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι μικρότερη της μονάδας.

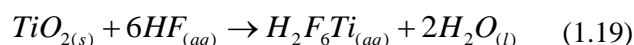
Είναι φανερό ότι η μείωση της τάσης επανασύνδεσης των φορτίων μπορεί να προκαλέσει σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας ενός ημιαγωγού. Αυτό μπορεί κυρίως να επιτευχθεί με ρύθμιση των χαρακτηριστικών της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη, όπως για παράδειγμα με την προσθήκη μεταλλοκατιόντων, τα οποία δρουν ως παγίδες των φωτοηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο εμποδίζεται η επανασύνδεσή τους, ενώ παράλληλα ενισχύει την ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια του ημιαγωγού και την αποτελεσματικότερη αντίδραση με τα μόρια δότες/δέκτες e^- προς σχηματισμό δραστικών μορφών ^[17].

1.4.2 Περιγραφή μηχανισμού φωτοκατάλυσης TiO_2

1.4.2.1 Ιδιότητες και δομή TiO_2

Εισαγωγή

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) αποτελεί τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο καταλύτη στο πεδίο της φωτοκατάλυσης. Από τα αρχαία χρόνια, το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται ως λευκή χρωστική ουσία (βαφή) και μπορεί να εξαχθεί από κοιτάσματα ιμμενίτη ($FeTiO_3$)^[18], περοβσκίτη ($CaTiO_3$)^[19] και τιτανίτη ($CaTiSiO_5$)^[20]. Το διοξείδιο του τιτανίου είναι μηχανικά, θερμικά και χημικά πολύ σταθερό, παρουσιάζει πολύ υψηλό σημείο τήξης ($1855^\circ C$), είναι αδιάλυτο σε H_2O , HNO_3 , HCl και αραιό H_2SO_4 , ενώ μπορεί να διαλυθεί σε ζεστό συμπυκνωμένο H_2SO_4 και HF ^[21].



Οι πρώτες αναφορές στο TiO_2 , όσον αφορά στη φωτοκατάλυση, εντοπίζονται στο 1921, όπου ο Renz^[22] από το Πανεπιστήμιο του Lugano ανέφερε τη μερική μείωση της τιτανίας κατά την ακτινοβολήση από το φως του ήλιου παρουσία γλυκερόλης. Επιπλέον, το 1929 ο Keidel^[23], ανακάλυψε ότι οι βαφές που είναι αρκετά σταθερές στο φως και όχι εύκολα διασπώμενες, μπορούν να διασπασθούν όταν απορροφώνται από λιθοπόνιο (μίγμα θείουχου ψευδαργύρου και θεικού βαρίου σε αναλογία 1:1) ή λευκό μόλυβδο, παρουσία TiO_2 ^[24]. Έτσι, το διοξείδιο του τιτανίου χαρακτηρίστηκε τότε ως *φωτοευαισθητοποιητής*.

Το TiO_2 θεωρείται εξαιρετικός φωτοκαταλύτης δεδομένων αρκετών του ιδιοτήτων, όπως η υψηλή δραστικότητα, το χαμηλό κόστος (περίπου 1€/kg), η φωτοσταθερότητα και η χαμηλή έως ανύπαρκτη τοξικότητα. Ωστόσο, οι πρακτικές εφαρμογές του περιορίζονται στην UV περιοχή του ηλιακού φωτός, εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος ($3.2eV$ για τη φάση του ανατάση, βλ. παρακάτω). Αυτό σημαίνει ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό (περίπου το 5%) της ηλιακής ενέργειας μπορεί να αξιοποιηθεί από τους TiO_2 φωτοκαταλύτες. Προκειμένου να επιλυθούν αυτά τα προβλήματα, πολλές μέθοδοι τροποποίησης έχουν εφαρμοστεί για να βελτιώσουν την απόκριση του καταλύτη αυτού στο ηλιακό φως, όπως για παράδειγμα το ντοπάρισμα με αμέταλλα (non-metal doping)^[25-28] ή ευγενή μέταλλα (noble metal grafting)^[29-33] κτλ. Παρόλα αυτά νέες προσεγγίσεις απαιτούνται για τη βελτίωση της απόδοσης του διοξειδίου του τιτανίου και την κάλυψη των ταχέως αυξανόμενων αναγκών όσον αφορά στην κατανάλωση ενέργειας και την προστασία του περιβάλλοντος.

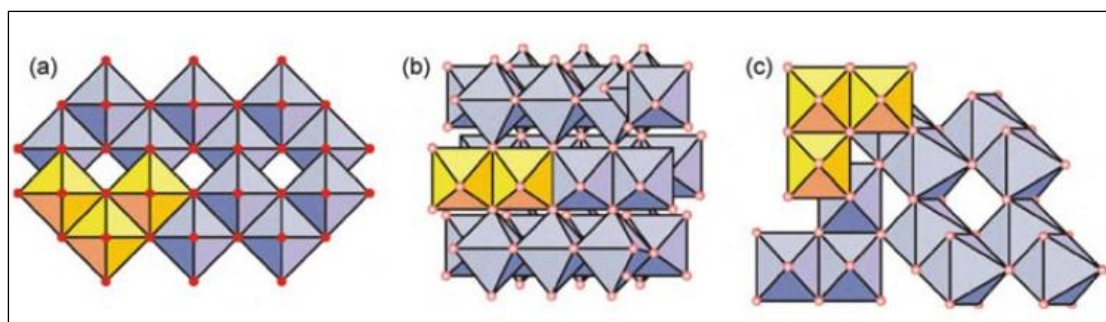
Οι κρυσταλλικές φάσεις του διοξειδίου του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου διαθέτει 8 τύπους κρυσταλλικών φάσεων, οι οποίες είναι οι ακόλουθες: ρουτίλιο (rutile), ανατάσης (anatase), μπρουκίτης (brookite), $\text{TiO}_2\text{-B}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$, $\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2\text{-II}$ και $\text{TiO}_2\text{-III}$ [34]. Από τις ανωτέρω κρυσταλλικές φάσεις, αυτές του ρουτιλίου, του ανατάση και του μπρουκίτη έχουν μελετηθεί περισσότερο για εφαρμογές, καθώς αποτελούν φυσικά εντοπιζόμενα οξείδια του τιτανίου σε ατμοσφαιρική πίεση [35-36]. Οι υπόλοιπες 5 κρυσταλλικές φάσεις έχουν επίσης διερευνηθεί [37], ωστόσο, καθώς απαιτούν συνήθως συνθήκες υψηλής πίεσης για τον σχηματισμό τους, παρουσιάζουν ελάχιστο ενδιαφέρον για πρακτική έρευνα και εφαρμογή.

Τα τρία αυτά είδη των φάσεων του διοξειδίου του τιτανίου χαρακτηρίζονται από διαφορετικές κρυσταλλογραφικές ιδιότητες, όπως φαίνεται στον Πίνακα II που ακολουθεί [38].

Πίνακας II: Κρυσταλλογραφικές ιδιότητες ανατάση, ρουτιλίου και μπρουκίτη [39].

Κρυσταλλική φάση	Πυκνότητα (g/cm^3)	Κρυσταλλικό σύστημα	Παράμετροι κυψελίδας (nm)		
			a	b	c
Ρουτίλιο	4.240	Τετραγωνικό	0.4584	-	0.2953
Ανατάσης	3.830	Τετραγωνικό	0.3758	-	0.9514
Μπρουκίτης	4.170	Ρομβοεδρικό	0.9166	0.5436	0.5135



Εικόνα V: Κρυσταλλική δομή (a) ανατάση, (b) μπρουκίτη και (c) ρουτιλίου [40].

Στη δομή τους, τα TiO_6 οκτάεδρα παρουσιάζουν μια σχετικά πολύπλοκη διάταξη, η οποία αποτελείται από ένα θεμελιώδες δομικό μόριο, που αποτελείται από ένα άτομο τιτανίου περιβαλλόμενο από έξι άτομα οξυγόνου. Όπως φαίνεται στην Εικόνα V, οι δομικές μονάδες σε αυτούς τους τρεις κρυστάλλους TiO_2 σχηματίζονται από βασικές μονάδες οκταέδρων TiO_6 και υπάρχουν σε διαφορετικές διαμορφώσεις πλέγματος. Στο ρουτίλιο, οι αλυσίδες σχηματίστηκαν από οκτάεδρα TiO_6 , που συνδέονται με το να μοιράζονται μια άκρη με τον

άξονα c , και έπειτα, αλληλοσυνδέονται μέσω γωνιακών ατόμων οξυγόνου για να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα.

Αντίθετα, στον ανατάση, το τρισδιάστατο πλέγμα σχηματίζεται μόνο μέσω της διαμοιρασμένης ακμής μεταξύ των οκταέδρων TiO_6 . Σημαίνει ότι τα οκτάεδρα στον ανατάση μοιράζονται τέσσερις ακμές και είναι διατεταγμένα σε αλυσίδες ζιγκ-ζαγκ, ενώ τα οκτάεδρα στο μπρουκίτη μοιράζονται έδρες και ακμές σχηματίζοντας μια ορθορομβική δομή ^[41-42].

Οι ερευνητές συνήθως χρησιμοποιούν την πειραματική μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD) για να προσδιορίσουν αυτές τις κρυσταλλικές δομές και να εκτιμήσουν το μέγεθος των κόκκων του κρυστάλλου του ανατάση, του ρουτίλιου και του μπρουκίτη. Οι κορυφές του ανατάση σε περίθλαση ακτίνων X βρίσκονται σε $\theta = 12.65^\circ$, 18.9° και 24.054° , οι κορυφές του ρουτίλιου εμφανίζονται σε $\theta = 13.75^\circ$, 18.1° και 27.2° , ενώ οι κορυφές του μπρουκίτη εμφανίζονται σε $\theta = 12.15^\circ$, 12.85° , 15.4° και 18.1° ^[43-44].

Μεταξύ των τριών τύπων φάσεων, ο ανατάσης παρουσιάζει την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση, η οποία οφείλεται στα εξής:

- Το ενεργειακό χάσμα του ανατάση είναι 3.19 eV, ενώ του ρουτίλιου και του μπρουκίτη είναι 3.0 eV και 3.11 eV αντίστοιχα ^[37]. Επομένως, το ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών του ανατάση έχει περισσότερο θετικό ή περισσότερο αρνητικό δυναμικό, βελτιώνοντας την ικανότητα οξειδωσης ^[45].
- Η επιφάνεια του ανατάση έχει ισχυρότερη ικανότητα προσρόφησης H_2O , O_2 και OH , γεγονός που συντελεί σε υψηλή φωτοκαταλυτική δράση, επειδή η προσροφητική ικανότητα της επιφάνειας έχει σημαντική επίδραση στη φωτοκαταλυτική δράση κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.
- Σε σύγκριση με το ρουτίλιο και το μπρουκίτη, ο ανατάσης συνήθως εμφανίζει μικρότερο μέγεθος κόκκου και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στη διαδικασία κρυσταλλοποίησης, ενισχύοντας τη φωτοκαταλυτική δράση.

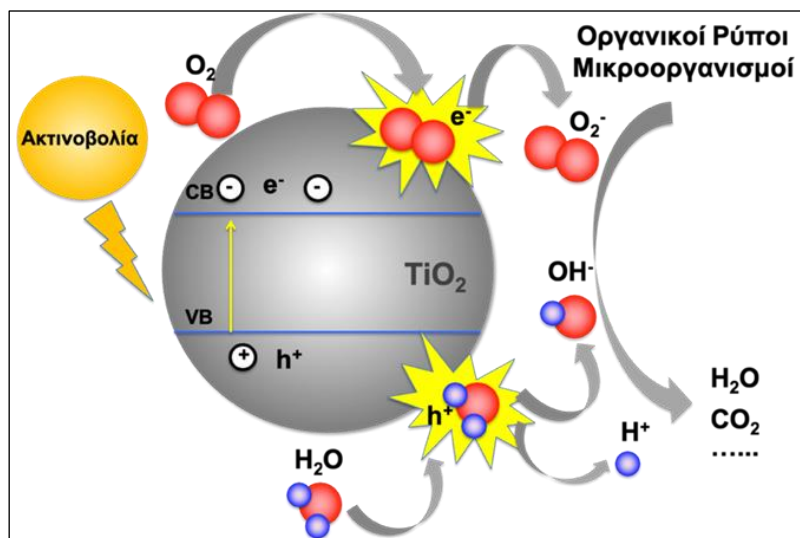
Ωστόσο, καθώς η διαδικασία κρυστάλλωσης επηρεάζει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική δράση, οι παραπάνω κανόνες δεν ταιριάζουν σε όλες τις περιπτώσεις. Όταν το άμορφο TiO_2 κρυσταλλώνεται, το ρουτίλιο συνήθως σχηματίζει μεγάλους κόκκους με κακές επιφανειακές ιδιότητες, και επομένως, εμφανίζει χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Υπό τις ίδιες συνθήκες, εάν το ρουτίλιο μπορεί να έχει το ίδιο μέγεθος κόκκου και προσροφητική ικανότητα όπως ο ανατάσης, μπορεί επίσης να παρουσιάσει υψηλή φωτοκαταλυτική δράση. Για παράδειγμα, οι Lee et al. ^[46] διαπίστωσαν ότι μέσω της επεξεργασίας με έκθεση σε λέιζερ, η φάση του ανατάση του TiO_2 μπορεί να μετασχηματισθεί στη φάση του ρουτίλιου, χωρίς αλλαγή της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των κόκκων. Αυτό το προκύπτον ρουτίλιο παρουσίασε σημαντικά υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Οι Tsai et al. ^[47] παρασκεύασαν ανατάση και ρουτίλιο μέσω διαφορετικών μεθόδων και διερεύνησαν τη

φωτοκαταλυτική τους δράση για την αποικοδόμηση της φαινόλης (C_6H_6O). Βρέθηκε ότι οι μέθοδοι παρασκευής, καθώς και η θερμοκρασία πύρωσης έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στη φωτοκαταλυτική δράση των καταλυτών TiO_2 . Υπό συγκεκριμένες συνθήκες, το ρουτίλιο παρουσίασε πολύ υψηλή καταλυτική δραστηριότητα. Ως εκ τούτου, ανεξαρτήτως κρυσταλλικής φάσης, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των κόκκων και τις επιφανειακές ιδιότητες. Επιπλέον, οι Ohno et al. ^[48] απέδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική δράση των διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων του TiO_2 , σχετίζεται με τους δέκτες ηλεκτρονίων στο σύστημα. Όταν ο δέκτης ηλεκτρονίων είναι το O_2 , η φωτοκαταλυτική δράση του ανατάση είναι σχετικά υψηλότερη από αυτή του ρουτίλιου, ενώ όταν δέκτης ηλεκτρονίων είναι το Fe^{3+} , το ρουτίλιο εμφανίζει υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από τον ανατάση. Αυτό συμβαίνει επειδή όταν το O_2 δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων, είναι αρκετά ευαίσθητο στις ιδιότητες των καταλυτικών υλικών στη διαδικασία των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Η δομή της επιφάνειας και το μικρό ενεργειακό χάσμα του ρουτίλιου, μπορεί να καταστήσουν το ρουτίλιο χαμηλής απόδοσης ως προς τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο O_2 , και ως συνέπεια, το ρουτίλιο παρουσιάζει χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, όταν χρησιμοποιείται το O_2 ως δέκτης ηλεκτρονίων. Ως εκ τούτου, το ρουτίλιο συνήθως παρουσιάζει χαμηλή φωτοκαταλυτική δράση, δεδομένου ότι οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν O_2 για μελέτες φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

Δεδομένου ότι έχουν πραγματοποιηθεί ελάχιστες μελέτες και πειράματα για το μπρουκίτη και τα γενικά προϊόντα είναι μικτής TiO_2 φάσης, όπως για παράδειγμα ανατάσης/μπρουκίτης ^[49], μπρουκίτης/ρουτίλιο ^[50] ή ανατάσης/μπρουκίτης/ρουτίλιο, αντί καθαρού μπρουκίτη, η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα είναι αρκετά αμφιλεγόμενη ^[27].

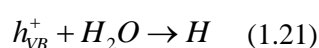
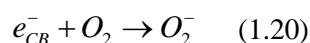
1.4.2.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου, ξεκινάει με την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από εκείνη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού (Εικόνα VI). Αποτέλεσμα αυτής της διέγερσης, είναι τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού να διεγείρονται στην ζώνη αγωγιμότητας του δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορισμένων φορτίων, δηλαδή φωτο-ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας και θετικές οπές στην ζώνη σθένους.



Εικόνα VI: Γραφική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικών ρύπων στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματιδίου τιτανίου, όπου VB είναι η ζώνη σθένους και CB είναι η ζώνη αγωγιμότητας ^[14].

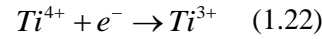
Τα φορτία αυτά μπορούν είτε να επανασυνδεθούν μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική είτε να «ταξιδέψουν» στην επιφάνεια του ημιαγωγού, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του νανοσωματιδίου όπου μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες (μοριακό οξυγόνο) και δέκτες ηλεκτρονίων (νερό) αντίστοιχα σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



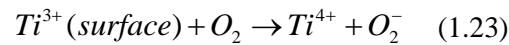
Ως αποτέλεσμα, δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες που έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξείδωσης για την αποικοδόμηση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων. Η αποικοδόμηση δεν γίνεται άμεσα αλλά απαιτεί αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια. Τα τελικά προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων ακόμα και σε απόσταση 500 μm από την επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου. Παρόλα αυτά, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σαφώς μειωμένη σε αυτές τις αποστάσεις. Μάλιστα, τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με την παρουσία ή απουσία νερού, υποδεικνύοντας ότι η ελεύθερη ρίζα που ενδεχομένως εμπλέκεται σε αυτές τις αποστάσεις είναι η ανιοντική ρίζα του οξυγόνου.

Πιο αναλυτικά, η πορεία σχηματισμού των ενδιάμεσων ριζών είναι αυτή που περιγράφεται παρακάτω.

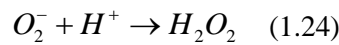
Αρχικά, τα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν διεγερθεί στην στοιβάδα αγωγιμότητας μπορούν να παγιδευτούν από κατιόντα Ti^{4+} στο κρυσταλλικό πλέγμα (στην επιφάνεια ή εσωτερικά) σύμφωνα με την αντίδραση:



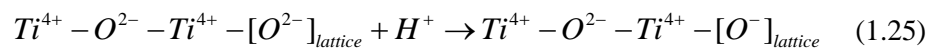
Στην συνέχεια, τα επιφανειακά κατιόντα Ti^{3+} αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια O_2 προς τον σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων σύμφωνα με την αντίδραση:



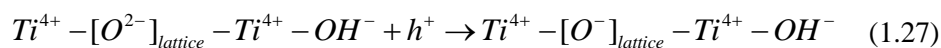
Το O_2^{-} έχει πολύ μεγάλο χρόνο ζωής αφού μπορεί εύκολα να πρωτονιώνεται στην επιφάνεια του αγωγού σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σύμφωνα με την αντίδραση:



Ταυτόχρονα, οι θετικές οπές οι οποίες έχουν σχηματιστεί στην ζώνη σθένους του ημιαγωγού μπορούν να παγιδευτούν στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρώντας είτε με ιόντα οξυγόνου του πλέγματος (lattice), είτε με τις υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (HO^{\bullet}) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Επιπλέον, οι θετικές οπές μπορούν να σταθεροποιηθούν από τα επιφανειακά ιόντα (HO^{\bullet}) σε πλεγματικό οξυγόνο κάτω από την επιφάνεια:



Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, καθίσταται αντιληπτό ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού εξαρτάται κυρίως από δύο διεργασίες: τον αποδοτικό διαχωρισμό των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και την διεπιφανειακή μεταφορά

φορτίου για τον σχηματισμό των ιδιαίτερα οξειδωτικών ελευθέρων ριζών. Η ρύθμιση αυτών των παραγόντων δύναται να προκαλέσει κατακόρυφη αύξηση της απόδοσης του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική. Τέτοιες ρυθμίσεις προκαλούνται με τον έλεγχο στον τρόπο παρασκευής (επιφανειακά χαρακτηριστικά) και το μέγεθος των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου, την χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος και τον περιορισμό απενεργοποίησης του καταλύτη.

1.4.2.3 Απόδοση φωτοκαταλυτικού μηχανισμού TiO_2

Από την περιγραφή των παραπάνω μηχανισμών αποδεικνύεται ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού του TiO_2 , δηλαδή η μετατροπή της ενέργειας του φωτός σε χημική, εξαρτάται από δύο κυρίως διαδικασίες: την επανασύνδεση των φορτίων και το ρυθμό μεταφοράς τους στην επιφάνεια προς δημιουργία ισχυρών οξειδωτικών.

Οι προσπάθειες για αύξηση της απόδοσης εστιάζονται στην ρύθμιση αυτών των παραγόντων. Οι σημαντικότεροι ρυθμιστές είναι: α) ο τρόπος παρασκευής (επιφανειακά χαρακτηριστικά) και το μέγεθος των σωματιδίων του TiO_2 , β) η χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος (προσθήκη μεταλλοκατιόντων, προσθήκη δεικτών e^- όπως H_2O_2 κ.ά.) και γ) ο περιορισμός απενεργοποίησης του καταλύτη.

Με την κατάλληλη χρήση των παραπάνω διεργασιών, μπορεί να αυξηθεί σημαντικά η φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO_2 καθώς μπορεί να επιτευχθεί: μείωση της τάσης επανασύνδεσης των φορτίων, αύξηση της συγκέντρωσής τους στην επιφάνεια, αποτελεσματικότερη απορρόφηση φωτονίων και ελάττωση του φράγματος δυναμικού κατά την διεργασία μεταφοράς των οξειδωτικών στα μόρια στόχους. Από τους παράγοντες αυτούς, σημαντικότερος στην εν λόγω διπλωματική εργασία αποτελεί ο δεύτερος, ο οποίος και θα μελετηθεί εκτενέστερα στην επόμενη ενότητα του κεφαλαίου.

Εκτός, όμως από τα χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη, την απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης επηρεάζουν και άλλοι εξωγενείς παράγοντες όπως οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις. Αυτοί οι παράγοντες είναι η υγρασία, η θερμοκρασία, η ακτινοβολία, η συγκέντρωση αλλά και τα είδη των χημικών ενώσεων.

Όσον αφορά την υγρασία, το TiO_2 μπορεί να ενυδατώνεται πολύ εύκολα λόγω του επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα του. Το νερό είτε προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη είτε διασπάται σχηματίζοντας δύο ξεχωριστές υδροξυλικές ομάδες. Οι ομάδες αυτές αλλά και τα προσροφημένα μόρια του νερού αποτελούν παγίδες θετικών οπών, σχηματίζοντας στην επιφάνεια του καταλύτη ελεύθερες ρίζες HO^\bullet . Αυτές με τη σειρά τους μπορούν να οξειδώσουν οργανικά και ανόργανα μόρια καθώς και παράγωγά τους. Η επίδραση της υγρασίας εξαρτάται από την ποσότητα του νερού, αλλά και το είδος και τη συγκέντρωση των

ενώσεων. Σε έλλειψη υγρασίας η φωτοκαταλυτική οξείδωση κάποιων ενώσεων αναστέλλεται, ενώ από την άλλη υπερβολική παρουσία υδρατμών ελαττώνει τον ρυθμό αποδόμησης καθώς τα προσροφημένα μόρια νερού καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην περίπτωση αυτή τα μόρια του νερού δρουν ανταγωνιστικά με τα μόρια του ρύπου ως προς την κατάληψη των ενεργών θέσεων, όμως λόγω της ισχυρής υδροφιλικότητας του TiO_2 υπάρχει προτίμηση στην προσρόφιση των μορίων νερού με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού οξείδωσης. Όταν η οξείδωση των ρύπων λαμβάνει χώρα από τις ρίζες HO^\bullet τότε ο ρόλος του νερού είναι η αναγέννηση των υδροξυλομάδων στην επιφάνεια του καταλύτη, οι οποίες καταναλώνονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται ρίζες HO^\bullet , οι οποίες αποδομούν τα οργανικά παραπροϊόντα που επικάθονται στην επιφάνεια του καταλύτη, επαναενεργοποιώντας τον. Όταν, όμως η οξείδωση των ρύπων συντελείται από άλλα οξειδωτικά, τότε η αύξηση της συγκέντρωσης του νερού έχει ανασταλτικό χαρακτήρα στο ρυθμό της φωτοκατάλυσης. Τέλος, όταν με αύξηση της υγρασίας μετατοπιστεί η ισορροπία προσρόφισης-κατανάλωσης μορίων νερού, τότε αυτά δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα οργανικά μόρια καταλαμβάνοντας ενεργές θέσεις στον καταλύτη. Με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν την προσρόφηση τους και κατά συνέπεια περιορίζουν τον ρυθμό κατάλυσης. Επίσης, σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπου, η αύξηση της υγρασίας δρα ανταγωνιστικά και ελαττώνει το ρυθμό αποδόμησης του ρύπου.

Αλλαγή της αρχικής συγκέντρωσης των υπό μελέτη ενώσεων μπορεί να επηρεάσει, επίσης, τον ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξείδωσής τους. Ο τρόπος που επιδρά η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στον ρυθμό οξείδωσής του είναι συνάρτηση των συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αλλά και του είδους του ρύπου.

Αναφορικά με τη θερμοκρασία, μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας και ιδίως σε κλίμακες θερμοκρασίας περιβάλλοντος ($20^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$) δε φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση στο ρυθμό φωτοκατάλυσης.

Από την άλλη, ακτινοβολία UV με μήκος κύματος μεταξύ $300 - 365 \text{ nm}$ μπορεί να αποδώσει ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στη στοιβάδα σθένους και τη στοιβάδα αγωγιμότητας του TiO_2 , με αποτέλεσμα την ενεργοποίησή του. Η ενέργεια αυτή παρέχεται από τα φωτόνια. Όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της ακτινοβολίας, τόσο μεγαλύτερη είναι η ροή φωτονίων, άρα και η αύξηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Ο ρυθμός αύξησης της φωτοκαταλυτικής δράσης με την αύξηση της ροής φωτονίων εξαρτάται από το εύρος τιμών της ακτινοβολίας και από τη χημική ένωση. Έτσι βρέθηκε ότι για ακτινοβολία μεγαλύτερη από $1000-2000 \mu\text{W cm}^{-2}$ ο ρυθμός φωτοκατάλυσης αυξάνεται με την τετραγωνική ρίζα της ροής των φωτονίων, ενώ για μικρότερες τιμές η αύξηση είναι γραμμική. Πλέον της έντασης της ακτινοβολίας, ένας άλλος παράγοντας που

φαίνεται να έχει επίδραση στον ρυθμό φωτοκατάλυσης είναι και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Τέλος, σημαντικό ρόλο στον ρυθμό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης ενός ρύπου μπορεί να έχει η παρουσία άλλων ενώσεων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Έτσι, η φωτοκαταλυτική αποδόμηση μιας ένωσης μπορεί να επιταχυνθεί ή να επιβραδυνθεί παρουσία μιας άλλης. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί η αυξητική επίδραση του NO στο ρυθμό φωτοκατάλυσης των οργανικών ρύπων ^[9-10,17].

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1^ο)

- [1] Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93 (2), 671-698.
- [2] Pelizzeti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Pranwuro, E., Zerbini, O., Tosato, M., 1990. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science Technologies*, 24, 1559.
- [3] Πούλιος, Ι., 2004. Εφαρμογές της ηλιακής ενέργειας στην αντιμετώπιση της υγρής και της αέριας ρύπανσης. Σημειώσεις, ΠΜΣ Τμήμα Χημείας, Κατεύθυνση Χημεία Περιβάλλοντος.
- [4] Bahnemann, D., 1999. Photocatalytic Detoxification of Polluted Waters. In: *The Handbook of Environmental Chemistry* (Ed. Boule, P.), 11 (2), part L. Springer – Verlag, Berlin.
- [5] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- [6] Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C., 2002. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (1), 1-15.
- [7] Μήτσου, Γ. «Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών,» [Ηλεκτρονικό]. Available: http://physics.teiath.gr/physics/opto_lab/pdf%20files/semiconductors.pdf.
- [8] Αντωνιάδης Α., 2010. Φωτοκαταλυτική Επεξεργασία Φωτογραφικών Αποβλήτων. Μεταπτυχιακή Εργασία, ΑΠΘ.
- [9] Bignozzi, C.A., 2011. *Topics in Current Chemistry. Photocatalysis*, Ferrara: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [10] Μάγγος, Θ. Ε., 2007. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμιση ατμοσφαιρικών ρύπων με χρήση δομικών υλικών εμπλουτισμένων με διοξείδιο του τιτανίου. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.
- [11] Liqiang, J., Yichun, Q., Baiqi, W., Shudan, L., Baojiang, J., Libin, Y., Wei, F., Honggang, F., Jiazhng, S., 2006. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (4), 1773–1787.
- [12] Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.
- [13] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96.

- [14] Κασσαλιά, Μ. Ε., 2016. Παρασκευή Λεπτών Υμενίων Τροποποιημένης Τιτανίας με Φωτοκαταλυτική και Αντιμικροβιακή Δράση στο Ορατό Φως. Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ.
- [15] Chen, X., Shen, S., Guo, L., Mao, S.S., 2010. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, 110 (11), 6503–6570.
- [16] Kaneko, M., Okura, I., 2002. Photocatalysis. Science and Technology, Japan: Kodansha & Springer.
- [17] Κόντος, Α. Ι., 2009. Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπερυδρόφιλων υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [18] Ilmenite (2015). <http://en.wikipedia.org/wiki/Ilmenite>
- [19] Perovskite (2017) <http://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite>
- [20] Titanite (2017) <http://en.wikipedia.org/wiki/Titanite>
- [21] Budavari, S., 1996. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals, merck index, 12th edition. Merck, Whitehouse Station, p. 1617.
- [22] Renz, C., 1921. Photoreactions of oxides of titanium, cerium and earth acids. *Helvetica Chimica Acta*, 4 (0), 961–968.
- [23] Keidel, E., 1929. Die Beeinflussung der Lichtechtheit von Teerfarblacken durch Titanweiss (The effect on the light fastness of coal tar dye paints by titanium white). *Farben-Zeitung*, 34 (0), 1242–1243.
- [24] Serpone, N., Emeline, A.V., Horikoshi, S., Kuznetsov, V.N., 2012. On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 11 (7), 1121–1150.
- [25] Wang, Y., Feng, C., Zhang, M., Yang, J., Zhang, Z., 2010. Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen. *Applied Catalysis B Environmental*, 100 (1), 84–90.
- [26] Feng, C., Wang, Y., Zhang, J., Yu, L., Li, D., Yang, J., Zhanga, Z., 2012. The effect of infrared light on visible light photocatalytic activity: an intensive contrast between Pt-doped TiO₂ and N-doped TiO₂. *Applied Catalysis B Environmental*, 113, 61–71.
- [27] Charanpahari, A., Umare, S.S., Gokhale, S.P., Sudarsan, V., Sreedhar, B., Sasikalac, R., 2012. Enhanced photocatalytic activity of multi-doped TiO₂ for the degradation of methyl orange. *Applied Catalysis A General*, 443, 96–102.
- [28] Tian, B., Li, C., Gu, F., Jiang, H., 2009. Synergetic effects of nitrogen doping and Au loading on enhancing the visible-light photocatalytic activity of nano-TiO₂. *Catalysis Communication*, 10 (6), 925–929.
- [29] Ashkarran, A.A., Ghavamipour, M., Hamidinezhad, H., Haddadi, H., 2015. Enhanced visible light-induced hydrophilicity in sol–gel-derived Ag–TiO₂ hybrid nanolayers. *Research on Chemical Intermediates*, 41 (10), 7299–7311.

- [30] Haruta, M., Uphade, B.S., Tsubota, S., Miyamoto, A., 1998. Selective oxidation of propylene over gold deposited on titanium-based oxides. *Research on Chemical Intermediates*, 24 (3), 329–336.
- [31] Tian, B., Zhang, J., Tong, T., Chen, F., 2008. Preparation of Au/TiO₂ catalysts from Au (I)-thiosulfate complex and study of their photocatalytic activity for the degradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79 (4), 394–401.
- [32] Wu, Y., Liu, H., Zhang, J., Chen, F., 2009. Enhanced photocatalytic activity of nitrogen-doped titania by deposited with gold. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (33), 14689–14695.
- [33] Wang, W., Zhang, J., Chen, F., Anpo, M., 2010. Catalysis of redox reactions by Ag@TiO₂ and Fe³⁺-doped Ag@TiO₂ core-shell type nanoparticles. *Research on Chemical Intermediates*, 36 (2), 163–172.
- [34] Hanaor, D.A., Sorrell, C.C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46 (4), 855–874.
- [35] Gamboa, J.A., Pasquevich, D.M., 1992. Effect of chlorine atmosphere on the anatase-rutile transformation. *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (11), 2934–2938.
- [36] Ding, X.Z., He, Y.Z., 1996. Study of the room temperature ageing effect on structural evolution of gel-derived nanocrystalline titania powders. *Journal of Materials Science Letters*, 15 (4), 320–322.
- [37] Arlt, T., Bermejo, M., Blanco, M.A., Gerward, L., 2000. High-pressure polymorphs of anatase TiO₂. *Physical Review B*, 61 (21), 14414–14419.
- [38] Diebold, U., 2003. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48 (5), 53–229.
- [39] Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., Lei, J., 2018. *Photocatalysis: fundamentals, materials and applications*. Springer, Verlag.
- [40] Khataee, A.R., Kasiri, M.B., 2010. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 328 (1), 8–26.
- [41] Yan, M., Chen, F., Zhang, J., Anpo, M., 2005. Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (18), 8673–8678.
- [42] Li, Y., White, T.J., Lim, S.H., 2004. Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles. *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (4), 1372–1381.
- [43] Daneshvar, N., Rasoulifard, M.H., Khataee, A.R., Hosseinzadeh, F., 2007. Removal of CI acid orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (1), 95–101.

- [44] Moret, M.P., Zallen, R., Vijay, D.P., Desu, S.B., 2000. Brookite-rich titania films made by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 366 (1), 8–10.
- [45] Bickley, R.I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J.S., Palmisano, L., Tilley, R., 1991. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 92 (1), 178–190.
- [46] Lee, S.K., Robertson, P.K., Mills, A., McStay, D., 1999. Modification and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ following exposure to non-linear irradiation sources. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 122 (1), 69–71.
- [47] Tsai, S.J., Cheng, S., 1997. Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants. *Catalysis Today*, 33 (1–3), 227–237.
- [48] Ohno, T., Sarukawa, K., Matsumura, M., 2001. Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (12), 2417–2420.
- [49] Ozawa, T., Iwasaki, M., Tada, H., Akita, T., Tanaka, K., Ito, S., 2005. Low-temperature synthesis of anatase–brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (2), 510–513.
- [50] Xu, H., Zhang, L., 2009. Controllable one-pot synthesis and enhanced photocatalytic activity of mixed-phase TiO₂ nanocrystals with tunable brookite/rutile ratios. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (5), 1785–1790.

Κεφάλαιο 2^ο: Μελέτες περιπτώσεων

Α' περίπτωση μελέτης: Χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την απολύμανση των λυμάτων της μονάδας βιολογικού καθαρισμού της Αντιπάρου

2.1 Θεωρητικό μέρος

2.1.1 Υγρά απόβλητα-Σύσταση-Νομοθεσία

Στην σύγχρονη καθημερινότητα, κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα συνοδεύεται από την παραγωγή αποβλήτων. Η έκθεση ενός ανθρώπινου οργανισμού στην πλειονότητα των αποβλήτων, συνήθως κρίνεται επικίνδυνη για την υγεία του, επομένως είναι αναγκαία η επεξεργασία των λυμάτων πριν την διάθεσή τους σε κάποιον αποδέκτη.

Ως *υγρά απόβλητα* χαρακτηρίζονται όλες οι ποσότητες νερού οι οποίες καταναλώνονται, αξιοποιούνται σε διάφορες δραστηριότητες από τον άνθρωπο και αποβάλλονται υπό τη μορφή αποβλήτου ^[1].

Τα υγρά απόβλητα ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες, ανάλογα με τη χρήση από όπου προήλθαν:

- *Οικιακά λύματα*: λύματα από περιοχές κατοικίας και υπηρεσιών που προέρχονται κυρίως από εμπορικές δραστηριότητες και τις λειτουργίες του ανθρώπινου οργανισμού.
- *Βιομηχανικά λύματα*: υγρά απόβλητα που προέρχονται από κτίρια και χώρους που χρησιμοποιούνται για εμπορικές ή βιομηχανικές δραστηριότητες και τα οποία δεν είναι οικιακά ή όμβρια ύδατα.
- *Αστικά λύματα*: τα οικιακά υγρά απόβλητα ή το μείγμα οικιακών με βιομηχανικά απόβλητα ή και όμβρια ύδατα.
- *Γεωργικά λύματα*: υγρά απόβλητα που προέρχονται από γεωργικές δραστηριότητες, π.χ. από εντατικές κτηνοτροφικές μονάδες.

2.1.1.1 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται κατά 99.9% από νερό που προέρχεται είτε από βιομηχανικές παραγωγικές διαδικασίες, είτε από οικιακές χρήσεις, με αποτέλεσμα να έχει υποστεί σοβαρή ποιοτική υποβάθμιση. Αυτή η υποβάθμιση έγκειται στο γεγονός ότι το νερό

γίνεται αποδέκτης πολλών βιολογικών και χημικών παραπροϊόντων κατά την χρησιμοποίησή του. Μέσω της απόρριψής του στο περιβάλλον, δημιουργεί ρύπανση και μόλυνση σε αυτό, καθώς και διάφορα άλλα περιβαλλοντικά προβλήματα.

Ο μεγάλος όγκος των αποβλήτων, που συσσωρεύονται σε μεγάλα αστικά κέντρα, αλλά και η υψηλή περιεκτικότητά τους σε ρυπογόνα συστατικά, κρίνουν επιτακτική την ανάγκη για την κατάλληλη επεξεργασία τους, πριν διατεθούν στο περιβάλλον. Η επιτακτικότητα αυτή, έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαφόρων συστημάτων και μεθόδων επεξεργασίας, με διαφορετική ικανότητα «καθαρισμού» των υγρών αποβλήτων. Η επιλογή της κάθε μεθόδου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως ο όγκος των αποβλήτων, το φορτίο τους και η επιθυμητή ποιότητά τους μετά την επεξεργασία. Γενικά, σε κάθε περίπτωση, οι βασικές αρχές που ακολουθεί η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, εξαρτώνται από τη σύσταση και τα χαρακτηριστικά τους^[2]. Τα υγρά απόβλητα είναι δυνατό να χαρακτηριστούν από τη φυσική, την χημική και την βιολογική τους σύσταση.

Φυσικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

1. Στερεά συστατικά

Αποτελούν ένα από τα πιο σημαντικά φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων και διαχωρίζονται σε:

- Αιωρούμενα στερεά, τα οποία είτε καθιζάνουν είτε επιπλέουν με την πάροδο του χρόνου
- Διαλυμένα στερεά
- Στερεά που βρίσκονται σε κολλοειδή διασπορά που για να επιπλεύσουν ή να καθιζάνουν, απαιτούνται διαδικασίες κροκίδωσης.

Ορίζονται ως *ολικά στερεά TS (Total Solids)* υγρών αποβλήτων, το στερεό υπόλειμμα το οποίο παραμένει μετά από εξάτμιση σε θερμοκρασία 103 – 105°C δείγματος αποβλήτου που έχει προ-ζυγιστεί και εκφράζεται σε mg/L ή σε % αναλογία (βάρος ανά όγκο).

Τα ολικά στερεά υποδιαιρούνται σε διαλυτά στερεά ή στερεά που δύνανται να διαλυθούν (DS - Dissolved Solids) και σε αιωρούμενα στερεά (SS - Suspended Solids)^[3].

Τα αιωρούμενα στερεά διαχωρίζονται σε στερεά που δύνανται να καθιζάνουν και σε μη. Ως καθιζάνοντα στερεά προσδιορίζεται εκείνο το κλάσμα των αιωρούμενων στερεών που καθιζάνει σε συνθήκες ηρεμίας με την επίδραση της βαρύτητας. Το μέγεθος των στερεών που καθιζάνουν σε μια απορροή αποτελεί κρίσιμη παράμετρο της φυσικής συμπεριφοράς της στους υδάτινους αποδέκτες όπου καταλήγει.

2. Θερμοκρασία

Ανάλογα με τη γεωγραφική θέση, η θερμοκρασία των υγρών αποβλήτων κυμαίνεται στους 10 με 21°C. Είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία του πόσιμου νερού, καθώς κάποια μέρη της ροής των αποβλήτων θερμαίνονται κατά τις διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες. Η θερμοκρασία αποτελεί μια σπουδαία παράμετρο, διότι επηρεάζει τις χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις, την υδρόβια ζωή και την καταλληλότητα του νερού για διάφορες χρήσεις, επομένως ο προσδιορισμός της στα υγρά απόβλητα είναι απαραίτητος. Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει σοβαρή μείωση του διαλυμένου οξυγόνου του νερού, ιδιαίτερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες με συνέπειες για τους οργανισμούς που ζουν στους υδάτινους αποδέκτες.

3. Χρώμα

Το χρώμα συνδέεται με τον χρόνο παραγωγής των υγρών αποβλήτων. Διάφορα υγρά απόβλητα, κυρίως βιομηχανικά, διαθέτουν έντονο χρωματισμό, ενώ κάποια περιέχουν χρωματισμένα συστατικά που είναι ανθεκτικά στη βιολογική διάσπαση. Τα φρέσκα απόβλητα εμφανίζουν καφέ – γκριζό χρώμα, το οποίο μεταβάλλεται σταδιακά σε σκούρο γκρι και τέλος σε μαύρο, όσο αυτά παραμένουν στο δίκτυο, εξαιτίας της δημιουργίας αναερόβιων συνθηκών. Στην περίπτωση αυτή τα απόβλητα χαρακτηρίζονται ως σηπτικά.

4. Οσμή

Στα βιομηχανικά απόβλητα τα ανόργανα άλατα και τα μεταλλικά ιόντα που περιέχονται, καθώς και μια ποικιλία οργανικών ενώσεων προσδίδουν σε αυτά δυσάρεστη οσμή. Στα αστικά απόβλητα οι οσμές προκύπτουν κυρίως από εκλυόμενα αέρια κατά την αποσύνθεση οργανικών ουσιών ή ουσιών που προστίθενται στο απόβλητο. Η μέτρηση της οσμής πραγματοποιείται είτε με οργανοληπτικές μεθόδους, είτε με ενόργανη ανάλυση.

5. Θολότητα

Αιωρούμενα στερεά, αργιλώδη ή λασπώδη σωματίδια, οργανικά συστατικά, μικροοργανισμοί και άλλα υλικά με τάξη μεγέθους από κολλοειδή έως χοντρή διασποράς, αποτρέπουν το φως να διαδοθεί μέσα από το νερό, απορροφώντας ή διαχέοντας τις ακτίνες του. Ως θολότητα

αναφέρεται αυτή η παρεμβολή στη δίοδο του φωτός μέσα από το νερό. Οι πιο κοινές μέθοδοι που εφαρμόζονται για την ελάττωση της θολότητας στο νερό, όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο, είναι η συσσωμάτωση, η κροκίδωση, η καθίζηση και η διήθηση.

Χημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Τα χημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων αποτελούνται από ποικιλία οργανικών και ανόργανων μορίων, από τα πιο απλά μέχρι τα πιο σύνθετα στη δομή τους. Όσον αφορά τις οργανικές ουσίες, η ικανότητά τους να οξειδώνονται βιολογικά, δηλαδή να βιοαποικοδομούνται, ποικίλει ευρύτατα. Τα οργανικά συστατικά διακρίνονται σε εύκολα και δύσκολα αποικοδομήσιμα ^[2,3].

1. Πρωτεΐνες και υδατάνθρακες

Οι πρωτεΐνες αποτελούν μακρομόρια που προέρχονται από φυτικής ή ζωικής προέλευσης τροφές. Σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις κατά την αποσύνθεσή τους εκλύουν δυσάρεστες οσμές, εξαιτίας της ύπαρξης θείου στα μόριά τους.

Σε ό,τι αφορά τους υδατάνθρακες, αποτελούνται από υδρογόνο, οξυγόνο και άνθρακα και είναι βιοδιασπώμενες ενώσεις (άμυλο, κυτταρίνη, σάκχαρα).

2. Βαρέα μέταλλα

Στοιχεία τα οποία αντιδρούν με τα μικροβιακά ένζυμα, αναστέλλοντας ή επιβραδύνοντας το μεταβολισμό τους (χαλκός, νικέλιο, υδράργυρος, κτλ.). Συνεπώς, σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητη η απομάκρυνσή τους από τα απόβλητα, διότι γίνονται τοξικά και καρκινογόνα.

3. Οργανικό άζωτο και οργανικός φώσφορος

Το άζωτο και ο φώσφορος αποτελούν θρεπτικά στοιχεία, σημαντικά για την ανάπτυξη πολλών οργανισμών. Σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητα για διάφορες βιολογικές διεργασίες, όμως σε μεγαλύτερες ποσότητες μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα, όπως το φαινόμενο του ευτροφισμού. Για τον λόγο αυτό, είναι αναγκαία η μέτρηση της συγκέντρωσής τους στα υγρά απόβλητα, καθώς αποτελούν βασική παράμετρο της ποιότητας αυτών.

Στα αστικά απόβλητα το άζωτο εμφανίζεται ως οργανικό (πρωτεΐνες, ουρία, αμινοξέα) ή αμμωνιακό (αμμωνιακά άλατα, αμμωνία), ενώ ο φώσφορος ως ανόργανος (ορθο-φωσφορικά, πολυ-φωσφορικά) ή οργανικός, σε μικρότερες ποσότητες από αυτές του ανόργανου.

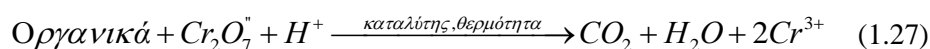
4. Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)

Κατά την αποσύνθεση της οργανικής ύλης, οι μικροοργανισμοί (βακτήρια, μύκητες) τρέφονται από τα υλικά της αποσύνθεσης αυτής και λαμβάνει χώρα οξείδωση. Το *βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο* BOD, , προσδιορίζει την ποσότητα του οξυγόνου (mg/L) που καταναλώνεται από τους αερόβιους μικροοργανισμούς κατά την αποσύνθεση των οργανικών συστατικών στο υγρό απόβλητο, για τη βιο-οξείδωση ενός λίτρου αποβλήτου στη θερμοκρασία των 20°C. Όσο περισσότερο οξυγόνο καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς, τόσο υψηλότερη είναι η τιμή του BOD, με αποτέλεσμα να απομένει μικρότερη ποσότητα οξυγόνου για την υπόλοιπη υδρόβια χλωρίδα και πανίδα.

Για τον καθορισμό του οργανικού ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων, εκτός του BOD, χρησιμοποιείται εξίσου το BOD₅, που εκφράζει την ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου (mg/l) που καταναλώνεται από βιολογικές διαδικασίες σε 5 ημέρες στους 20°C.

5. Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Ως *χημικά απαιτούμενο οξυγόνο* COD, ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση των οργανικών ουσιών σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η οξείδωση λαμβάνει χώρα με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο σε υψηλή θερμοκρασία και όξινες συνθήκες, παρουσία καταλύτη, σύμφωνα με την εξίσωση:



Χρησιμοποιείται συνήθως διχρωμικό κάλιο διότι θεωρείται ιδιαίτερα κατάλληλο οξειδωτικό μέσο για τη διεργασία αυτή. Από την ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώθηκε υπολογίζεται το COD.

Η τιμή του COD είναι πάντοτε υψηλότερη του BOD, καθώς έχουν τη δυνατότητα να οξειδωθούν περισσότερες ενώσεις χημικά παρά βιολογικά. Ο προσδιορισμός του COD σε συνδυασμό με τη μέτρηση του BOD αποτελεί ένδειξη για την ύπαρξη τοξικών συνθηκών και οργανικών ουσιών μη βιο-αποικοδομήσιμων. Παράλληλα, ο λόγος COD/BOD₅ αποτελεί δείκτη τοξικότητας του υγρού αποβλήτου. Καθώς ο λόγος αυτός προσεγγίζει τη μονάδα, το

απόβλητο θεωρείται ότι βιο-αποικοδομείται εύκολα, επομένως μια βιολογική διεργασία κρίνεται κατάλληλη για την επεξεργασία του. Αντίθετα, όσο ο λόγος απομακρύνεται από τη μονάδα, τόσο το μία βιολογική διεργασία θεωρείται δυσχερής για την επεξεργασία του αποβλήτου. Στην περίπτωση αυτή, προτείνεται μια χημική οξείδωση ως μέθοδος επεξεργασίας.

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, η ανάλυση του COD χρησιμοποιείται συχνά στον έλεγχό τους διότι προσφέρει άμεσα αποτελέσματα υψηλής ακρίβειας.

6. Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ο όρος του *ολικού οργανικού άνθρακα* ορίζεται ως το ποσό του άνθρακα το οποίο δεσμεύεται σε μια οργανική ένωση και χρησιμοποιείται ως ένας μη ειδικός δείκτης της ποιότητας του νερού. Προσδιορίζει το συνολικό οργανικό φορτίο σε ένα υδάτινο δείγμα (mg C/L ύδατος). Γενικά, οι μετρήσεις του TOC δεν αντικαθιστούν αυτές των BOD και COD, αλλά αποτελούν μια πρόσθετη παράμετρο στην εκτίμηση της ποιότητας των υγρών αποβλήτων.

Βιολογικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Τα βιολογικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων αποτελούν μικροοργανισμούς με προέλευση από τις κοπρανώδεις ουσίες. Οι κύριες κατηγορίες είναι τα βακτήρια, οι ιοί και οι μύκητες, ενώ είναι πιθανό να περιέχονται και εντερικά παράσιτα (αμοιβάδες, αβγά σκουληκιών). Η πλειοψηφία των οργανισμών είναι παθογόνοι που μπορούν να μεταφέρουν σοβαρές ασθένειες όπως χολέρα, ηπατίτιδα και δυσεντερία, μέσω του νερού. Χρησιμοποιούνται δείκτες ρύπανσης για τον έλεγχο της μικροβιακής καταλληλότητας των υγρών αποβλήτων, όπως τα *ολικά κολοβακτηριοειδή*, τα κοπρανώδη κολοβακτηριοειδή και τους κοπρανώδεις στρεπτόκοκκους.

2.1.1.2 Νομοθετικό πλαίσιο διαχείρισης υγρών αποβλήτων

Οδηγία Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (Π.Ο.Υ)

Το 1989 ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (Π.Ο.Υ. – W.H.O.) με την υποστήριξη της Παγκόσμιας Τράπεζας και διεθνών οργανισμών όπως ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας

των Ηνωμένων Εθνών, παρουσίασε τις εξής κατηγορίες μέτρων για τη μείωση και εξάλειψη των κινδύνων μετάδοσης ασθενειών κατά την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων για άρδευση ^[4]:

- Επεξεργασία των λυμάτων
- Επιλογή μεθόδου άρδευσης
- Περιορισμός των τύπων των αρδευόμενων καλλιεργειών
- Έλεγχος της ανθρώπινης έκθεσης στους παθογόνους μικροοργανισμούς

Η παραπάνω οδηγία, βασίζεται στα δεδομένα επιδημιολογικών ερευνών, ενώ αποσκοπεί στην ενίσχυση της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης λυμάτων στις αναπτυσσόμενες χώρες. Στα κριτήρια της οδηγίας του Π.Ο.Υ. δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα στην επιλογή του τύπου των αρδευόμενων καλλιεργειών, καθώς και στην ταξινόμηση της άρδευσης σε δύο κατηγορίες:

- i. Στην «περιορισμένη άρδευση», η οποία πραγματεύεται καλλιέργειες προϊόντων που δεν καταναλώνονται ωμά (άρδευση φυτών που προορίζονται για ζωοτροφές, δημητριακών, βοσκοτόπων και δένδρων).
- ii. Στην «απεριόριστη άρδευση», η οποία εφαρμόζεται σε όλους του τύπους καλλιέργειας, αλλά και σε πότισμα πάρκων, γηπέδων, κλπ.

Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων στα κράτη μέλη της Ε.Ε. διέπεται από την οδηγία 91/271/ΕΟΚ, η οποία εγκρίθηκε στις 21 Μαΐου 1991. Η οδηγία 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου των αστικών λυμάτων στοχεύει στην προστασία του περιβάλλοντος από τις επιπτώσεις της απόρριψης των αστικών και ορισμένων βιομηχανικών λυμάτων, ενώ αφορά την συλλογή την επεξεργασία και την απόρριψη:

- Οικιακών λυμάτων
- Μίγματος λυμάτων
- Υγρών αποβλήτων ορισμένων βιομηχανικών τομέων

Πιο συγκεκριμένα, οι απαιτήσεις της οδηγίας αφορούν:

- Τη συλλογή και επεξεργασία των λυμάτων σε όλους τους οικισμούς με ισοδύναμο πληθυσμό > 2000.
- Δευτεροβάθμια επεξεργασία σε όλες τις απορρίψεις οικισμών με ισοδύναμο πληθυσμό > 2000 και πιο προηγμένη επεξεργασία όσον αφορά οικισμούς ισοδύναμου πληθυσμού >10000, σε συγκεκριμένες ευαίσθητες περιοχές και στις λεκάνες απορροής τους.
- Παρακολούθηση της απόδοσης των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των λυμάτων.
- Ελέγχους της διάθεσης της ιλύος.

Ισχύον θεσμικό πλαίσιο στην Ελλάδα

Η ισχύουσα νομοθεσία στην Ελλάδα βασίζεται στην ευρωπαϊκή οδηγία 91/271/ΕΟΚ, η οποία προσαρμόστηκε στα ελληνικά δεδομένα μέσω της κοινής υπουργικής απόφασης (ΚΥΑ) «Μέτρα και όροι για την επεξεργασία αστικών λυμάτων» του 1997 (ΦΕΚ 192Β/14.4.1997). Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με τον Πίνακα 1 του Παραρτήματος Ι του άρθρου 16 της προαναφερθείσας υπουργικής απόφασης, η απαίτηση για απορροή εκροής δεν επιτρέπεται να υπερβαίνει τα 25 mg/L όσον αφορά το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD₅) και τα 125 mg/L όσον αφορά το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) ^[5].

Παράλληλα, επιμέρους νομαρχιακές αποφάσεις περιορίζουν περαιτέρω τα παραπάνω ανώτερα όρια, με αποτέλεσμα να εφαρμόζονται αυστηρότερες τιμές διάθεσης επεξεργασμένων λυμάτων για τους φυσικούς αποδέκτες των νομών. Στον Πίνακα ΙΙΙ που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικά τα ανώτερα επιτρεπτά όρια των παραμέτρων ποιότητας των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.

Πίνακας ΙΙΙ: Πίνακας με τα όρια των παραμέτρων ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων ^[5].

Παράμετρος	Περιβαλλοντικοί όροι Α.Π. 30152/1994	Περιβαλλοντικοί όροι ΚΥΑ 84054/2002	Περιβαλλοντικοί όροι ΚΥΑ 129241/2004	Οδηγία 91/271/ΕΕC (κανονικός αποδέκτης)	Οδηγία 91/271/ΕΕC (ευαίσθητος αποδέκτης)
BOD ₅	25mg/L	25 mg/L	25 mg/L	25 mg/L	25 mg/L
COD	125 mg/L	125 mg/L	125 mg/L	125 mg/L	125 mg/L
TSS	35 mg/L	35 mg/L	35 mg/L	35 mg/L	35 mg/L
Ολικό Ν	-	-	-	-	10 mg/L
Ολικός Ρ	-	-	-	-	1mg/L
N-NH ₄ ⁺	-	2 mg/L	5 mg/L	-	-

2.1.1.3 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Σκοπός της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι η ελάττωση της ποσότητας των ρυπαντικών ουσιών που διοχετεύονται στο περιβάλλον σε τέτοιο βαθμό ώστε αυτό να μην επηρεαστεί. Ταυτόχρονα, στόχος της επεξεργασίας δεν είναι ο μηδενισμός του ρυπαντικού φορτίου, αλλά η μείωσή του μέχρι τα όρια που επιβάλλονται από τη νομοθεσία και εξαρτώνται, στις περισσότερες περιπτώσεις, από τον αποδέκτη στον οποίο θα γίνει η τελική διάθεση του επεξεργασμένου ρεύματος. Η επεξεργασία των αποβλήτων περιλαμβάνει τις ακόλουθες μεθόδους ^[6,7]:

1. Φυσικές μέθοδοι

Με τις διεργασίες αυτές τα αιωρούμενα στερεά διαχωρίζονται μηχανικά από τα υγρά. Με τον τρόπο αυτό ελαττώνεται σημαντικά ο όγκος των παραγόμενων λυμάτων. Παραδείγματα τέτοιων μεθόδων αποτελούν: η καθίζηση για την απομάκρυνση μέρους των αιωρούμενων λεπτών στερεών, ο εσχαρισμός για τα χοντρά υλικά και η αμμοσυλλογή για τα βαριά, κυρίως αδρανή, υλικά.

2. Χημικές μέθοδοι

Με τις χημικές μεθόδους διαχωρίζονται τα διαλυμένα ανόργανα συστατικά (οξέα, άλατα). Παραδείγματα τέτοιων μεθόδων είναι η εξουδετέρωση, η χημική κατακρήμνιση για την συσσωμάτωση των κολλοειδών ουσιών, η χημική οξείδωση και η ανταλλαγή ιόντων.

3. Βιολογικές μέθοδοι

Η κύρια μέθοδος για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι η βιολογική διότι κατά την διάρκεια πραγματοποίησής της, μειώνεται σε σημαντικό βαθμό το φορτίο οργανικής προέλευσης. Με τη διεργασία αυτή αξιοποιείται η δυνατότητα των μικροοργανισμών, αερόβιων ή αναερόβιων, που υπάρχουν στα λύματα να διασπούν τα οργανικά συστατικά. Γενικά, εφαρμόζονται στα αστικά απόβλητα που περιέχουν μεγάλο ποσοστό βιοδιασπώμενων ενώσεων, καθώς επίσης και σε πολλά βιομηχανικά βιο-αποικοδομήσιμα απόβλητα (γεωργικές βιομηχανίες, τρόφιμα, κλπ.). Ανάλογα με τη φύση του αποβλήτου, το φορτίο και τις απαιτήσεις ποιότητας στην εκροή εφαρμόζονται αερόβιες, ανοξικές (παρουσία εναλλακτικού δέκτη ηλεκτρονίων) ή αναερόβιες διεργασίες (ζύμωση απουσία ανόργανου δέκτη ηλεκτρονίων). Οι αερόβιες διεργασίες εφαρμόζονται σε απόβλητα χαμηλού ή μέσου οργανικού φορτίου ενώ οι αναερόβιες εφαρμόζονται σε απόβλητα υψηλού οργανικού φορτίου.

Στάδια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Από την πρακτική εφαρμογή των διαφόρων συνδυασμών των διαδικασιών επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων έχουν διαμορφωθεί τρία κύρια βασικά στάδια καθαρισμού, τα οποία αναφέρονται παρακάτω:

1. Προεπεξεργασία – πρωτοβάθμια επεξεργασία

Κατά την *πρωτοβάθμια επεξεργασία*, τα υγρά απόβλητα υποβάλλονται αρχικά σε προεπεξεργασία. Συγκεκριμένα τα λύματα εισέρχονται στην εγκατάσταση επεξεργασίας αφού πρώτα πραγματοποιηθεί ανύψωση στάθμης καθώς οι αγωγοί φτάνουν με κλίση αρκετά κάτω από το έδαφος στην είσοδο της μονάδας. Στη συνέχεια, κυρίως με βαρύτητα, οδηγούνται στην γραμμή προεπεξεργασίας. Με την προεπεξεργασία προστατεύονται οι κύριες διεργασίες της μονάδας από ορισμένα χαρακτηριστικά των αποβλήτων που ενδέχεται να δημιουργήσουν πρόβλημα στην λειτουργία τους. Οι επιμέρους διεργασίες που αποτελούν το στάδιο της προεπεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι οι ακόλουθες ^[1]:

- Ο **εσχαρισμός**, που αποτελεί το πρώτο στάδιο επεξεργασίας που απαντάται γενικά σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Η σχάρα είναι μία διάταξη με ανοίγματα, ομοιόμορφου μεγέθους, που χρησιμοποιείται για τη συγκράτηση στερεών τα οποία βρίσκονται στο εισερχόμενο στη μονάδα απόβλητο. Η χρήση των σχαρών στοχεύει στην απομάκρυνση των χονδρών στερεών τα οποία είναι πιθανό να δημιουργήσουν πρόβλημα σε διάφορα μηχανικά εξαρτήματα (αντλίες, κτλ.) ή και ανεπιθύμητες εναποθέσεις με συνεπακόλουθες διάφορες αποφράξεις. Τα υλικά που συλλέγονται στις σχάρες ονομάζονται σχαρίσματα και απομακρύνονται είτε χειρωνακτικά είτε μηχανικά. Τα σχαρίσματα μπορούν να πολτοποιηθούν ή να αλεσθούν και να επαναφερθούν στο υγρό ρεύμα, ή να οδηγηθούν σε χώρο υγειονομικής ταφής στερεών αποβλήτων.
- Η **αμμοσυλλογή**, η οποία ακολουθεί μετά το πέρας της διεργασίας του εσχαρισμού. Τα απόβλητα οδηγούνται σε αμμοσυλλέκτη, ο οποίος απομακρύνοντας τα χαλίκια και την χονδρή άμμο, προστατεύει όπως και η σχάρα τις επακόλουθες διεργασίες. Πιο συγκεκριμένα, η μονάδα αυτή στοχεύει στην απομάκρυνση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης από 200 μm. Η αμμοσυλλογή λαμβάνει χώρα σε δεξαμενές-αμμοσυλλέκτες που βασίζονται στην καθίζηση τύπου I. Κατά την καθίζηση αυτού του τύπου (καθίζηση διακεκριμένων σωματιδίων), τα σωματίδια καθιζάνουν χωρίς αλληλεπίδραση με ταχύτητα ανεξάρτητη της συγκέντρωσης των στερεών. Γενικότερα, η απομάκρυνση της άμμου επιβάλλεται καθώς δημιουργεί εναποθέσεις στον πυθμένα των αγωγών μεταξύ των μονάδων επεξεργασίας και επιφέρει φθορά του μηχανολογικού εξοπλισμού.
- Η **λιποσυλλογή** και ο **ελαιοδιαχωρισμός**. Όταν τα υγρά απόβλητα περιέχουν σημαντικές ποσότητες λιπών, συχνά απαιτείται μετά την αμμοσυλλογή να προβλεφθεί μονάδα λιποσυλλογής. Οι λιποσυλλέκτες είναι απλές δεξαμενές με χρόνο παραμονής τουλάχιστον 3 – 5 min. Τα λίπη ως ελαφρότερα συλλέγονται στην

επιφάνεια, ενώ η εκροή του απαλλαγμένου από τα λίπη νερού γίνεται από σημείο σε αρκετά μεγάλο βάθος.

Στη συνέχεια, το προεπεξεργασμένο απόβλητο είναι απαραίτητο, πριν από τη βιολογική επεξεργασία, να διέλθει από πρωτοβάθμια επεξεργασία, η οποία στοχεύει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Η απομάκρυνση αυτή έχει ως αποτέλεσμα και τη μερική μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, καθώς τα αιωρούμενα στερεά περιέχουν σε κάποιο βαθμό οργανικές ενώσεις. Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, ακολουθούνται οι εξής διεργασίες ^[6]:

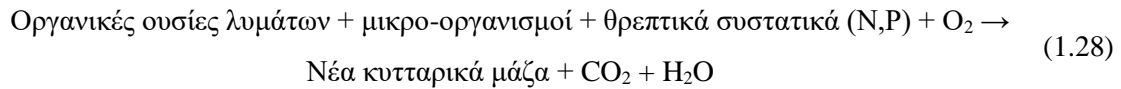
- **Ρύθμιση pH υγρών αποβλήτων.** Για την ομαλή εξέλιξη της βιολογικής επεξεργασίας που ακολουθεί, είναι απαραίτητο το pH των αποβλήτων να κυμαίνεται μεταξύ 6,5 και 8,5. Η ρύθμιση του pH πραγματοποιείται είτε με ανάμειξη αποβλήτων από διαφορετικές πηγές, είτε με εξουδετέρωση. Η εξουδετέρωση των όξινων αποβλήτων πραγματοποιείται με τη χρήση αντιδραστηρίων, όπως CaO, CaCO₃ και NaOH, ενώ τα αλκαλικά απόβλητα εξουδετερώνονται με CO₂ ή με ισχυρά οξέα.
- **Κροκίδωση – συσσωμάτωση.** Οι δύο αυτές διεργασίες προηγούνται της πρωτοβάθμιας καθίζησης και εφαρμόζονται με σκοπό την απομάκρυνση των αιωρούμενων κολλοειδών σωματιδίων από τα λύματα. Τα κολλοειδή αποτελούν υλικά (στερεά, υγρά και αέρια) τα οποία διαχέονται σε ένα μέσο με τη μορφή λεπτών σωματιδίων (~200 nm), προσδίδοντας θολότητα και χρώμα στο νερό, ενώ λόγω της μεγάλης επιφάνειάς τους λειτουργούν ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Μέσω της κροκίδωσης, οι κολλοειδείς διασπορές αποσταθεροποιούνται χημικά εξαιτίας της προσθήκης κατάλληλων ηλεκτρολυτών (κροκιδωτικό μέσο). Οι ηλεκτρολύτες μειώνουν το φορτίο των κολλοειδών σωματιδίων με αποτέλεσμα να ελαττώνονται οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις και να υπερισχύουν οι ελκτικές δυνάμεις London – Van der Waals, γεγονός που οδηγεί τα κολλοειδή να πλησιάσουν μεταξύ τους και να σχηματίσουν μεγαλύτερα συσσωματώματα. Τα νέα μεγάλα συσσωματώματα απομακρύνονται από το νερό με καθίζηση (καθιζάνουν ευκολότερα) ή διήθηση.
- **Πρωτοβάθμια καθίζηση.** Η πρωτοβάθμια καθίζηση είναι καθίζηση τύπου II και απομακρύνει τα αιωρούμενα στερεά μεγέθους από 0,1 έως 0,001 mm. Ο όρος καθίζηση τύπου II αναφέρεται στην καθίζηση με συσσωμάτωση, όπου η ταχύτητα καθίζησης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των στερεών. Η απομάκρυνση αυτή οδηγεί σε ελάττωση και του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), καθώς αυτό εν μέρει οφείλεται σε αδιάλυτα οργανικά συστατικά. Οι δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, ουσιαστικά αφαιρούν το 50-70 % των αιωρούμενων στερεών και το 25-40% του BOD₅. Γενικά, διακρίνονται δύο τύποι δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης, οι ορθογώνιες, με συνεχή οριζόντια ροή, αντίστοιχες των εξαμμοτών, και

οι κυλινδρικές, με είσοδο του αποβλήτου στο κέντρο και ροή προς την περιφέρεια. Η πιο συνηθισμένη είναι η κυλινδρική δεξαμενή. Τα αιωρούμενα στερεά καθιζάνουν στον πυθμένα, ο οποίος έχει κλίση και ξέστρο για την διευκόλυνση της συλλογής της πρωτοβάθμιας ιλύος. Το ξέστρο αποτελεί τμήμα ευρύτερης μηχανικής διάταξης, η οποία περιλαμβάνει και γέφυρα επίσκεψης στην επιφάνεια της δεξαμενής καθώς και βραχίονα με κλίση για τη συλλογή των επιπλεόντων. Η εκροή εξέρχεται από την ακτινωτά από την επιφάνεια μέσω υπερχειλιστή και συλλέγεται με τη βοήθεια αυλακιού που διατρέχει την περίμετρο της δεξαμενής. Επιπλέον, ένας σημαντικός παράγοντας στην καθίζηση των υγρών αποβλήτων είναι η θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι επηρεάζει τις ταχύτητες καθίζησης, καθώς και τις βαθμίδες ταχύτητας στο υγρό που με τη σειρά τους επηρεάζουν την κροκίδωση. Είναι αναγκαίο, για την ομαλή λειτουργία των δεξαμενών πρωτοβάθμια καθίζησης να μην παρατηρούνται σοβαρές θερμοκρασιακές διαφορές. Σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων, η επίδραση της θερμοκρασίας στις δεξαμενές καθίζησης είναι λιγότερο σημαντική. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία επιτυγχάνεται σημαντική ελάττωση των στερεών, σχετικά μικρή μείωση του BOD, απομάκρυνση των μετάλλων και ρύθμιση του pH. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι απαραίτητη ώστε τα απόβλητα να οδηγηθούν στη δευτερογενή – βιολογική επεξεργασία.

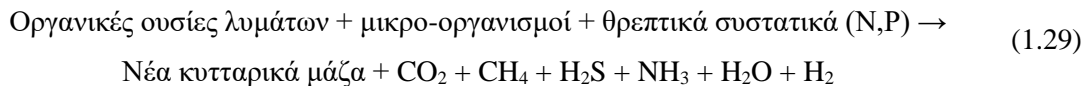
2. Δευτεροβάθμια επεξεργασία – Βιολογικός καθαρισμός

Με το πέρας της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, το απόβλητο που εξέρχεται από την πρωτοβάθμια καθίζηση έχει μειωμένα αιωρούμενα στερεά και οργανικό φορτίο. Ωστόσο, εξακολουθεί να έχει διαλυμένα οργανικά, όπως μετρώνται για παράδειγμα με το BOD₅, αρκετά υψηλότερα από τις προδιαγραφές διάθεσης. Επομένως, λαμβάνει χώρα *δευτεροβάθμια επεξεργασία* του αποβλήτου με στόχο την απομάκρυνση των οργανικών. Κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία, συνήθως χρησιμοποιούνται βιολογικές διεργασίες. Συγκεκριμένα, το απόβλητο υπόκειται σε μία διαδικασία κατά την οποία σε αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες, το οργανικό φορτίο αποικοδομείται από διάφορους μικροοργανισμούς όπως βακτήρια (αερόβια ή αναερόβια), άλγη και μύκητες (αερόβια). Κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν το οργανικό φορτίο συνεχίζοντας έτσι την αναπαραγωγή τους. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η οξειδωση των οργανικών, με ελεγχόμενο τρόπο και σε σχετικά μικρό χώρο. Οι βιολογικές επεξεργασίες διακρίνονται σε αερόβιες και αναερόβιες ανάλογα με τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται. Πιο αναλυτικά ^[8]:

- **Αερόβια επεξεργασία**, η οποία διεξάγεται με την παρουσία στοιχειακού οξυγόνου και είναι ταχύτερη από την αναερόβια επεξεργασία. Τα κύρια προϊόντα που παράγονται από την αντίδραση είναι CO₂, H₂O, NO₃, ορισμένα μη διασπάσιμα οργανικά υλικά, καθώς και υπολειμματικό κυτταρικό υλικό. Η βασική εξίσωση της αερόβιας επεξεργασίας είναι η ακόλουθη:



- **Αναερόβια επεξεργασία**, η οποία πραγματοποιείται με απουσία στοιχειακού οξυγόνου και αποτελεί μία πολύ αργή και ευαίσθητη διαδικασία όπου συμμετέχουν αποκλειστικά αναερόβιοι μικροοργανισμοί, όπως μύκητες και πρωτόζωα. Η διαδικασία της αποδόμησης του οργανικού φορτίου γίνεται κυρίως σε δύο στάδια από διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών. Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται η υδρόλυση και ζύμωση των σύνθετων οργανικών ενώσεων με παραγωγή απλών οργανικών οξέων από αναερόβια βακτήρια. Στο δεύτερο στάδιο τα οργανικά οξέα μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από αναερόβια βακτήρια. Η βασική εξίσωση της αναερόβιας επεξεργασίας είναι η εξίσωση που ακολουθεί:



Κατά τη βιολογική διαδικασία, η διαλυμένη οργανική ύλη μετατρέπεται σε βακτηριακή βιομάζα, ενώ η υδάτινη φάση του αποβλήτου καθαρίζεται σε μεγάλο βαθμό. Είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός της βιομάζας από το επεξεργασμένο νερό, κάτι που επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας της δευτεροβάθμιας καθίζησης. Η δευτεροβάθμια καθίζηση είναι παρόμοια με την πρωτοβάθμια με τη διαφορά ότι στην προκειμένη περίπτωση, η ιλύς περιέχει κύτταρα βακτηρίων. Ο σχεδιασμός της γίνεται με στόχο η δεξαμενή να επιτυγχάνει τη διαύγαση (απαλλαγή του επεξεργασμένου αποβλήτου από αιωρούμενα στερεά), αλλά και την πύκνωση της ιλύος.

3. Τριτοβάθμια επεξεργασία - Απολύμανση

Από την επιφάνεια της δεξαμενής της δευτεροβάθμιας καθίζησης συλλέγεται το καθαρό νερό και στη συνέχεια ακολουθεί η τριτοβάθμια επεξεργασία. Στόχος της είναι η ελάττωση του αζώτου και του φωσφόρου που αποτελούν βασικούς παράγοντες του φαινομένου του

ευτροφισμού, καθώς και η απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών ή άλλων τοξικών ανεπιθύμητων ουσιών. Μέσω της τριτοβάθμιας επεξεργασίας καθίσταται δυνατό οι προδιαγραφές του νερού να συμφωνούν με αυτές που ορίζονται από τη νομοθεσία, ώστε να είναι κατάλληλο για χρήσεις όπως άρδευση, ύδρευση, κτλ. Η κύρια διεργασία που χρησιμοποιείται κατά την τριτογενή επεξεργασία είναι η απολύμανση, ενώ συχνά εφαρμόζονται η χημική οξειδωση, η αναγωγή, η προσρόφιση σε στερεά, η ιοντοεναλλαγή και η αντίστροφη όσμωση ^[8,9].

Η απολύμανση αναφέρεται στην επιλεκτική καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών που υπάρχουν πάντοτε στα αστικά λύματα και σε όσα υγρά απόβλητα έρχονται σε επαφή με αυτά. Οι τρεις πιο σημαντικές κατηγορίες αυτών των μικροοργανισμών, οι οποίες προκαλούν μετάδοση ασθενειών είναι τα βακτήρια, οι ιοί και οι αμοιβαδοειδείς κύστες. Η απολύμανση πραγματοποιείται συνήθως με ^[9]:

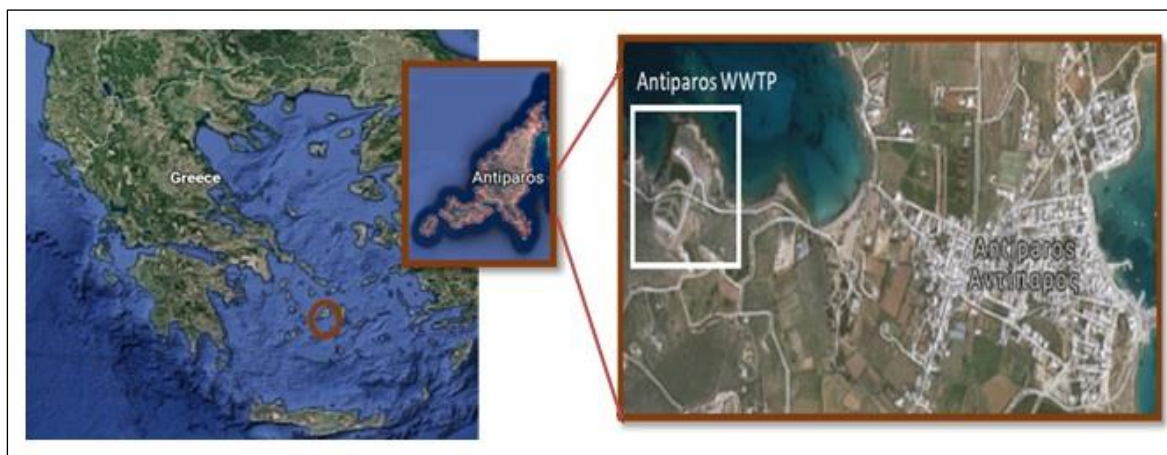
- **Χημικά μέσα.** Τα χημικά μέσα που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς είναι: το χλώριο και τα παράγωγά του, το βρώμιο, το ιώδιο, το όζον, οι αλκούλες, βαρέα μέταλλα, βαφές, σαπούνια και συνθετικά απορρυπαντικά, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, διάφορες βάσεις και οξέα. Από αυτά τα πιο συνηθισμένα απολυμαντικά είναι τα οξειδωτικά χημικά, ενώ το χλώριο αποτελεί το μέσο που χρησιμοποιείται ευρέως.
- **Φυσικά μέσα.** Η θερμότητα και το φως αποτελούν φυσικά απολυμαντικά που χρησιμοποιούνται. Η θέρμανση του νερού μέχρι του σημείου βρασμού του καταστρέφει τα περισσότερα παθογόνα βακτήρια. Επιπλέον, το ηλιακό φως είναι ένα αποτελεσματικό απολυμαντικό μέσο, ενώ η υπεριώδης ακτινοβολία χρησιμοποιείται ιδιαίτερα.
- **Ακτινοβολία.** Οι κύριοι τύποι ακτινοβολίας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι η ηλεκτρομαγνητική, η ακουστική και η σωματιδιακή. Κυρίως, για την απολύμανση του νερού αλλά και υγρών αποβλήτων, έχουν χρησιμοποιηθεί οι ακτίνες γ, λόγω της ισχυρής τους διεισδυτικής τους ικανότητας.

2.1.2 Η μονάδα βιολογικού καθαρισμού λυμάτων της Αντιπάρου

Η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Δήμου Αντιπάρου βρίσκεται στη θέση «Χαρκιά» του οικισμού Αντιπάρου και σε απόσταση 0.5 km από αυτόν, με διαθέσιμη έκταση τα 28.400 m² (Εικόνα VII). Η εγκατάσταση καθαρισμού ακολουθεί τα πρότυπα της γενικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.1.1.3, με τα στάδια της να παρουσιάζονται παρακάτω. Τα λύματα μετά την τελική επεξεργασία τους,

χρησιμοποιούνται σε επιφανειακή άρδευση παρακείμενης κοινοτικής έκτασης. Συγκεκριμένα, διακρίνονται δύο δίκτυα, ανάλογα με την περιοχή διάθεσής τους:

- Δίκτυο επιφανειακής διάθεσης με άρδευση επιφάνειας περίπου 12 στρεμμάτων, που βρίσκεται εντός του χώρου της εγκατάστασης.
- Δίκτυο επιφανειακής διάθεσης με άρδευση περιοχής 10 στρεμμάτων περίπου, το οποίο βρίσκεται εκτός του χώρου της εγκατάστασης και ανήκει στην κοινότητα της Αντιπάρου.



Εικόνα VII: Γεωγραφική θέση Αντιπάρου (αριστερά) και μονάδας βιολογικού καθαρισμού (δεξιά) [10].

Στάδια λειτουργίας μονάδας βιολογικού καθαρισμού Αντιπάρου

Τα στάδια λειτουργίας της μονάδας βιολογικού καθαρισμού Αντιπάρου είναι τα ακόλουθα (Εικόνα VIII):

1. Προεπεξεργασία λυμάτων (φρεάτιο εισόδου)

Το συγκρότημα προεπεξεργασίας περιλαμβάνει τις λειτουργίες εσχαρισμού, αμμοσυλλογής και λιποσυλλογής. Το σύστημα αυτό είναι κλειστού τύπου, ενώ περιλαμβάνει και συστήματα απομάκρυνσης και απόρριψης των εσχαρισμάτων, της άμμου και των λιπών.

2. Πρωτοβάθμια καθίζηση – Δεξαμενή εξισορρόπησης

Στη συνέχεια, τα λύματα οδηγούνται με βαρύτητα σε δεξαμενή εξισορρόπησης, όπου αποθηκεύονται. Η λειτουργία της δεξαμενής στοχεύει στην εξισορρόπηση της αιχμής των

εισερχομένων λυμάτων, γεγονός που βοηθάει στον έλεγχο της τροφοδοσίας και συνεπώς στην ομαλότερη λειτουργία της εγκατάστασης.

Μετά την δεξαμενή εξισορρόπησης, τα λύματα οδηγούνται σε δύο δεξαμενές καθίζησης (πρωτοβάθμια) που κατασκευάζονται κατάντη της εξισορρόπησης. Τα απόβλητα καθιζάνουν στις δεξαμενές και το διαυγασμένο πλέον νερό υπερχειλίζει μέσω υπερχειλιστή.

3. Δευτεροβάθμια επεξεργασία – Κλίνες φυτών επεξεργασίας

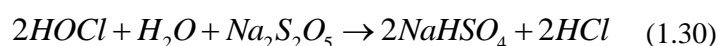
Μέσω ελεύθερης ροής, τα λύματα μετά την πρωτοβάθμια καθίζηση, εισέρχονται στις κλίνες δευτεροβάθμιας επεξεργασίας (κλίνες τεχνητών υγροτόπων). Οι κλίνες επεξεργασίας με φυτά περιλαμβάνουν δύο στάδια: τις κλίνες δευτεροβάθμιας επεξεργασίας σταδίου I και τις σταδίου II. Στις κλίνες πραγματοποιείται η κατακράτηση στο επιφανειακό τους στρώμα των αιωρούμενων στερεών που έχουν εναπομείνει, καθώς και η αποσύνθεση της διαλυμένης οργανικής ύλης από τα αερόβια βακτηρίδια εντός των κλινών. Τα βακτηρίδια ενδημούν στα στρώματα άμμου και χαλικιού των κλινών, όσο και στις ρίζες των φυτών.

4. Λίμνες ωρίμανσης

Κατόπιν, τα υγρά απόβλητα οδηγούνται σε φρεάτιο και από εκεί στις λίμνες σταθεροποίησης (ωρίμανσης). Η λειτουργία τους περιλαμβάνει την απομάκρυνση οργανικού άνθρακα και αζώτου μέσω απονιτροποίησης, αλλά και την ελάττωση των παθογόνων μικροοργανισμών.

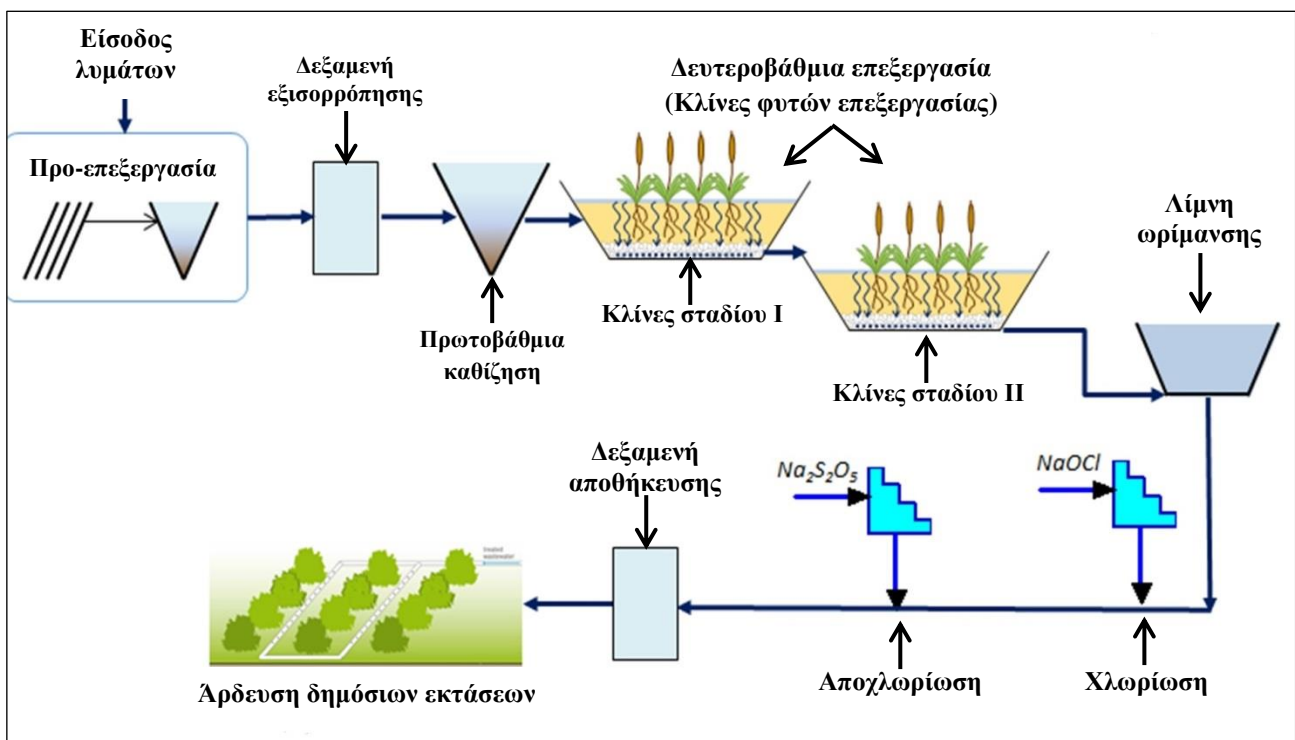
5. Τριτοβάθμια επεξεργασία – Χλωρίωση – Αποχλωρίωση

Ακολουθεί η απολύμανση των λυμάτων μέσω χλωρίωσης. Τα λύματα οδηγούνται στη δεξαμενή χλωρίωσης ενώ σε φρεάτιο ανάμειξης στην είσοδο της δεξαμενής επαφής προστίθεται και το διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου NaOCl, περιεκτικότητας 140 g/L σε ενεργό χλώριο. Η συγκέντρωση των κολοβακτηριδίων στην είσοδο της διαδικασίας της χλωρίωσης θεωρείται ίση με την συγκέντρωσή τους στην έξοδο της λίμνης ωρίμανσης. Μετά την έξοδό τους από τη δεξαμενή χλωρίωσης, τα υγρά απόβλητα υπερχειλίζουν σε φρεάτιο αποχλωρίωσης για την αφαίρεση του υπολειμματικού χλωρίου. Για την διεργασία χρησιμοποιείται μεταδιθειώδες νάτριο Na₂S₂O₅, το οποίο εξουδετερώνει το χλώριο, σύμφωνα με την αντίδραση:



Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι απαιτούνται 1.34 g άλατος/g Cl. Μετά το πέρας και της αποχλωρίωσης, τα λύματα καταλήγουν σε φρεάτιο δειγματοληψίας και από εκεί οδηγούνται σε δεξαμενή βιομηχανικού νερού, από όπου χρησιμοποιούνται για άρδευση ή για χρήσεις βιομηχανικού νερού και πυρόσβεσης.

Τέλος, εκτός από την επεξεργασία των λυμάτων για την επαναχρησιμοποίησή τους, επεξεργάζεται και η λάσπη που καθιζάνει στον πυθμένα της δεξαμενής πρωτοβάθμιας καθίζησης. Η λάσπη υφίσταται αναερόβια χώνευση για τουλάχιστον 60 ημέρες και έπειτα απομακρύνεται σε επιλεγμένα χρονικά διαστήματα υπό υδραυλική πίεση, καταλήγοντας σε κλίνες ξήρανσης ιλύος με φυσική ροή. Η αποξηραμένη ιλύς επίσης απομακρύνεται ανά επιλεγμένα χρονικά διαστήματα και οδηγείται σε χώρο υγειονομικής ταφής απορριμμάτων.



Εικόνα VIII: Σχηματική απεικόνιση σταδίων λειτουργίας μονάδας βιολογικού καθαρισμού Αντιπάρου [10].

2.2 Πειραματικό μέρος

Σκοπός είναι η απολύμανση των υγρών αποβλήτων του βιολογικού καθαρισμού της Αντιπάρου, μέσω της χρήσης ετερογενούς φωτοκατάλυσης με ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, στόχο της παρούσας μελέτης, αποτελεί η αντικατάσταση των σταδίων χλωρίωσης και αποχλωρίωσης κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης και το διοξείδιο του τιτανίου ως καταλύτη. Οι λόγοι για αυτό έχουν αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο και ανάγονται στα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής έναντι των υπολοίπων μεθόδων καθαρισμού. Οι κυριότερες αιτίες αφορούν στο γεγονός ότι η φωτοκατάλυση αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο, λιγότερο τοξική και περισσότερο οικονομική σε σχέση με τη χλωρίωση.

2.2.1 Δειγματοληψία – Χημική ανάλυση λυμάτων

Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας, διενεργήθηκαν μετρήσεις, με σκοπό την σύγκριση των δύο μεθόδων απολύμανσης. Για τον σκοπό αυτό, αρχικά, πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων λύματος από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού της Αντιπάρου από τα ακόλουθα σημεία:

- Από την είσοδο των λυμάτων στην δεξαμενή χλωρίωσης, δηλαδή μετά την έξοδο από την λίμνη ωρίμασης (Πίνακας IV), και
- Από την έξοδο τους από την δεξαμενή χλωρίωσης, δηλαδή μετά την επεξεργασία τους με αυτήν τη μέθοδο απολύμανσης (Πίνακας V).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε τουλάχιστον 3 φορές, ενώ στους πίνακες αναγράφεται η μέση τιμή της εκάστοτε μέτρησης.

Πίνακας IV: Αποτελέσματα μετρήσεων πριν τη διαδικασία χλωρίωσης.

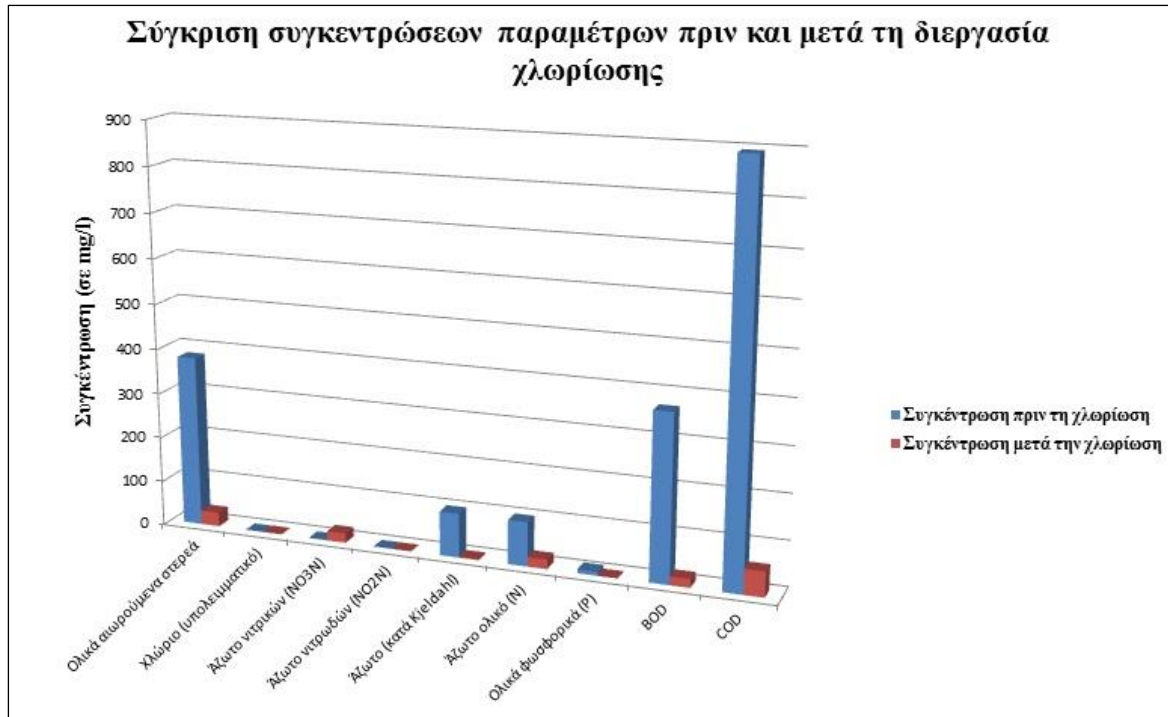
Παράμετρος	Μέθοδος	Μονάδα	Όριο αντίχνευσης	Αποτέλεσμα
Κολοβακτηριοειδή	APHA 9222B	cfu/100mL	-	9,2E+06 ± 264575,13
Escherichia coli	APHA 9222G	cfu/100mL	-	3,8E+06 ± 346410,16
Ολικά αιωρούμενα στερεά (103-105°C)	ΕΛΟΤ EN 872:2005	mg/L	0,60	380 ± 26,46
Χλώριο (υπολειμματικό)	OE O7270	mg/L	0,015	0,02 ± 0,01
Νιτρικά (NO ₃ ⁻)	LCK 339	mg/L	0,2	0,5 ± 0,30

Νιτρώδη (NO₂⁻)	ISO 6777:1984	mg/l	0,003	0
Άζωτο ολικό (N)	υπολογιστικά	mg/L	-	98 ± 7,55
Ολικά φωσφορικά (PO₄³⁻)	OE O7262	mg/L	0,005	8,3 ± 0,35
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)	OE 07241	mg/L O ₂	2	368 ± 9,64
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	ISO 15705:2002	mg/L O ₂	3	893 ± 9,00

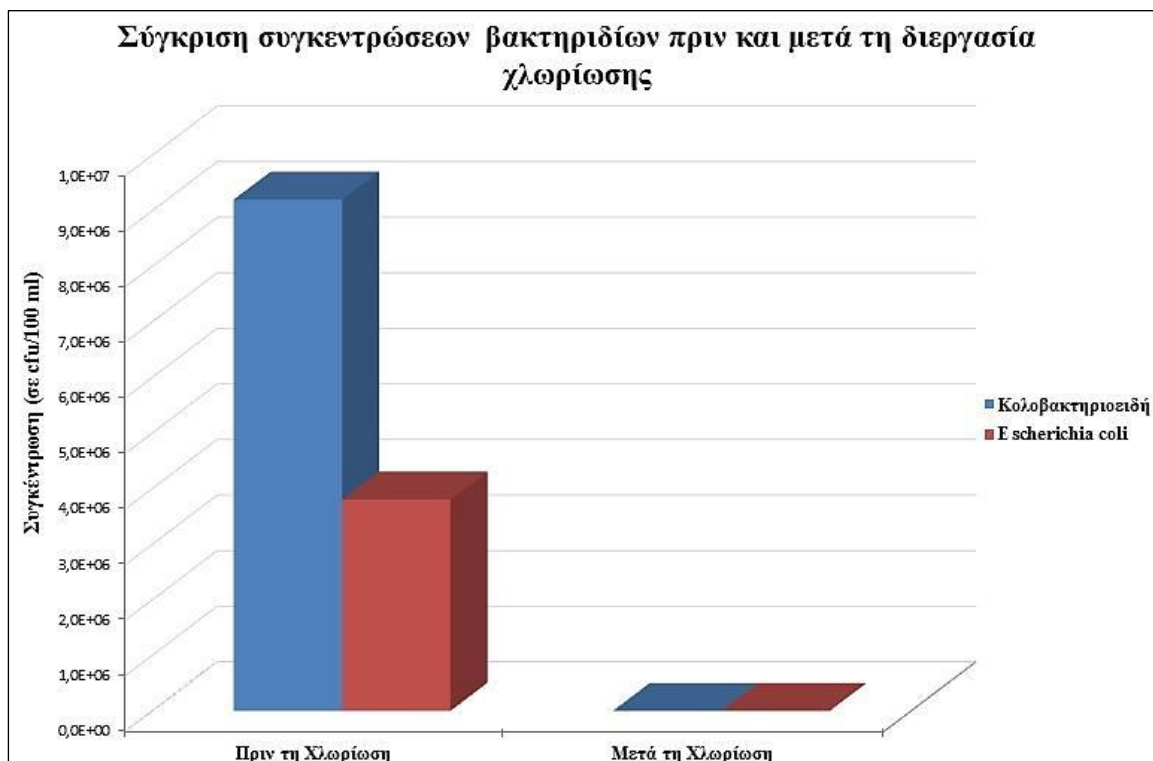
Πίνακας V: Αποτελέσματα μετρήσεων μετά τη διαδικασία χλωρίωσης.

Παράμετρος	Μέθοδος	Μονάδα	Όριο ανίχνευσης	Αποτέλεσμα
Κολοβακτηριοειδή	APHA 9222B	cfu/100mL	-	0
Escherichia coli	APHA 9222G	cfu/100mL	-	0
Ολικά αιωρούμενα στερεά (103-105°C)	ΕΛΟΤ EN 872:2005	mg/L	0,60	31 ± 2,65
Χλώριο (υπολειμματικό)	OE O7270	mg/L	0,015	0,3 ± 0,1
Νιτρικά (NO₃⁻)	LCK 339	mg/L	0,2	21 ± 3,00
Νιτρώδη (NO₂⁻)	ISO 6777:1984	mg/L	0,003	0
Άζωτο ολικό (N)	υπολογιστικά	mg/L	-	21 ± 3,46
Ολικά φωσφορικά (PO₄³⁻)	OE O7262	mg/L	0,005	0,17 ± 0,03
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)	OE 07241	mg/L O ₂	2	19 ± 2,65
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	ISO 15705:2002	mg/L O ₂	3	56 ± 6,93

Παρατηρείται ότι τα κολοβακτηριοειδή και τα Escherichia coli καταστράφηκαν πλήρως με τη μέθοδο της χλωρίωσης, επιβεβαιώνοντας την ισχυρή απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου όπως απεικονίζεται στη σύγκριτικές τιμές των Εικόνων IX και X.



Εικόνα ΙΧ: Συγκριτικό γράφημα των συγκεντρώσεων διάφορων παραμέτρων πριν και μετά τη διεργασία της χλωρίωσης.



Εικόνα Χ: Συγκριτικό γράφημα των συγκεντρώσεων βακτηριδίων πριν και μετά τη διεργασία της χλωρίωσης.

2.2.2 Φωτοκατάλυση - περιγραφή πειραματικής διάταξης

Μετά την εξέταση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου της χλωρίωσης, εξετάζεται η απόδοση της φωτοκατάλυσης σε ό,τι αφορά την απολύμανση των λυμάτων.

2.2.2.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

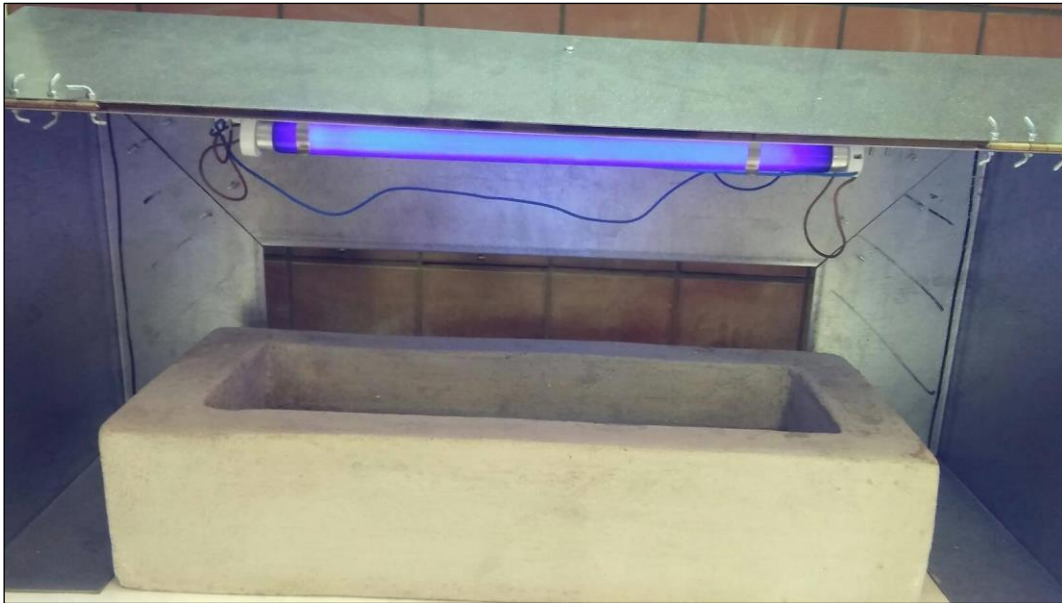
Για την εκτέλεση των πειραμάτων φωτοκατάλυσης κατασκευάστηκε τσιμεντένια δεξαμενή (με καλούπι) χωρητικότητας 5L και ορθογώνιας διατομής, που λειτουργεί ως φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας.

Για την ακτινοβολία του περιεχομένου του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, κατασκευάστηκε μεταλλικό πλαίσιο, στο οποίο στηρίζονται οι λάμπες UV, ώστε να βρίσκονται πάνω από τη δεξαμενή. Η τροφοδοσία τους με ηλεκτρικό ρεύμα πραγματοποιείται μέσω κυκλώματος, το οποίο περιλαμβάνει έναν μετασχηματιστή και ένα starter για κάθε μια από τις δύο λάμπες, ενώ χρησιμοποιείται διακόπτης για το άνοιγμά τους. Η διάταξη τοποθετήθηκε σε απαγωγό κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης, λόγω της δυσάρεστης οσμής των προς επεξεργασία λυμάτων.

Στις παρακάτω εικόνες, παρουσιάζεται η διάταξη εξωτερικά (Εικόνα XI) και εσωτερικά (Εικόνα XII). Το μεταλλικό προστατευτικό παραμένει κλειστό όσο οι λάμπες είναι σε λειτουργία για την προστασία του χρήστη από την UV ακτινοβολία.



Εικόνα XI: Διάταξη φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα εξωτερικά.



Εικόνα XII: Διάταξη φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα εσωτερικά.

2.2.2.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Στη συνέχεια, αναλύονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν, με σκοπό την απολύμανση μέσω της φωτοκατάλυσης των υγρών αποβλήτων:

- Αρχικά, η δεξαμενή τροφοδοτείται με 4L λύματος που προέρχεται από το σημείο εισόδου στην δεξαμενή χλωρίωσης της μονάδας βιολογικού καθαρισμού της Αντιπάρου. Η μεταφορά του λύματος πραγματοποιείται με ποτήρι ζέσεως. Η συγκεκριμένη ποσότητα λύματος επιλέγεται, ώστε να μην υπερβαίνει την χωρητικότητα της δεξαμενής, αλλά ούτε να είναι και ίση με αυτήν, ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος το λύμα να υπερχειλίσει κατά το γέμισμα, την μεταφορά ή το άδειασμα της δεξαμενής (Εικόνα XIII).
- Ακολουθεί η προσθήκη 5mg σκόνης τιτανίας (Evonic P25) στην δεξαμενή. Το διάλυμα αναδεύεται με γυάλινη ράβδο μέχρι πλήρους διάλυσης της σκόνης.
- Η δεξαμενή τοποθετείται μέσα στο μεταλλικό κουτί και ανοίγουν οι λάμπες UV (Sylvania 350nm), ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της φωτοκατάλυσης.



Εικόνα XIII: Το λύμα έχει προστεθεί στην δεξαμενή φωτοκατάλυσης.

- Πραγματοποιείται η φωτοκατάλυση του δείγματος για χρονική διάρκεια 5 min, σε θερμοκρασία εργαστηρίου 22°C και πίεσης 1 atm (Εικόνα XIV).
- Μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης, αρχικά μια ποσότητα του επεξεργασμένου νερού αποθηκεύεται για να χρησιμοποιηθεί στις χημικές αναλύσεις, ενώ το υπόλοιπο μεταφέρεται από την δεξαμενή σε ποτήρι ζέσεως. Παρατηρείται στην παρακάτω εικόνα, ότι το νερό μετά την φωτοκατάλυση αποκτά περισσότερο διαυγές χρώμα. Παράλληλα μειώνεται σε μεγάλο βαθμό η δυσάρεστη οσμή του.
- Το πλέον επεξεργασμένο νερό υπόκειται σε φυγοκέντρηση, ώστε να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός της υγρής φάσης από τον στερεό φωτοκαταλύτη. Έπειτα, η ποσότητα καταλύτη που παρέμεινε στον πυθμένα οδηγείται σε ξηραντήρα με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας και την επαναχρησιμοποίησή του.



Εικόνα XIV: Επεξεργασμένο λύμα μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης.

- Η δεξαμενή καθαρίζεται με απιονισμένο νερό ώστε να καθαριστούν τα οποιαδήποτε υπολείμματα σκόνης τιτανίας ή λύματος .
- Η πειραματική διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες 2 φορές. Κατόπιν τα πειράματα επαναλαμβάνονται, υπό τις ακόλουθες συνθήκες:
 - Για 5 min και 10 mg/L TiO₂
 - Για 5 min και 15 mg/L TiO₂
 - Για 10 min και 5 mg/L TiO₂
 - Για 10 min και 10 mg/L TiO₂

2.2.2.3 Χημικές αναλύσεις λυμάτων μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης

Με το πέρας των πειραμάτων φωτοκατάλυσης, μέσω χημικών αναλύσεων για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας της μεθόδου, προσδιορίζονται οι τιμές των παρακάτω παραμέτρων των επεξεργασμένων λυμάτων:

- Κολοβακτηριοειδή
- E. coli
- BOD
- COD

Στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακες VI-X) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης:

Πίνακας VI: Αποτελέσματα φωτοκατάλυσης για 5 min και 5 mg/L TiO₂.

Παράμετρος	Μέθοδος	Μονάδα	Όριο ανίχνευσης	Αποτέλεσμα
Κολοβακτηριοειδή	APHA 9222B	cfu/100mL	-	114 ± 5,29
Escherichia coli	APHA 9222G	cfu/100mL	-	84 ± 3,61
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)	OE 07241	mg/L O ₂	2	19 ± 2,65
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	ISO 15705:2002	mg/L O ₂	3	56 ± 4,58

Πίνακας VII: Αποτελέσματα φωτοκατάλυσης για 5 min και 10 mg/L TiO₂.

Παράμετρος	Μέθοδος	Μονάδα	Όριο ανίχνευσης	Αποτέλεσμα
Κολοβακτηριοειδή	APHA 9222B	cfu/100mL	-	93 ± 2,65
Escherichia coli	APHA 9222G	cfu/100mL	-	68 ± 1,73
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)	OE 07241	mg/L O ₂	2	13 ± 1,73
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	ISO 15705:2002	mg/L O ₂	3	42 ± 2,00

Πίνακας VIII: Αποτελέσματα φωτοκατάλυσης για 5 min και 15 mg/L TiO₂.

Παράμετρος	Μέθοδος	Μονάδα	Όριο ανίχνευσης	Αποτέλεσμα
Κολοβακτηριοειδή	APHA 9222B	cfu/100mL	-	38 ± 1,00
Escherichia coli	APHA 9222G	cfu/100mL	-	18 ± 2,65
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)	OE 07241	mg/L O ₂	2	11 ± 1,73
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	ISO 15705:2002	mg/L O ₂	3	39 ± 1,73

Πίνακας IX: Αποτελέσματα φωτοκατάλυσης για 10 min και 5 mg/L TiO₂.

Παράμετρος	Μέθοδος	Μονάδα	Όριο ανίχνευσης	Αποτέλεσμα
Κολοβακτηριοειδή	APHA 9222B	cfu/100mL	-	83 ± 1,73
Escherichia coli	APHA 9222G	cfu/100mL	-	58 ± 1,73
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)	OE 07241	mg/L O ₂	2	12 ± 1,00
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	ISO 15705:2002	mg/L O ₂	3	43 ± 2,65

Πίνακας X: Αποτελέσματα φωτοκατάλυσης για 10 min και 10 mg/L TiO₂.

Παράμετρος	Μέθοδος	Μονάδα	Όριο ανίχνευσης	Αποτέλεσμα
Κολοβακτηριοειδή	APHA 9222B	cfu/100mL	-	0
Escherichia coli	APHA 9222G	cfu/100mL	-	0
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)	OE 07241	mg/L O ₂	2	14 ± 3,46
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	ISO 15705:2002	mg/L O ₂	3	38 ± 1,73

2.2.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων

Πείραμα 1°: Φωτοκατάλυση για 5 min και 5 mg/L TiO₂

Μετά την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης για 5 λεπτά με 5 mg/L ποσότητα φωτοκαταλύτη, παρατηρείται σημαντική μείωση των κολοβακτηριδοειδών και των E. coli. Παρόλα αυτά, όμως, παραμένουν 114 cfu/100 mL κολοβακτηριδοειδών και 84 cfu/100 mL E. coli. Συνεπώς, η φωτοκατάλυση υπό τις συνθήκες που εκτελέστηκε είναι λιγότερο αποτελεσματική από την μέθοδο της χλωρίωσης όσον αφορά το μικροβιολογικό φορτίο.

Επιπλέον, παρατηρείται μείωση μιας τάξης των αιωρούμενων σωματιδίων (31 από 380 mg/L) αλλά και σημαντική μείωση του ολικού αζώτου (21 από 98 mg/L), του φωσφόρου (0,17 από 8,3 mg/L) και πλήρης εξαφάνιση του υπολειμματικού χλωρίου (0 από 0,02 mg/L). Τέλος, αντίστοιχη είναι η ελάττωση στις τιμές των BOD₅ (19 από 368 mg/L) και COD (από 893 mg/L). Συγκριτικά με τη μέθοδο της χλωρίωσης, εξαιρουμένων των μικροβιολογικών φορτίων τα οποία καταστρέφονται εντελώς, οι υπόλοιπες παράμετροι μειώνονται ακριβώς στον ίδιο βαθμό.

Πείραμα 2°: Φωτοκατάλυση για 5 min και 10 mg/L TiO₂

Στην περίπτωση αυτή, η μείωση των μικροβιολογικών παραμέτρων των λυμάτων είναι ελαφρώς μεγαλύτερη. Συγκεκριμένα, τα κολοβακτηρίδια μειώνονται στα 93 cfu/100 mL και τα E. coli στα 68 cfu/100 mL. Παράλληλα, οι μειώσεις των τιμών των BOD και COD είναι εξίσου μικρές σε σχέση με το πρώτο πείραμα, καθώς ανέρχονται πλέον στα 13 mg/L και 42 mg/L, αντίστοιχα.

Οι τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων δεν διαφέρουν με αυτές του πρώτου πειράματος φωτοκατάλυσης. Παρατηρείται ότι με τη διπλάσια ποσότητα καταλύτη υπάρχει βελτίωση

όσον αφορά την απολύμανση των λυμάτων, όμως η χλωρίωση παραμένει πιο αποδοτική απολυμαντική μέθοδος.

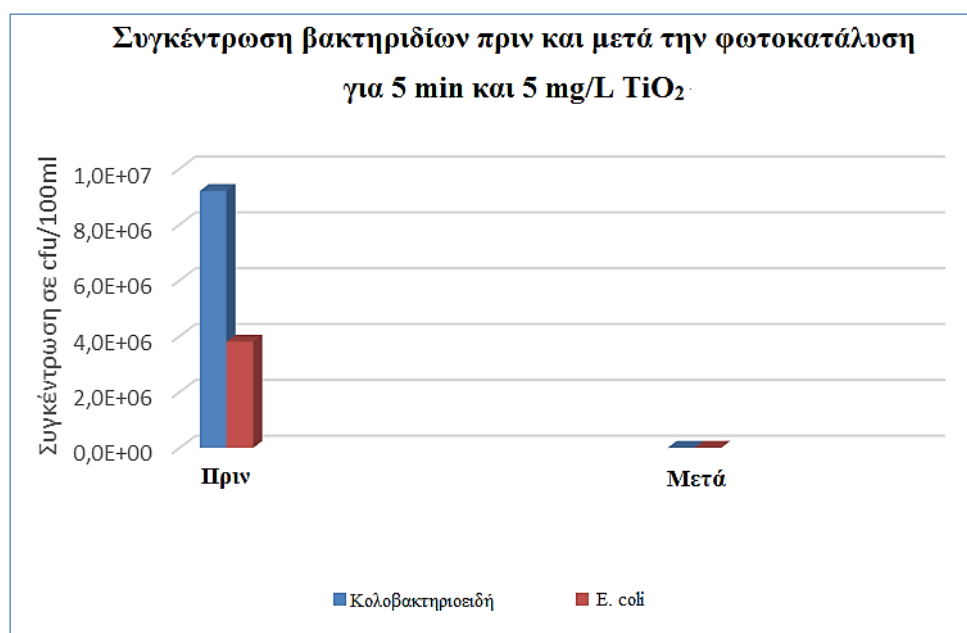
Πείραμα 3^ο: Φωτοκατάλυση για 5 min και 15 mg/L TiO₂

Στην προκειμένη πειραματική διαδικασία, τριπλασιάζεται η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στο πρώτο πείραμα. Πλέον, παρατηρείται μεγαλύτερη ελάττωση των κολοβακτηριδίων που ανέρχονται στα 39 cfu/100 mL, αλλά και των E. coli που ανέρχονται στα 18 cfu/100 mL. Από την άλλη πλευρά οι τιμές των BOD και COD είναι 11 mg/L και 39 mg/L αντίστοιχα, δηλαδή περίπου ίδια με τις δύο προηγούμενες επεξεργασίες.

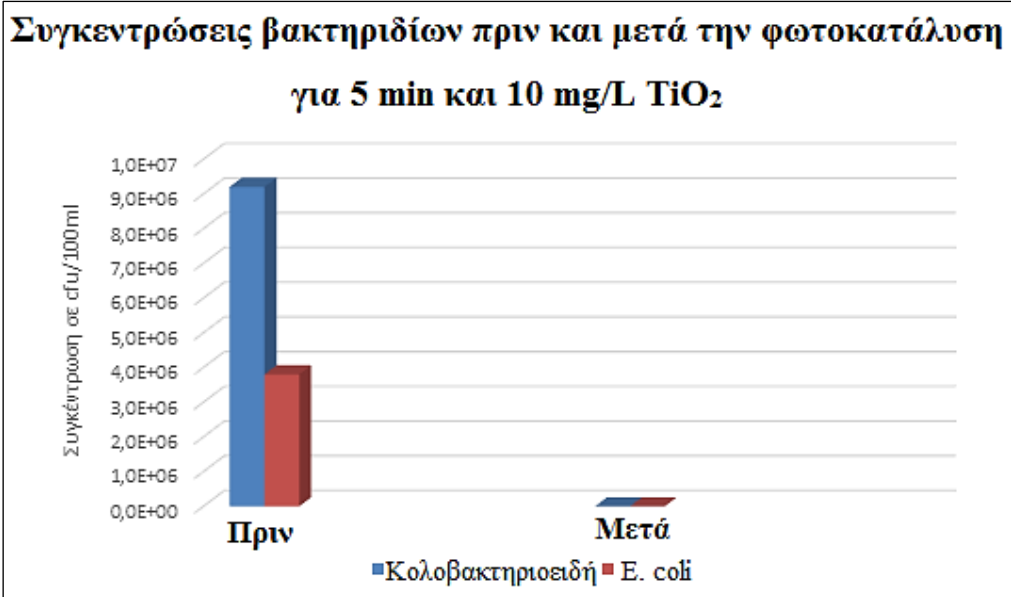
Οι υπόλοιπες παράμετροι δεν επηρεάζονται ούτε σε αυτήν την περίπτωση. Είναι εμφανές ότι αυτήν τη φορά η μείωση ήταν αρκετά πιο σημαντική σε σχέση με τα δύο προηγούμενα πειράματα, παρόλο που η μέθοδος εξακολουθεί να μην είναι το ίδιο αποτελεσματική με την χλωρίωση.

Διαγράμματα σύγκρισης των συγκεντρώσεων πριν και μετά την φωτοκατάλυση

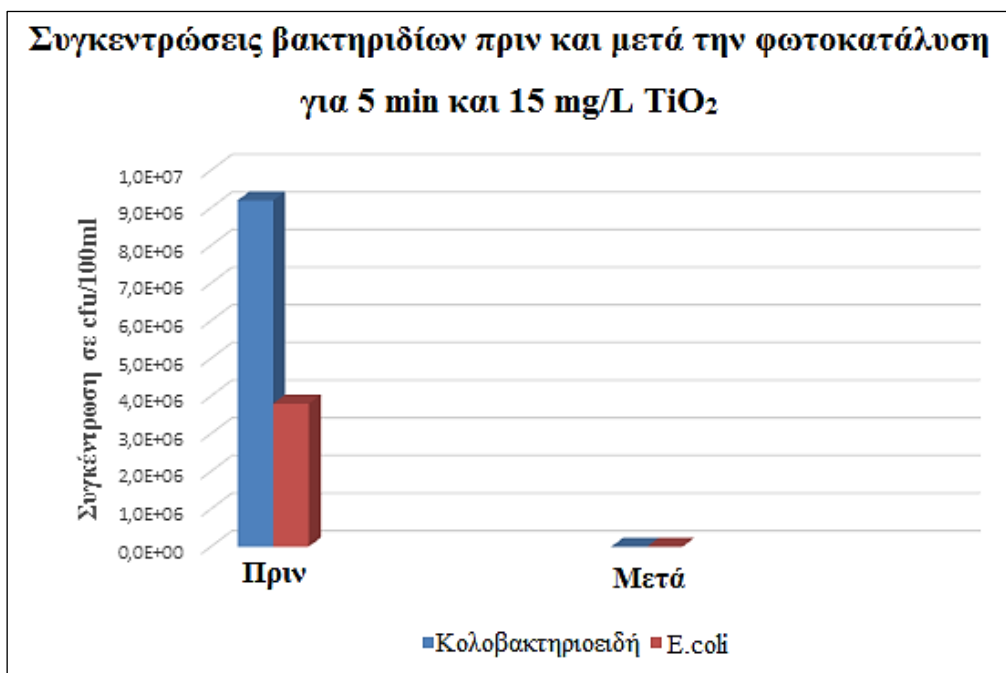
Τα παραπάνω αποτελέσματα για τα 3 πρώτα πειράματα, όπου ο χρόνος διατηρείται σταθερός και ίσος με 5 min, ενώ η ποσότητα του καταλύτη μεταβάλλεται (5, 10 και 15 mg/L), απεικονίζονται στα παρακάτω διαγράμματα (Διαγράμματα I-VI), συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις των παραμέτρων πριν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης.



Διάγραμμα I: Συγκέντρωση βακτηριδίων πριν και μετά τη φωτοκατάλυση για 5 min και 5 mg/L TiO₂.



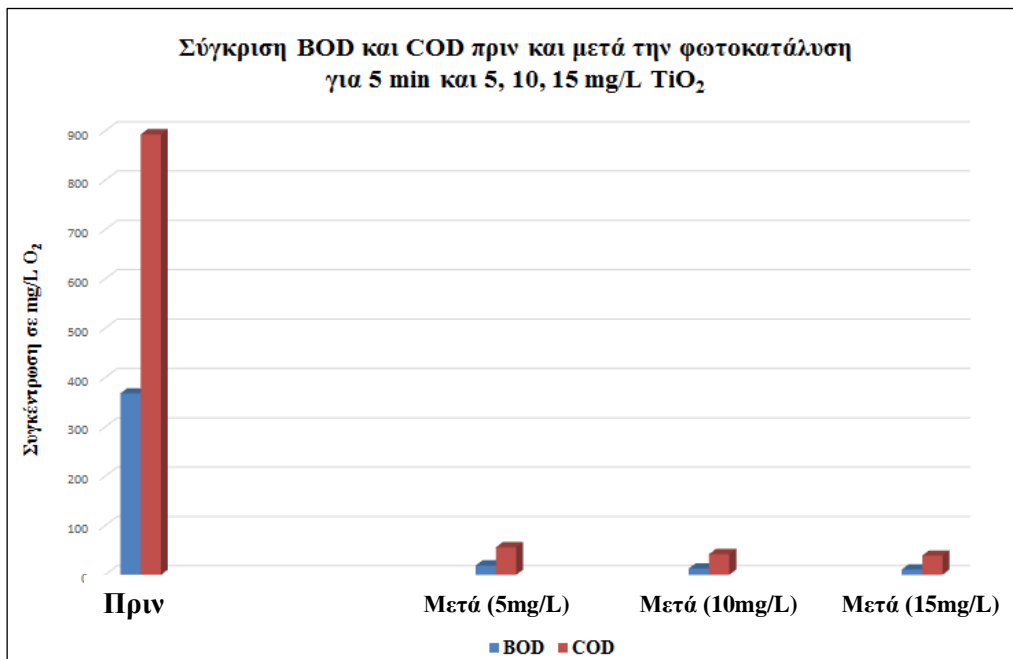
Διάγραμμα II: Συγκέντρωση βακτηριδίων πριν και μετά τη φωτοκατάλυση για 5 min και 10 mg/L TiO₂.



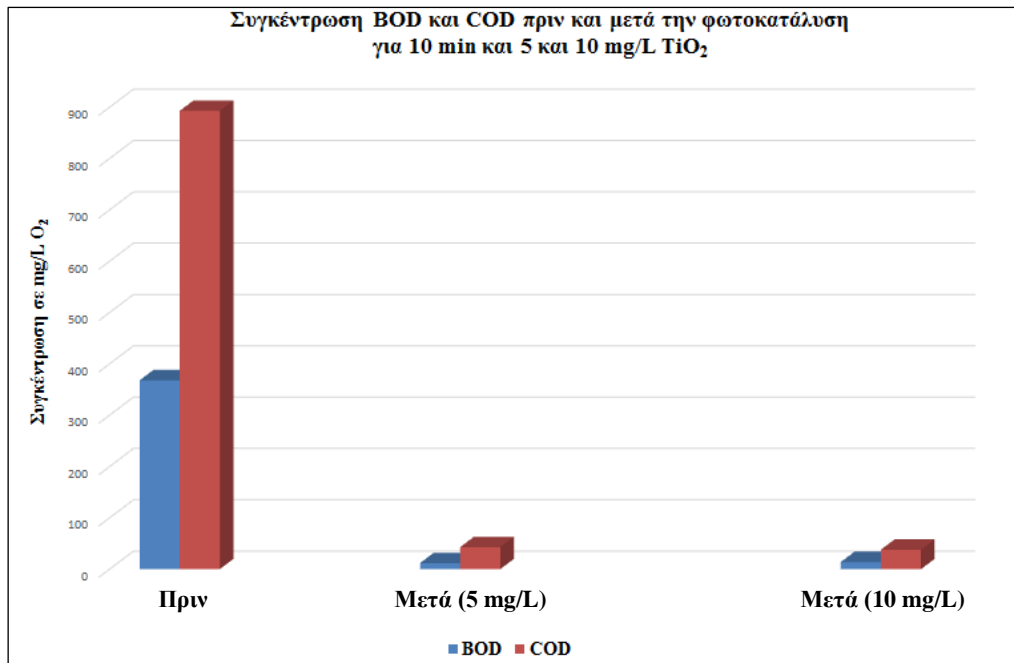
Διάγραμμα III: Συγκέντρωση βακτηριδίων πριν και μετά τη φωτοκατάλυση για 5 min και 15 mg/L TiO₂.



Διάγραμμα IV: Συγκεντρώσεις βακτηρίων μετά τη φωτοκατάλυση για 5 min και 5, 10 και 15 mg/L TiO₂.



Διάγραμμα V: Σύγκριση BOD και COD πριν και μετά τη φωτοκατάλυση για 5 min και 5, 10 και 15 mg/L TiO₂.



Διάγραμμα VI: Σύγκριση BOD και COD πριν και μετά τη φωτοκατάλυση για 5 min και 5 και 10 mg/L TiO₂.

Είναι λοιπόν εμφανής η μείωση των συγκεντρώσεων των παθογόνων μικροοργανισμών και των BOD, COD, ενώ στο τέταρτο διάγραμμα φαίνεται η μείωση των βακτηρίων μετά από κάθε αύξηση της ποσότητας του καταλύτη.

Πείραμα 4°: Φωτοκατάλυση για 10 min και 5 mg/l TiO₂

Στην τέταρτη σειρά πειραμάτων, επιλέγεται ο διπλασιασμός του χρόνου της διαδικασίας και η αρχική ποσότητα του καταλύτη. Σύμφωνα με τις μετρήσεις, τα κολοβακτηρίδια αγγίζουν την τιμή των 83 cfu/100 mL και τα E. coli αυτή των 59 cfu/100 mL. Η μείωση δηλαδή των βακτηρίων είναι ελαφρώς πιο αποδοτική από αυτήν του δεύτερου πειράματος, παραμένει όμως μακριά από τα επίπεδα της χλωρίωσης.

Στα ίδια πλαίσια, κινήθηκαν οι τιμές των BOD και COD (12 mg/L και 43 mg/L), ενώ επαναλήφθηκε η ίδια ελάττωση των τιμών των άλλων παραμέτρων.

Πείραμα 5°: Φωτοκατάλυση για 10 min και 10 mg/L TiO₂

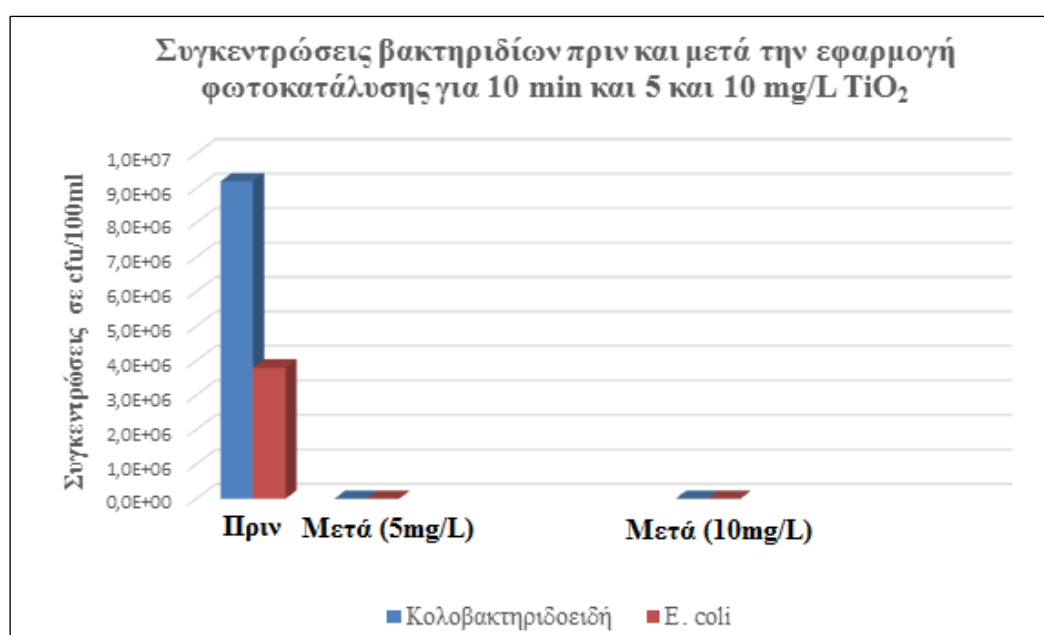
Στην τελευταία σειρά πειραματικών διαδικασιών, η φωτοκατάλυση πραγματοποιήθηκε για διπλάσιο χρόνο και διπλάσια ποσότητα διοξειδίου του τιτανίου από το πρώτο πείραμα. Με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, το μικροβιολογικό φορτίο έχει καταστραφεί πλήρως, με τις τιμές των κολοβακτηριδίων και των E. coli να είναι μηδενικές.

Οι τιμή του BOD μετρήθηκε στα 14 mg/L, του COD στα 38 mg/L και των υπόλοιπων παραμέτρων μειώθηκε κατά τον ίδιο βαθμό με τα προηγούμενα πειράματα.

Είναι προφανές ότι τα μικρόβια και τα βακτήρια των λυμάτων εξαφανίζονται πλήρως και με τον τρόπο αυτό η φωτοκατάλυση υπό αυτές τις συνθήκες παρουσιάζει την ίδια αποτελεσματικότητα με την μέθοδο της χλωρίωσης. Ταυτόχρονα, παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση όσον αφορά το οργανικό φορτίο (BOD, COD) σχετικά με την χλωρίωση, ενώ η ελάττωση είναι παρόμοια αναφορικά με τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Διαγράμματα σύγκρισης των συγκεντρώσεων πριν και μετά την φωτοκατάλυση

Αντίστοιχα παρουσιάζεται το διάγραμμα και για αυτήν τη σειρά πειραμάτων (Διάγραμμα VI):



Διάγραμμα VII: Συγκεντρώσεις βακτηριδίων πριν και μετά την εφαρμογή φωτοκατάλυσης για 10 min και 5 και 10 mg/L TiO₂.

2.2.4 Συμπεράσματα εφαρμογής της μεθόδου φωτοκατάλυσης για την απολύμανση λυμάτων του βιολογικού καθαρισμού της Αντιπάρου:

Με το πέρας της πειραματικής διαδικασίας, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η χλωρίωση αποτελεί μια ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδο απολύμανσης υγρών αποβλήτων, αφού επιτυγχάνεται η πλήρης εξάλειψη μικροβίων και βακτηρίων. Τα πλέον επεξεργασμένα λύματα τηρούν τα όρια που ορίζονται από τη νομοθεσία, επομένως είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για αρδευτικούς σκοπούς. Παρόλα αυτά, κατά τη διεργασία αυτή παραμένει υπολειμματικό χλώριο στα επεξεργασμένα λύματα ως παραπροϊόν.

- Η ετερογενής φωτοκατάλυση με TiO_2 ως φωτοκαταλύτη και υπό την ακτινοβολία υπεριώδους φωτός, κρίνεται το ίδιο αποτελεσματική με τη μέθοδο της χλωρίωσης, καθώς αν πραγματοποιηθεί υπό τις κατάλληλες συνθήκες (χρονική διάρκεια, ποσότητα καταλύτη) επιφέρει εξίσου την πλήρη απολύμανση των λυμάτων. Τα ύδατα μετά την επεξεργασία μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για άρδευση σύμφωνα με τη νομοθεσία. Επιπλέον, η διεργασία της δεν παράγει κάποιο τοξικό παραπροϊόν καθώς ο φωτοκαταλύτης συλλέγεται εύκολα σε στερεά μορφή και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.
- Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μία απολυμαντική μέθοδος που επιφέρει την ίδια επιτυχία απολύμανσης λυμάτων με την χλωρίωση, χωρίς μάλιστα να παράγει ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Συμπερασματικά, η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για να αντικαταστήσει τη μέθοδο της χλωρίωσης στη λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού της Αντιπάρου, κατά το στάδιο της τριτοβάθμιας επεξεργασίας.

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2^ο)

- [1] Νταρακάς, Ε., 2010. Διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, σελ. 10-15.
- [2] Μήτρακας, Μ., 2001. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού, Εκδόσεις Τζιόλα.
- [3] Βλυσίδης, Α., 2007. Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων και νερών, Αθήνα.
- [4] Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23/10/2000 για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων (L 327 EL 22.12.2000).
- [5] Υπουργική απόφαση, ΦΕΚ 192B/14.3.1997, Μέτρα και όροι για την επεξεργασία αστικών λυμάτων «Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων με τη Μέθοδο των Τεχνητών Υγροτόπων του Οικισμού Αντιπάρου του Νομού Κυκλάδων», Μάιος 2012.
- [6] Λυμπεράτος, Γ., Βαγενάς, Δ., 2016. Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων, σελ. 100-117, Εκδόσεις Τζιόλα.
- [7] Αγγελάκης, Α., Tchobanoglous, G., 1995. Υγρά Απόβλητα, Φυσικά συστήματα επεξεργασίας και ανάκτηση, επαναχρησιμοποίηση και διάθεση εκροών, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- [8] Samer, M., 2015. Biological and Chemical Wastewater Treatment Processes.
- [9] Russell, D., 2006. Practical wastewater Treatment, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [10] Tsoukleris, D., Nydrioti, I., Stathatou, P-M., Dedousis, P., Arampatzis, G., Assimacopoulos, D., 2018. Environmental Impact Assessment of Combined Natural & Engineered Systems for Wastewater Treatment & Reuse: The Case of Antiparos WWTP. 6th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management, Crete, Greece.

Κεφάλαιο 3^ο: Μελέτες περιπτώσεων

Β' περίπτωση μελέτης: Χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την εξυγίανση των υδάτων του Σπηλαίου Ανυγρίδων Νυμφών

3.1 Θεωρητικό μέρος

3.1.1 Ιαματικές πηγές – χαρακτηριστικά και χημική σύσταση

Τα ιαματικά νερά ανέρχονται μέσα από ασυνεχή πετρώματα και ρωγμές που έχουν δημιουργηθεί από τις τεκτονικές κινήσεις του υπεδάφους της Γης. Κάτω από την επιφάνειά της, αναμειγνύονται το υπέρθερμο νερό που εκλύεται από τα έγκατα της Γης, υπό τη συνοδεία ατμών και αερίων, με το νερό της επιφάνειας που έχει την ιδιότητα να καταδύεται (φαινόμενο κατείσδυσης). Αποτέλεσμα αυτής της ανάμειξης αποτελούν τα *ιαματικά ύδατα*. Σημαντικότερο στοιχείο της ταυτότητας και του χαρακτήρα των ιαματικών νερών αποτελούν τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους. Πιο συγκεκριμένα είναι ^[1]:

- Η χημική σύσταση
- Η θερμοκρασία
- Τα αέρια
- Η ραδιενέργεια
- Οι φυσικοχημικές παράμετροι
- Οι αποθέσεις που δημιουργούν στην έξοδό τους

3.1.1.1 Χημική σύσταση ιαματικών υδάτων

Τα ιαματικά νερά διαθέτουν συνήθως περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 1 gr/L, όσον αφορά το σύνολο των διαλελυμένων αλάτων. Τα κύρια ανιόντα που συναντώνται στην σύσταση των ιαματικών νερών είναι το χλώριο (Cl⁻), το οποίο αποτελεί το πιο κοινό ιόν και συμμετέχει στον σχηματισμό αλάτων KCl και NaCl. Το βρώμιο (Br⁻) που είναι συνήθως συνδεδεμένο με το νάτριο, το μαγνήσιο και το κάλιο, ενώ η οριακή τιμή διάκρισης μεταξύ μεταλλικών και κοινών νερών για το βρώμιο είναι 5 mg/L. Επιπλέον, η θειική ρίζα (SO₄²⁻) συμμετέχει στη σύσταση των ιαματικών νερών, καθώς και το όξινο ανθρακικό ιόν (HCO₃⁻) ^[2].

Τα συστατικά των ιαματικών υδάτων έχουν είτε εξωγενή είτε ενδογενή προέλευση. Η απόπλυση και η διάλυση των πετρωμάτων μέσα από τα οποία κυκλοφορεί το νερό, καθώς και η συνεισφορά σε συστατικά από τις διάφορες χημικές αντιδράσεις και από τη δράση

μικροοργανισμών, αποτελούν την κύρια πηγή εξωγενούς προέλευσης συστατικών. Από την άλλη πλευρά, τα ιαματικά νερά εμπλουτίζονται ενδογενώς με συστατικά μέσω της δράσης του μάγματος και της ηφαιστειότητας που λαμβάνει χώρα στο βάθος του φλοιού της Γης [3].

3.1.1.2 Διάκριση ιαματικών πηγών βάση της χημικής τους σύστασης

Τα ιαματικά νερά ανάλογα με τη χημική σύσταση των πηγών τους, διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- i. Τα *ολιγομεταλλικά νερά*, των οποίων η ποσότητα σε μεταλλικά στοιχεία που περιέχουν είναι μικρότερη από 1 mg/L νερού.
- ii. Τα *πολυμεταλλικά νερά*, των οποίων η συνολική ποσότητα μεταλλικών στοιχείων είναι μεγαλύτερη από 1 mg/L νερού.

Πιο αναλυτικά, υπάρχουν διάφοροι ορισμοί που σχετίζονται με τον χαρακτηρισμό των ιαματικών πηγών και είναι [4]:

- **Ολιγομεταλλικές πηγές.** Τα νερά τους παρουσιάζουν στερεό υπόλειμμα μικρότερο από 0,2 g/L (σε 180°C ξήρανση).
- **Μεσομεταλλικές πηγές.** Τα νερά τους παρουσιάζουν στερεό υπόλειμμα μεταξύ 0,2 g/L και 1 g/L (σε 180°C ξήρανση).
- **Μεταλλικές πηγές.** Τα νερά τους παρουσιάζουν στερεό υπόλειμμα μεγαλύτερο από 1 g/L (σε 180°C ξήρανση).
- **Ισότονες.** Τα νερά τους έχουν οσμωτική πίεση ίση με αυτήν του πλάσματος.
- **Υπέριστες.** Τα νερά τους έχουν οσμωτική πίεση μεγαλύτερη από αυτήν του πλάσματος.
- **Υπότονες.** Τα νερά τους έχουν οσμωτική πίεση μικρότερη από αυτήν του πλάσματος.
- **Χλωριο-νατριούχες.** Περιέχουν ποσότητα μεταλλικών ουσιών μεγαλύτερη του 1 g/L και από κατιόντα υπερισχύει το Na^+ και από ανιόντα το Cl^- . Οι πηγές αυτές διακρίνονται σε *απλές χλωριο-νατριούχες* όταν το ποσό του NaCl είναι μικρότερο των 15 g/L και σε *αλιπηγές*, όταν το ποσό του NaCl είναι μεγαλύτερο των 15 g/L. Επίσης, όταν οι αλιπηγές περιέχουν θειούχα στοιχεία αναφέρονται ως *θειούχες αλιπηγές*, ενώ όταν περιέχουν αλκαλικές γαίες ονομάζονται *αλατούχες αλκαλικές πηγές*. *Ραδιενεργές αλιπηγές* καλούνται οι αλιπηγές που παρουσιάζουν ραδιενέργεια.
- **Αλκαλικές.** Οι πηγές όπου τα κατιόντα Na^+ και τα ανιόντα CO_3^{2-} , HCO_3^- υπερισχύουν. Οι αλκαλικές πηγές όπου υπερισχύει το Na_2CO_3 ονομάζονται *μεταλλικές αλκαλικές πηγές*. *Αλατούχες αλκαλικές πηγές* καλούνται αυτές που περιέχουν και NaCl. *Αλκαλικές οξυπηγές* ονομάζονται οι αλκαλικές πηγές με μεγάλες

ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα και αλκαλικές θειοπηγές, οι πηγές όπου στα νερά τους περιέχονται και στοιχεία θείου.

- **Θεικές.** Στα νερά τους υπερσχύουν οι θεικές ρίζες SO_4^{2-} σε σχέση με τα ανιόντα. Επιπλέον, όταν από τα κατιόντα υπερτερεί το Mg^{2+} ονομάζονται *θειομαγνησιούχες* ή *πικροπηγές*. *Θειονατριούχες* καλούνται εάν υπερτερεί το Na^+ και *θειοασβεστούχες* ή *γυψοπηγές* ένα υπερσχύει το Ca^{2+} .
- **Θειούχες.** Οι πηγές όπου τα νερά τους χαρακτηρίζονται από την υπεροχή του ανιόντος S^{2-} το ποσόν του οποίου πρέπει να υπερβαίνει το 0,001 g/L.
- **Σιδηρούχες.** Οι πηγές που περιέχουν ιόντα Fe^{2+} σε ποσότητα που υπερβαίνει το 0,001 g/L. *Σιδηρούχες οξυπηγές* ονομάζονται αυτές που περιέχουν και διοξείδιο του άνθρακα.
- **Αρσενικούχες.** Καλούνται οι πηγές που περιέχουν αρσενικό εν διαλύσει.
- **Ιωδιούχες – βρωμιούχες.** Καλούνται οι πηγές που περιέχουν ιώδιο-βρώμιο.

3.1.2 Ιαματικές πηγές σπηλαιίου Καϊάφα (θέση – περιγραφή)

Οι ιαματικές πηγές Καϊάφα (σπήλαιο Ανυγρίδων Νυμφών), βρίσκονται νότια του νομού Ηλείας, στους πρόποδες του όρους Λάπιθα, έκτασης περίπου 5500 στρεμμάτων με 3,5 χιλιόμετρα αιγιαλό, στην ομώνυμη λίμνη Καϊάφα και στην θέση Λουτρά, τα οποία απέχουν 25 χιλιόμετρα από τον αρχαιολογικό χώρο της Ολυμπίας.

Οι πηγές Καϊάφα αποτελούν σημαντικά λουτρά από την αρχαιότητα και περιλαμβάνουν δύο πηγές, του Γερανίου (Ατλαντίδων Νυμφών) και των Ανυγρίδων Νυμφών. Αναβλύζουν σε σπήλαια στην ανατολική όχθη της λιμνοθάλασσας Καϊάφα (Εικόνα XV), όπου βρίσκεται το σπήλαιο των Ανυγρίδων Νυμφών, το μεγαλύτερο σε έκταση, που αποτελεί και την πιο γνωστή πηγή ιαματικών νερών και το Γεράνιο άντρο, το μικρότερο.



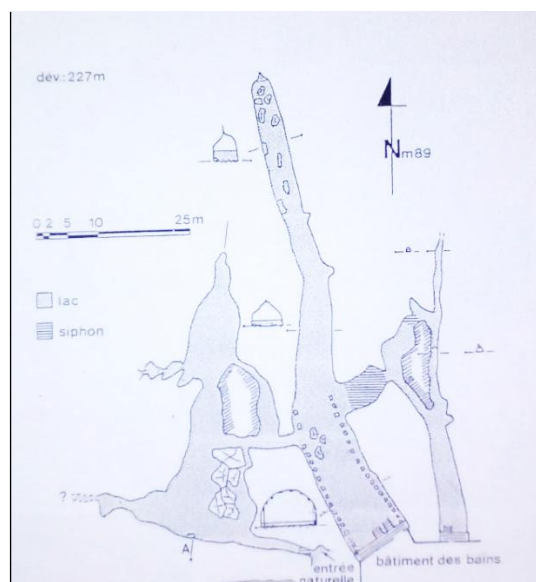
Εικόνα XV: Τα ιαματικά λουτρά Καϊάφα όπως φαίνονται από την λιμνοθάλασσα ^[5].

Τα λουτρά ξεκίνησαν την συστηματική λειτουργία τους από το 1907. Από τη δεκαετία του 1960 μέχρι το 1999 τα λουτρά ανήκαν στον Ελληνικό Οργανισμό Τουρισμού και λειτουργούσαν με αυτεπιστασία του, ενώ πρωτίτερα είχαν την εκμετάλλευση ιδιώτες. Το 2000 τα λουτρά περιήλθαν στη διαχείριση και διοίκηση της Ανωτάτου Εταιρείας του Δημοσίου με την ονομασία: ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΑΚΙΝΗΤΩΝ ΔΗΜΟΣΙΟΥ μέχρι σήμερα. Ο χώρος ανακαινίσθηκε κατά τα έτη 2007 και 2008 και διαθέτει πέρα από τους κοινόχρηστους χώρους, χώρους υποδοχής και αναμονής πελατών, ιατρείο, ατομικούς λουτήρες και εξωτερική πισίνα.

Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό των νερών του σπηλαίου αυτό είναι *υπόθερμο* σχετικά με την θερμοκρασία του και *μεταλλικό – υποτονικό* σε σχέση με την χημική του σύσταση.

3.1.3 Υφιστάμενη κατάσταση χώρων Ανυγρίδων Νυμφών

Το σπήλαιο είναι χωρισμένο σε τρεις περιοχές, την K1, K2 και K3 (δες και Εικόνα XXI). Σύμφωνα με επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, στις K1 και K2 οι θερμοκρασίες κυμαίνονται από 32-35°C, ενώ στη μικρή (K3), 29-34°C. Το μήκος της σπηλιάς προσεγγίζει τα 200 μέτρα, ενώ από εκεί και πέρα είναι ανεξερεύνητη και εκτείνεται σε δαιδαλώδη τούνελ μέσα στα βουνά. Επιπλέον, το βάθος της κυμαίνεται από 1 έως 1,5 μ., όπως προκύπτει από μετρήσεις.

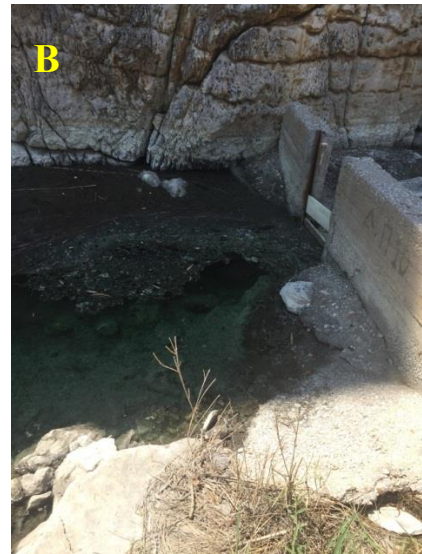


Εικόνα XVI: Κάτοψη του σπηλαίου των Ανυγρίδων Νυμφών [5].

3.1.4 Ρυπογόνοι παράγοντες ιαματικών υδάτων

Εξαιτίας των πυρκαγιών του 2007, στα βραχώδη σημεία του σπηλαίου των Ανυγρίδων Νυμφών υπήρξε έντονη διάβρωση. Για τον λόγο αυτό ο χώρος κρίθηκε υψηλής

επικινδυνότητας και, επομένως, απαγορεύτηκε στο κοινό η επίσκεψη σε αυτόν. Κατόπιν, λόγω της χαμηλής επισκεψιμότητας και μη χρήσης των σπηλαίων παρατηρήθηκε η ύπαρξη μεγάλου αριθμού νυχτερίδων. Λόγω αυτού του γεγονότος, παρατηρείται ύπαρξη κοπράνων από τις νυχτερίδες, γνωστή και ως *γκουανό*, τόσο στην επιφάνεια των υδάτων, όσο και στον πυθμένα (κυρίως στο σπήλαιο K2 και στο K3, βλ. Εικόνα XVIII). Παράλληλα, παρατηρήθηκε σημαντική συσσώρευση στερεών ρύπων κυρίως στην περιοχή πριν το θυρόφραγμα (έξοδος) που συνδέει τα ύδατα των σπηλαίων με αυτά της λιμνοθάλασσας (Εικόνα XVII).



Εικόνα XVII: Συσσώρευση στερεών ρύπων (A) πριν το θυρόφραγμα (έξοδος) και (B) μετά το θυρόφραγμα ^[5].



Εικόνα XVIII: Ύπαρξη νοχτερίδων στο σπήλαιο K2 [5].

Επιπλέον, εντοπίστηκε και πιστοποιήθηκε από σχετική μικροβιολογική μελέτη, έντονη διάβρωση αλλά και ύπαρξη κυανοβακτηρικών αναπτύξεων, καθώς και αναπτύξεων ευκαρυωτικών φυκών στα τοιχώματα των σπηλαίων, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα XIX):



Εικόνα XIX: Κυανοβακτηριακές αναπτύξεις και αναπτύξεις ευκαρυωτικών φυκών στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του σπηλαίου [5].

Τέλος, παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη σιδεροκατασκευής στο σπήλαιο K2 δημιουργεί επιπρόσθετη μόλυνση των ιαματικών νερών του σπηλαίου, καθώς η κατασκευή έχει υποστεί

διάβρωση (ύπαρξη οξειδίων σιδήρου) λόγω των έντονων συνθηκών διάβρωσης στις οποίες εκτίθεται. Η διάβρωση στην σιδηροκατασκευή παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνες:



Εικόνα XX: Σιδηροκατασκευή σπηλαίου K2 [5].

Συνοψίζοντας, η ρύπανση των ιαματικών υδάτων των σπηλαίων οφείλεται σε τρεις βασικούς παράγοντες:

- στις νυχτερίδες,
- στα τοιχώματα των σπηλαίων και την σιδηροκατασκευή, και
- στην επικοινωνία των υδάτων των δύο λιμνών με τη λιμνοθάλασσα.

3.2 Πειραματικό μέρος

3.2.1 Συλλογή δειγμάτων

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε επίσκεψη στον ευρύτερο χώρο των σπηλαίων και της λίμνης των Ανυγρίδων Νυμφών.

Κατά τη διάρκεια των επισκέψεων έλαβε χώρα αξιολόγηση της κατάστασης που επικρατούσε στα σπήλαια και στη λίμνη, ώστε να σχεδιαστεί το *πρωτόκολλο δειγματοληψίας*. Ακολούθως, έλαβαν χώρα επαναλαμβανόμενες δειγματοληψίες με συλλογή τριών (3) δειγμάτων κάθε φορά, από κάθε σημείο, από τα συνολικά επτά (7) διαφορετικά σημεία. Τα δείγματα νερού αποθηκεύτηκαν σε διαφανή γυάλινα αποστειρωμένα δοχεία όγκου 1000 mL, ενώ η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε 30 cm κάτω από την επιφάνεια του ύδατος. Έπειτα, τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε θερμοκρασία 4°C και αναλύθηκαν εντός 48 h από την ώρα της δειγματοληψίας.

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα XXI) απεικονίζονται τα 7 διαφορετικά σημεία που έλαβε χώρα η δειγματοληψία νερού στην περιοχή των ιαματικών λουτρών.



Εικόνα XXI: Σημεία δειγματοληψίας, όπου K1 είναι το Σπήλαιο 1, K2 είναι το Σπήλαιο 2, K3 το Σπήλαιο 3, Έξοδος είναι το εξωτερικό σημείο μεταξύ λιμνοθάλασσας και σπηλαίου 3, Γεώτρηση είναι η γεώτρηση από την οποία τροφοδοτείται η πισίνα και Πισίνα είναι ο χώρος που έχει στην παρούσα φάση αντικαταστήσει τα σπήλαια.

3.2.2 Χημικές αναλύσεις

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και στα 3 δείγματα των 7 διαφορετικών σημείων και μετρήθηκαν οι ποσότητες διαφόρων οργανικών και ανόργανων ενώσεων και ουσιών των δειγμάτων νερού.

Μέτρηση Νιτρικών (NO³⁻)

Η μέτρηση των νιτρικών πραγματοποιήθηκε με φωτόμετρο της Lovibond (Photometer MultiDirect), σύμφωνα με τη μέθοδο Chromotropic acid και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα XI που ακολουθεί:

Πίνακας XI: Αποτελέσματα μέτρησης νιτρικών.

Μέτρηση NO ³⁻ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	0,37	0,44	0,15	0,13	0,02	0,01	<0,01
Δείγμα 2	0,38	0,44	0,15	0,13	0,02	0,01	<0,01
Δείγμα 3	0,37	0,44	0,15	0,14	0,02	0,01	<0,01

Μέτρηση Νιτρωδών (NO²⁻)

Η μέτρηση των νιτρωδών πραγματοποιήθηκε με το φωτόμετρο της Lovibond (Photometer MultiDirect), σύμφωνα με τη μέθοδο N-(1-Naphthyl)-ethylendiamine – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; 18th Edition, 1992 (Πίνακας XII).

Πίνακας XII: Αποτελέσματα μέτρησης νιτρωδών.

Μέτρηση NO ²⁻ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	7,00	0,85	0,24	0,23	<1,00	12,00	5,00
Δείγμα 2	7,00	0,84	0,25	0,23	<1,00	12,00	5,00
Δείγμα 3	8,00	0,84	0,25	0,23	<1,00	13,00	5,00

Μέτρηση Αμμωνίου (NH₄⁺)

Η μέτρηση του αμμωνίου πραγματοποιήθηκε με το φωτόμετρο της Lovibond (Photometer MultiDirect), σύμφωνα με τη μέθοδο Salicylate – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; 18th Edition, 1992 (Πίνακας XIII).

Πίνακας XIII: Αποτελέσματα μέτρησης αμμωνίου.

Μέτρηση NH ₄ ⁺ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	<1,29	3,20	2,10	2,10	<1,29	3,09	1,68
Δείγμα 2	<1,29	3,10	2,10	2,00	<1,29	3,10	1,68
Δείγμα 3	<1,29	3,30	2,20	2,20	<1,29	3,09	1,68

Μέτρηση Θεικόν (SO₄²⁻)

Η μέτρηση των θεικόν πραγματοποιήθηκε με φωτόμετρο της Lovibond (Photometer MultiDirect) και σύμφωνα με τη μέθοδο Bariumsulfate- Turbidity – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; 18th Edition, 1992 (Πίνακας XIV).

Πίνακας XIV: Αποτελέσματα μέτρησης θεικόν.

Μέτρηση SO ₄ ²⁻ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	1.005	1.510	1.090	1.245	1.105	4.240	4.645
Δείγμα 2	1.007	1.510	1.090	1.244	1.105	4.240	4.645
Δείγμα 3	1.005	1.510	1.091	1.246	1.104	4.240	4.644

Μέτρηση Βρωμίου (Br⁻)

Η μέτρηση του βρωμίου πραγματοποιήθηκε με φωτόμετρο της Lovibond (Photometer MultiDirect), σύμφωνα με τη μέθοδο DPD Colorimetric Chemical Analytical Methods, 9th Edition, London (Πίνακας XV).

Πίνακας XV: Αποτελέσματα μέτρησης βρωμίου.

Μέτρηση Br ⁻ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	<0,005	0,37	0,08	0,07	<0,005	0,12	0,10
Δείγμα 2	<0,005	0,37	0,08	0,07	<0,005	0,13	0,10
Δείγμα 3	<0,005	0,38	0,08	0,08	<0,005	0,12	0,10

Μέτρηση Χλωρίου (Cl⁻)

Η μέτρηση του χλωρίου πραγματοποιήθηκε με το φωτόμετρο της Lovibond (Photometer MultiDirect), σύμφωνα με τη μέθοδο DPD – Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (Πίνακας XVI).

Πίνακας XVI: Αποτελέσματα μέτρησης χλωρίου.

Μέτρηση Cl ⁻ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψιάς	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	<0,01	0,04	0,14	<0,01	0,04	0,08	<0,01
Δείγμα 2	<0,01	0,04	0,14	<0,01	0,04	0,08	<0,01
Δείγμα 3	<0,01	0,05	0,14	<0,01	0,03	0,08	<0,01

Μέτρηση Μαγγανίου (Mn²⁺)

Η μέτρηση του μαγγανίου πραγματοποιήθηκε με το φωτόμετρο της Lovibond (Photometer MultiDirect), σύμφωνα με τη μέθοδο Periodate oxidation – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; 18th Edition, 1992 (Πίνακας XVII).

Πίνακας XVII: Αποτελέσματα μέτρησης μαγγανίου.

Μέτρηση Mn ²⁺ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψιάς	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	<0,10	<0,10	<0,10	0,40	<0,10	0,70	4,30
Δείγμα 2	<0,10	<0,10	<0,10	0,40	<0,10	0,80	4,30
Δείγμα 3	<0,10	<0,10	<0,10	0,40	<0,10	0,70	4,40

Μέτρηση Χαλκού (Cu²⁺)

Η μέτρηση του χαλκού πραγματοποιήθηκε με το φωτόμετρο της Lovibond (Photometric MultiDirect) και σύμφωνα με τη μέθοδο Bicinchoninate (Πίνακας XVIII).

Πίνακας XVIII: Αποτελέσματα μέτρησης χαλκού.

Μέτρηση Cu ²⁺ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψιάς	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	0,89	1,03	0,81	1,74	0,59	0,96	1,87
Δείγμα 2	0,89	1,03	0,81	1,74	0,59	0,96	1,88
Δείγμα 3	0,90	1,03	0,81	1,75	0,59	0,97	1,87

Μέτρηση ολικού Fe (Fe^{2+/3+})

Η μέτρηση του ολικού σιδήρου πραγματοποιήθηκε με το φωτόμετρο της Lovibond (Photometer MultiDirect), σύμφωνα με τη μέθοδο PPST Photometrische Analysenverfahren, Schwedt, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1989 (Πίνακας XIX).

Πίνακας XIX: Αποτελέσματα μέτρησης ολικού σιδήρου.

Μέτρηση ολικού Fe (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	0,03	0,19	0,11	0,13	0,27	0,05	0,67
Δείγμα 2	0,03	0,19	0,11	0,12	0,27	0,06	0,67
Δείγμα 3	0,02	0,18	0,12	0,12	0,28	0,05	0,67

Μέτρηση Ασβεστίου – Ολικής σκληρότητας

Η μέτρηση ασβεστίου – ολικής σκληρότητας πραγματοποιήθηκε με το φωτόμετρο της Lovibond (Photometer Multidirect) και σύμφωνα με τη μέθοδο Metallphthalein Photometrische Analysenverfahren, Schwedt, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1989 (Πίνακας XX).

Πίνακας XX: Αποτελέσματα μέτρησης ασβεστίου – ολικής σκληρότητας.

Μέτρηση Ca ²⁺ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	1,54	1,22	1,44	1,42	1,39	1,36	1,97
Δείγμα 2	1,55	1,22	1,44	1,42	1,39	1,36	1,98
Δείγμα 3	1,54	1,22	1,43	1,41	1,40	1,35	1,97

Μέτρηση Νατρίου και Καλίου (K⁺, Na⁺)

Οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό της ποσότητας νατρίου και καλίου στα δείγματα νερού πραγματοποιήθηκαν μέσω χρήσης φλωγοφωτόμετρου (Jenway PFP7 Flame Photometer) (Πίνακες XXI και XXII).

Πίνακες XXI: Αποτελέσματα μέτρησης νατρίου.

Μέτρηση Na ⁺ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	0,80	0,30	0,60	0,20	0,30	0,30	0,20
Δείγμα 2	0,70	0,30	0,60	0,20	0,20	0,30	0,20
Δείγμα 3	0,80	0,20	0,60	0,30	0,30	0,30	0,20

Πίνακες XXII: Αποτελέσματα μέτρησης καλίου.

Μέτρηση K ⁺ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	0,30	1,20	0,80	0,30	0,20	0,20	0,20
Δείγμα 2	0,20	1,30	0,90	0,30	0,20	0,20	0,20
Δείγμα 3	0,30	1,30	0,80	0,30	0,20	0,30	0,30

Μέτρηση Μαγνησίου (Mg²⁺)

Ο υπολογισμός του μαγνησίου (Πίνακας XXIII) προέκυψε από τον υπολογισμό της ολικής σκληρότητας και του ασβεστίου, καθώς ισχύει ότι:

$$\text{Ολική σκληρότητα} = \text{σκληρότητα Ca}^{2+} + \text{σκληρότητα Mg}^{2+} \quad (1.31)$$

Πίνακες XXIII: Αποτελέσματα μέτρησης μαγνησίου.

Μέτρηση Mg ²⁺ (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	0,3	0,21	0,27	0,28	0,38	0,32	0,39
Δείγμα 2	0,3	0,20	0,27	0,28	0,38	0,32	0,39
Δείγμα 3	0,3	0,21	0,27	0,29	0,39	0,31	0,40

Μέτρηση COD

Η μέτρηση του COD πραγματοποιήθηκε με το φωτόμετρο της Lovibond (Photometer MultiDirect), σύμφωνα με τη μέθοδο Dichromate/H₂SO₄ – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; 18th Edition, 1992 (Πίνακας XXIV).

Πίνακας XXIV: Αποτελέσματα μέτρησης COD.

Μέτρηση COD (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	<3,00	<3,00	9,50	43,50	117,00	41,80	<3,00
Δείγμα 2	<3,00	<3,00	9,50	43,50	118,00	42,00	<3,00
Δείγμα 3	<3,00	<3,00	9,50	43,60	117,00	41,90	<3,00

Μέτρηση BOD

Η μέτρηση του BOD πραγματοποιήθηκε με το BOD-System BD 600 της Lovibond και σύμφωνα με τη μέθοδο Manometric Method – DIN 38 409 – H 52 (Πίνακας XXV).

Πίνακας XXV: Αποτελέσματα μέτρησης BOD.

Μέτρηση BOD (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	6	14	13	16	20	39	15
Δείγμα 2	6	14	13	16	20	39	15
Δείγμα 3	7	13	14	15	19	40	15

Μέτρηση pH

Το pH του κάθε δείγματος μετρήθηκε με το πεχάμετρο SensoDirect pH110 της Lovibond και προέκυψαν οι παρακάτω τιμές (Πίνακας XXVI).

Πίνακας XXVI: Αποτελέσματα μέτρησης pH.

Μέτρηση pH (22°C)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	8,01	7,94	7,94	7,87	7,65	7,89	7,48
Δείγμα 2	8,00	7,95	7,94	7,87	7,65	7,90	7,48
Δείγμα 3	8,00	7,94	7,94	7,88	7,66	7,89	7,48

Μέτρηση αγωγιμότητας

Η μέτρηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων νερού πραγματοποιήθηκε με το αγωγιμόμετρο SensoDirect Con110 της Lovibond (Πίνακας XXVII).

Πίνακας XXVII: Αποτελέσματα μέτρησης αγωγιμότητας.

Μέτρηση αγωγιμότητας (mS/cm)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	5,33	4,11	4,58	5,13	4,56	20,90	20,10
Δείγμα 2	5,34	4,10	4,58	5,12	4,56	21,00	20,00
Δείγμα 3	5,34	4,11	4,58	5,13	4,56	20,90	20,20

Μέτρηση αλατότητας

Η μέτρηση της αλατότητας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το όργανο Aqualytic AL200χι της εταιρείας Aqualytic (Πίνακας XXVIII).

Πίνακας XXVIII: Αποτελέσματα μέτρησης αλατότητας.

Μέτρηση αλατότητας (mg/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	2,88	2,30	2,53	2,87	2,62	12,03	11,89
Δείγμα 2	2,87	2,20	2,53	2,88	2,62	12,03	11,89
Δείγμα 3	2,88	2,30	2,53	2,87	2,61	12,04	11,89

Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου (DO%)

Η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου των δειγμάτων έλαβε χώρα μέσω του Aqualytic – AL200χι της εταιρείας Aqualytic (Πίνακας XXIX).

Πίνακας XXIX: Αποτελέσματα μέτρησης διαλυμένου οξυγόνου.

Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου (%)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	>100	>100	>100	>100	98	97,5	96,9
Δείγμα 2	>100	>100	>100	>100	98	98	97
Δείγμα 3	>100	>100	>100	>100	98	97,5	96

Μέτρηση TDS

Η μέτρηση των TDS των δειγμάτων νερού πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του multiparameter Tester PC5 Series (Πίνακας XXX).

Πίνακας XXX: Αποτελέσματα μέτρησης TDS.

Μέτρηση TDS (g/L)							
Σημεία Δειγμ/ψίας	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
Δείγμα 1	5,33	2,98	3,29	3,65	3,43	14,88	14,10
Δείγμα 2	5,38	3,00	3,29	3,65	3,43	14,89	14,10
Δείγμα 3	5,35	2,99	3,29	3,66	3,44	14,86	14,00

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας XXXI) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της ποιότητας των δειγμάτων που εξετάστηκαν με εργαστηριακές χημικές αναλύσεις.

Πίνακας XXXI: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα χημικών αναλύσεων των δειγμάτων νερού.

	K1	K2	K3	Έξοδος	Λίμνη	Πισίνα	Γεώτρηση
ΟΣΜΗ 22°C	ΑΟΣΜΟ	ΑΟΣΜΟ	ΑΟΣΜΟ	ΑΟΣΜΟ	ΑΟΣΜΟ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΟΣΜΗ ΘΕΙΟΥ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΟΣΜΗ ΘΕΙΟΥ
ΓΕΥΣΗ 22°C	-	-	-	-	-	-	-
ΧΡΩΜΑ	ΑΧΡΩΜΟ	ΑΧΡΩΜΟ	ΑΧΡΩΜΟ	ΑΧΡΩΜΟ	ΑΧΡΩΜΟ	ΥΠΟΚΙΤΡΙΝΟ	ΥΠΟΚΙΤΡΙΝΟ
pH 22°C	8,01	7,94	7,94	7,87	7,65	7,89	7,48
Διαλυμένο οξυγόνο	>100%	>100%	>100%	>100%	98%	97,5%	96,9%
Αγωγιμότητα (mS/cm)	5,33	4,11	4,58	5,13	4,56	20,90	20,10
TDS (g/L)	5,33	2,98	3,29	3,65	3,43	14,88	14,10
Αλατότητα	2,88	2,30	2,53	2,87	2,62	12,03	11,89
Ca²⁺ (g/L)	1,54	1,22	1,44	1,42	1,39	1,36	1,97
Mg²⁺ (g/L)	0,30	0,21	0,27	0,28	0,38	0,32	0,39
Mn²⁺ (mg/L)	<0,10	<0,10	<0,10	0,40	<0,10	0,70	4,30
Cu²⁺ (mg/L)	0,89	1,03	0,81	1,74	0,59	0,96	1,87
Fe²⁺-Fe³⁺ (mg/L)	0,03	0,19	0,11	0,12	0,27	0,05	0,67
NH₄⁺ (mg/L)	<1,29	3,20	2,10	2,10	<1,29	3,09	1,67
NO₃⁻ (mg/L)	7,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	12,00	5,00
NO₂⁻ (mg/L)	0,37	0,84	0,25	0,23	0,02	0,01	<0,01
SO₄²⁻ (mg/L)	1.005	1.510	1.090	1.245	1.105	4.240	4.645
Br⁻ (mg/L)	<0,005	0,37	0,08	0,07	<0,005	0,12	0,10
Cl⁻ (g/L)	<0,01	0,04	0,14	<0,01	0,04	0,08	<0,01
K⁺ (mg/L)	0,30	1,20	0,90	0,30	0,20	0,20	0,20
Na⁺ (g/L)	0,80	0,30	0,30	0,20	0,30	0,30	0,20
COD (mg/L)	<3,00	<3,00	9,50	43,50	117,00	41,80	<3,00
BOD	6	14	13	16	20	39	15

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα XXXI, καθίσταται σαφές το γεγονός ότι οι τιμές της ποιότητας του νερού της γεώτρησης (επομένως και της πισίνας) διαφέρουν σε σημαντικό βαθμό από τις τιμές των σπηλαίων K1, K2 και K3. Οι μεγαλύτερες διαφορές παρατηρούνται στις τιμές της αλατότητας, της αγωγιμότητας, των TDS, των θεικών και του COD.

Επιπλέον, παρατηρείται μια αύξηση του COD και του BOD στο σπήλαιο K3 και, κυρίως, στο σημείο Έξοδος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο κατεστραμμένο θυρόφραγμα, το οποίο επιτρέπει την εισροή υδάτων από τη λίμνη προς την Έξοδο, κρίνοντας έτσι απαραίτητη την άμεση επισκευή του θυροφράγματος.

3.2.3 Μικροβιολογική ανάλυση

Τα δείγματα νερού από κάθε σημείο αναλύθηκαν μικροβιολογικά. Συγκεκριμένα, οι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι: *Escherichia coli* (*E. coli*), εντερόκοκκοι, κολοβακτηριοειδή, *Pseudomonas aeruginosa* και *Legionella*.

Στους Πίνακες XXXII, XXXIII και XXXIV παρατίθενται τα αποτελέσματα της μέτρησης του μικροβιακού φορτίου των υδάτων των σπηλαίων σύμφωνα με τη Μικροβιολογική Μελέτη Οργανισμών των Υδάτων που εκπονήθηκε από το ΕΛΓΟ-ΔΗΜΗΤΡΑ, ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ (ΙΤΑΠ):

Πίνακας XXXII: Πληθυσμός Escherichia coli, εντερόκοκκων, αποικιών στους 27°C και 37°C και κολοβακτηριοειδών των δειγμάτων νερού των υδάτων των σπηλαίων Ανυγρίδων Νυμφών και παραμετρικές τιμές, που ορίζονται στο ΦΕΚ 1853/Β'/2015 για την μικροβιολογική ποιότητα ιαματικών υδάτων που προορίζονται για ποσιθεραπεία.

Παράμετρος	Δείγμα	Μέσος όρος (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Ελάχιστη τιμή (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Μέγιστη τιμή (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Παραμετρική τιμή (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Συμφωνία αποτελεσμάτων με παραμετρική τιμή
Αριθμός αποικιών (στους 37°C)	Φυσική Πισίνα	360000	160000	640000	Άνευ ασυνήθους μεταβολής	Άνευ ασυνήθους μεταβολής
	Σπήλαιο 1	250000	160000	340000		
	Σπήλαιο 2	5810000	830000	12100000		
	Σπήλαιο 3	916667	360000	1980000		
Κολοβακτη- ριοειδή	Φυσική Πισίνα	10833	9400	11600	0	όχι
	Σπήλαιο 1	6050	5400	6700		όχι
	Σπήλαιο 2	274667	28000	760000		όχι
	Σπήλαιο 3	42900	11700	95000		όχι
E.coli	Φυσική Πισίνα	95	75	106	0	όχι
	Σπήλαιο 1	71	66	75		όχι
	Σπήλαιο 2	495	376	720		όχι
	Σπήλαιο 3	300	142	536		όχι
Εντερόκοκκοι	Φυσική Πισίνα	3000	1000	7000	0	όχι
	Σπήλαιο 1	2044	1088	3000		όχι

	Σπήλαιο 2	45333	7000	113000		όχι
	Σπήλαιο 3	26000	5000	40000		όχι
Αριθμός αποικιών (στους 22°C)	Φυσική Πισίνα	253333	170000	440000	Άνευ ασυνήθους μεταβολής	Άνευ ασυνήθους μεταβολής
	Σπήλαιο 1	185000	140000	230000		
	Σπήλαιο 2	5630000	1490000	1100000		
	Σπήλαιο 3	1000000	420000	210000		

Πίνακας XXXIII: Πληθυσμός αποικιών στους 37°C, κολοβακτηριοειδών και *Escherichia coli* στα δείγματα νερού των υδάτων των σπηλαίων Ανυγρίδων Νομφών και παραμετρικές τιμές που ορίζονται στο ΦΕΚ 1853/Β'/2105 για την μικροβιολογική ποιότητα των ιαματικών υδάτων που προορίζονται για λουτροθεραπεία.

Παράμετρος	Δείγμα	Μέσος όρος (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Ελάχιστη τιμή (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Μέγιστη τιμή (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Παραμετρική τιμή (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Συμφωνία αποτελεσμάτων με παραμετρική τιμή
Αριθμός αποικιών (στους 37°C)	Φυσική Πισίνα	360000	160000	640000	<200 mL	όχι
	Σπήλαιο 1	250000	160000	340000		όχι
	Σπήλαιο 2	5810000	830000	12100000		όχι
	Σπήλαιο 3	916667	360000	1980000		όχι
Κολοβακτηριοειδή	Φυσική Πισίνα	10833	9400	11600	0	όχι
	Σπήλαιο 1	6050	5400	6700		όχι
	Σπήλαιο 2	274667	28000	760000		όχι
	Σπήλαιο 3	42900	11700	95000		όχι
E.coli	Φυσική Πισίνα	95	75	106	0	όχι
	Σπήλαιο 1	71	66	75		όχι
	Σπήλαιο 2	495	376	720		όχι
	Σπήλαιο 3	300	142	536		όχι

Πίνακας XXXIV: Πληθυσμός *Pseudomonas aeruginosa* και *Legionella* σε δείγματα των υδάτων των σπηλαίων των Ανυγρίδων Νομφών και παραμετρικές τιμές που παραθέτονται στο ΦΕΚ 1853/Β'/2015 για τα ιαματικά ύδατα που προορίζονται για λουτροθεραπεία.

Παράμετρος	Δείγμα	Μέσος όρος (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Ελάχιστη τιμή (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Μέγιστη τιμή (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Παραμετρική τιμή (αριθμός/ 100mL H ₂ O)	Συμφωνία αποτελεσμάτων με παραμετρική τιμή
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Φυσική Πισίνα	108	60	170	<1/100 mL παρουσία απολυμαντικού <10/100 mL χωρίς απολύμανση	όχι
	Σπήλαιο 1	61	51	71		όχι
	Σπήλαιο 2	53	99	195		όχι
	Σπήλαιο 3	122	116	132		όχι
<i>Legionella</i> (presumptive αποικίες)	Φυσική Πισίνα	7069	5689	8448	<1/100 mL	όχι
	Σπήλαιο 1	3368	2037	4704		όχι
	Σπήλαιο 2	3532	2224	4840		όχι
	Σπήλαιο 3	3200	2384	4016		όχι

Η πλειοψηφία των παθογόνων μικροοργανισμών, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που αναφέρθηκαν και ταυτοποιήθηκαν από τις αναλύσεις των δειγμάτων, έχουν τη δυνατότητα να

σχηματίζουν βιοϋμένια. Πιο συγκεκριμένα, παθογόνα βακτήρια όπως τα Salmonella, Staphylococcus, Serratia, Bacillus, Listeria, Escherichia και Campylobacter jejuni, μπορούν να προσκολληθούν και να σχηματίσουν βιοϋμένια σε γυάλινες, μεταλλικές και πλαστικές επιφάνειες, καθώς και σε επιφάνειες από καουτσούκ. Παράλληλα, στη μελέτη αυτή εντοπίστηκαν οικογένειες που αποτελούν τις κυρίαρχες ομάδες σε βιοϋμένια, καθαρά νερά χλωριωμένα νερά και σε οικιακές δεξαμενές νερού, όπως Sphingomonadaceae, Comamonadaceae και Sinobacteraceae.

Με βάση τις μετρήσεις της μικροβιολογικής μελέτης του ΕΛΓΟ ΔΗΜΗΤΡΑ προκύπτει ότι κανένα από τα δείγματα που εξετάστηκαν δεν ανταποκρίνεται στις παραμετρικές τιμές που ορίζει η νομοθεσία (ΦΕΚ 1853/Β'/2015). Η δημιουργία των βιοϋμενίων οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην παρουσία ξένων σωμάτων και κυρίως μεγάλων κατασκευών στον χώρο των σπηλαίων (όπως η μεταλλική κατασκευή μέσα στο νερό).

3.2.4 Ενέργειες για την εξυγίανση των Ιαματικών Λουτρών

3.2.4.1 Μεθοδολογία καθαρισμού των υδάτων

Η εξυγίανση των υδάτων των ιαματικών λουτρών του σπηλαίου Ανυγρίδων Νυμφών, ενδείκνυται να πραγματοποιηθεί στο νερό που εκρέει από το σπήλαιο με κατεύθυνση προς τη λιμνοθάλασσα. Με τον τρόπο αυτό, το συγκεκριμένο νερό θα αντικαταστήσει αυτό της γεώτρησης που χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα και που διαφέρει χημικά από το νερό των σπηλαίων, όπως προέκυψε από τις αναλύσεις που προηγήθηκαν. Κατόπιν της εξυγίανσης του νερού, η κολυμβητική δεξαμενή θα τροφοδοτείται με αυτό, ενώ θα υπάρχουν και διατάξεις παράκαμψης (by pass), ώστε η δεξαμενή να μπορεί να τροφοδοτείται με τον τρόπο που γίνεται μέχρι σήμερα, σε περίπτωση ανάγκης.

3.2.4.2 Επιλογή μεθοδολογίας απολύμανσης των υδάτων

Για την εξυγίανση των ιαματικών υδάτων της πηγής του Καϊάφα, κρίνεται απαραίτητη η απολύμανση του νερού χωρίς την χρήση χημικών, διότι αυτό θα επιδρούσε στην χημική του σύσταση και θα αλλοίωνε τον ιαματικό χαρακτήρα του, γεγονός που δεν είναι επιθυμητό.

Επομένως, με βάση αυτό το δεδομένο, τα κριτήρια για την κατάλληλη επιλογή της μεθόδου απολύμανσης είναι:

- Η μη αλλοίωση του ιαματικού χαρακτήρα του νερού που επεξεργάζεται
- Το χαμηλό κόστος χρήσης

- Η μη διατάραξη του ευρύτερου περιβάλλοντος της περιοχής όπου ζουν οι νυχτερίδες, κυρίως ως προς την τοξικότητα και τον θόρυβο
- Οι μειωμένες απαιτήσεις σε προσωπικό λειτουργίας
- Ο μικρός χώρος αποθήκευσης των απαιτούμενων χημικών για την επεξεργασία του νερού
- Η ελαχιστοποίηση του χώρου εγκατάστασης των συστημάτων επεξεργασίας των υδάτων, καθώς ο συγκεκριμένος βιότοπος είναι NATURA 2000
- Η μέθοδος που θα εφαρμοστεί να είναι συνεχούς ροής.

Οι μέθοδοι απολύμανσης οι οποίες εξετάστηκαν είναι οι εξής:

1. Χλωρίωση

Το χλώριο ικανοποιεί τα περισσότερα χαρακτηριστικά που καθιστούν ένα απολυμαντικό ιδανικό, ενώ καταστρέφει αποτελεσματικά το κυτταρικό τοίχωμα των περισσότερων μικροοργανισμών. Η χλωρίωση ως μέθοδος απολύμανσης είναι οικονομική σε σχέση με τις υπόλοιπες και απλή στην εφαρμογή. Επιπλέον, η δραστηριότητα των μορφών χλωρίου που χρησιμοποιούνται είναι αποτελεσματική για ένα ευρύ φάσμα μικροοργανισμών.

Παρόλα αυτά, παρουσιάζει το εξής μειονέκτημα του ότι δεν καθιστά το νερό απόλυτα καθαρό, καθώς πολλά είδη μικροοργανισμών είναι δυνατόν να παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στη μέθοδο, ανάλογα με την προέλευσή τους. Γενικότερα, η απολύμανση ως μέθοδος δεν καταστρέφει το 100% των μικροοργανισμών, όπως κάνει η αποστείρωση.

2. Όζον (O₃)

Το όζον αποτελεί μια οξειδωτική και δραστική ένωση κατά των βακτηρίων και των ιών. Επιπλέον, τείνει να οξειδώνει και την οργανική ύλη καθώς και μέταλλα όπως ο σίδηρος και το μαγγάνιο. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου απολύμανσης είναι τα ακόλουθα:

- Το όζον δεν παράγει τριαλομεθάνια ή άλλα παραπροϊόντα, όπως το χλώριο και για αυτό προτιμάται ως απολυμαντικό σε κάποιες περιπτώσεις. Είναι δυνατόν, όμως, να παραχθούν αλδεΐδες και ενώσεις βρωμίου.
- Το όζον είναι ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο σε σχέση με το χλώριο.

Παρόλα αυτά, η μέθοδος παρουσιάζει και μειονεκτήματα, όπως:

- Η οζόνωση αποτελεί ακριβότερη μέθοδο από την χλωρίωση.
- Το όζον είναι χημικά ασταθές αέριο και διασπάται μετά την παραγωγή του, επομένως παράγεται επί τόπου από υγρό οξυγόνο μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων. Για την διαδικασία αυτή καταναλώνεται αρκετά μεγάλη ποσότητα ενέργειας, ενώ απαιτείται ξεχωριστός χώρος για την παραγωγή του.

3. Υπεριώδης ακτινοβολία (UV)

Η χρήση της UV ακτινοβολίας για την καταστροφή ή αδρανοποίηση ιών και βακτηρίων δεν απαιτεί την χρήση χημικών στο νερό. Αυτή η μέθοδος απολύμανσης είναι πολύ αποτελεσματική σε νερό όπου δεν περιέχονται αιωρούμενα στερεά, τα οποία αποτελούν ασπίδα για τους προσκολλημένους σε αυτά οργανισμούς. Η απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία παρουσιάζει μια σειρά από σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως:

- Μείωση κινδύνου από την παραγωγή, τη μεταφορά, την αποθήκευση και τον χειρισμό τοξικών χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται σε άλλες μεθόδους.
- Μη υπολειμματική τοξικότητα. Επιπλέον δεν σχηματίζονται τοξικά παραπροϊόντα απολύμανσης.
- Δεν απαιτείται η προσθήκη χημικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων.
- Μεγαλύτερη αποδοτικότητα στην καταστροφή ιών, σπόρων και κυστών συγκριτικά με το χλώριο.
- Υψηλή αποδοτικότητα στην καταστροφή ανθεκτικών οργανικών συστατικών όπως NDMA.
- Μικρός χρόνος εγκατάστασης, ευκολία στον χειρισμό, εύκολη αυτοματοποίηση και εύκολος έλεγχος της διεργασίας.

Όσον αφορά το μειονέκτημα της μεθόδου, αυτό είναι το γεγονός ότι δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί άμεσα μέτρηση για τον έλεγχο της επιτυχίας της απολύμανσης.

3.2.4.3 Επιλογή ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Σύμφωνα με τα παραπάνω κριτήρια και απαιτήσεις, λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των εξεταζόμενων μεθόδων, η φωτοκατάλυση με διοξείδιο του τιτανίου υπό UV ακτινοβολίας κρίνεται η καταλληλότερη για την απολύμανση των ιαματικών υδάτων και την ταυτόχρονη διατήρηση του ιαματικού χαρακτήρα τους. Εφαρμόστηκε η μέθοδος της φωτοκατάλυσης στα δείγματα νερού των ιαματικών υδάτων και στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες μετρήσεις που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, ώστε να συγκριθούν οι τιμές των παραμέτρων της ποιότητας νερού, πριν και μετά τη μέθοδο εξυγίανσης.

Πιο αναλυτικά, για τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης, κατασκευάστηκε φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας για τη διεξαγωγή των πειραμάτων στον χώρο του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, προκειμένου να διαπιστωθεί ότι η μέθοδος δεν αλλοιώνει τον ιαματικό χαρακτήρα των υδάτων. Έγινε χρήση 3 διαφορετικών δειγμάτων της εξόδου του σπηλαίου, δηλαδή από το σημείο που προτείνεται να λαμβάνεται

το ιαματικό νερό. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε σκόνη TiO_2 ως φωτοκαταλύτης, ενώ για την απαιτούμενη ακτινοβολία διέγερσης χρησιμοποιήθηκαν λάμπες UV 255nm T8 Sylvania.

Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Για την εκτέλεση των πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2.

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Στην συνέχεια, παραθέτονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν με σκοπό την απολύμανση των δειγμάτων νερού.

- Αρχικά, η δεξαμενή τροφοδοτείται με το νερό του πρώτου δείγματος της εξόδου. Η μεταφορά του νερού γίνεται με ποτήρι ζέσεως.
- Ακολουθεί η προσθήκη 20 mg σκόνης τιτανίας (Evonic P25) για τον συγκεκριμένο όγκο νερού. Το διάλυμα αναδεύεται με γυάλινη ράβδο μέχρι πλήρους διάλυσης της σκόνης.
- Η δεξαμενή τοποθετείται μέσα στο μεταλλικό κουτί και ανοίγουν οι λάμπες Sylvania 350nm, ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της φωτοκατάλυσης.
- Πραγματοποιείται η φωτοκατάλυση του δείγματος για χρονική διάρκεια 30 min, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 22°C και πίεσης 1 atm.
- Μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης, αρχικά μια ποσότητα του επεξεργασμένου νερού αποθηκεύεται για να χρησιμοποιηθεί στις μετρήσεις, ενώ το υπόλοιπο μεταφέρεται από την δεξαμενή σε ποτήρι ζέσεως. Παρατηρείται ότι μειώνεται σε μεγάλο βαθμό η οσμή των επεξεργασμένων υδάτων.
- Η δεξαμενή καθαρίζεται με απιονισμένο νερό και ετοιμάζεται να γεμίσει με το επόμενο δείγμα. Τέλος, πραγματοποιούνται οι μετρήσεις μετά την φωτοκατάλυση, ώστε να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου.
- Τα παραπάνω βήματα επαναλαμβάνονται και για τα υπόλοιπα δείγματα.

Αποτελέσματα μετρήσεων μετά τη φωτοκατάλυση και σχολιασμός

Στη συνέχεια, στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας XXXV), παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων πριν και μετά την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης.

Πίνακας XXXV: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων πριν και μετά την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης για τα σπύλγαια Ανυγρίδων Νομφών.

	Δείγμα 1		Δείγμα 2		Δείγμα 3	
	Πριν	Μετά	Πριν	Μετά	Πριν	Μετά
pH 22°C	7,87	7,72	7,87	7,74	7,87	7,70
Διαλυμένο οξυγόνο (%)	>100%	99%	>100%	100%	>100%	100%
Αγωγιμότητα (mS/cm)	5,13	5,10	5,13	5,11	5,13	5,09
TDS (g/L)	3,65	3,65	3,65	3,64	3,65	3,62
Αλατότητα	2,87	2,87	2,87	2,87	2,87	2,87
Ca²⁺ (g/L)	1,42	1,41	1,42	1,42	1,42	1,42
Mg²⁺ (g/L)	0,28	0,27	0,28	0,26	0,28	0,28
Mn²⁺ (mg/L)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Cu²⁺ (mg/L)	1,74	1,70	1,74	1,72	1,74	1,70
Ολικός σίδηρος (mg/L)	0,12	0,03	0,12	0,04	0,12	0,03
NH⁴⁺ (mg/L)	2,10	<1,29	2,10	<1,29	2,10	<1,29
NO₃⁻ (mg/L)	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
NO₂⁻ (mg/L)	0,23	0,10	0,23	0,11	0,23	0,13
SO₄²⁻ (mg/L)	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24
Br⁻ (mg/L)	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Cl⁻ (g/L)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
K⁺ (mg/L)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Na⁺ (g/L)	43,50	29,40	43,50	28,20	43,50	29,80
COD (mg/L)	16,00	11,80	16,00	11,10	16,00	12,10

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα δεν παρατηρείται μείωση των στοιχείων που καθορίζουν τον ιαματικό χαρακτήρα των ιαματικών νερών. Πιο αναλυτικά, τα χλωριόντα, τα ανιόντα βρωμίου και τα θειικά ανιόντα δεν επηρεάζονται από τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης. Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτει ότι ο ιαματικός χαρακτήρας των υδάτων δεν αλλοιώνεται με τη χρήση της φωτοκατάλυσης. Αντίθετα, παρατηρείται μείωση των COD και BOD, καθώς και των νιτροδών και νιτρικών, κάτι το οποίο είναι επιθυμητό, ενώ ελαττώνεται αισθητά και ο ολικός σίδηρος.

Τέλος, σε ό,τι αφορά το μικροβιακό φορτίο, του οποίου η εξάλειψη αποτελεί εξίσου σημαντική παράμετρο, παρατηρείται η πλήρης καταστροφή του.

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3^ο)

- [1] Γκόλφη, Μ., 2017. Διπλωματική εργασία: Ιαματικές πηγές στην Ελλάδα, Γεωγραφική κατανομή και θεραπευτικές ιδιότητες.
- [2] Ellis, A.J., 1970. Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems, p. 516-528.
- [3] Γεωργίου, Λ., 2005. Διδακτορική διατριβή: Συμβολή εις την μελέτην των μηχανισμών δράσεως των ιαματικών πηγών στη μεταβολή της ψυχικής διάθεσης του ανθρώπου κατά τη αλουτροθεραπευτική αγωγή, σελ. 26-43.
- [4] Δημόπουλος, Γ., 1990. Υδρογεωλογικά και υδροχημικά χαρακτηριστικά των θερμομεταλλικών νερών Ελλάδας, Πρακτικά δευτέρου Συνεδρίου για τα θερμομεταλλικά νερά.
- [5] Μελέτη Καθαρισμού – Εξυγίανσης των Υδάτων, Μελέτες για την εξυγίανση των ιαματικών υδάτων των Σπηλαίων των Ανυγρίδων Νυμφών, 2018.

Κεφάλαιο 4^ο: Συμπεράσματα

A. Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, με το πέρας των πειραματικών διεργασιών που εφαρμόστηκαν, εξάγονται τα εξής συμπεράσματα για τη μελέτη των δύο περιπτώσεων:

Στην περίπτωση της απολύμανσης των λυμάτων του βιολογικού καθαρισμού του Δήμου Αντιπάρου εξετάστηκαν οι μέθοδοι:

- Χλωρίωσης
- Φωτοκατάλυσης με TiO_2

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων και των πειραμάτων της εργασίας αυτής, η απολυμαντική ικανότητα της φωτοκατάλυσης είναι το ίδιο ισχυρή με αυτήν της χλωρίωσης, αφού και στις δύο περιπτώσεις καταστρέφονται πλήρως τα μικροβιακά φορτία των λυμάτων. Μάλιστα και στις δύο περιπτώσεις, οι συγκεντρώσεις των παραμέτρων των λυμάτων πληρούν τα νομοθετικά κριτήρια για την επαναχρησιμοποίησή τους για αρδευτικούς σκοπούς. Όμως, κατά τη μέθοδο της χλωρίωσης ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι το υπολειμματικό χλώριο, που παράγεται ως παραπροϊόν της διεργασίας. Αντίθετα, κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση δεν παράγονται τοξικά και ανεπιθύμητα παραπροϊόντα, ενώ ενδείκνυται και η επαναχρησιμοποίηση του φωτοκαταλύτη που χρησιμοποιείται. Τα παραπάνω καθιστούν την ετερογενή φωτοκατάλυση, από τη μία πλευρά, μια μέθοδο αντίστοιχα αποτελεσματική με την χλωρίωση όσον αφορά την απολύμανση λυμάτων, και από την άλλη περισσότερο οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον. Επομένως, η ετερογενής φωτοκατάλυση προτείνεται να αντικαταστήσει τη μέθοδο της χλωρίωσης στο στάδιο της τριτοβάθμιας επεξεργασίας (απολύμανση) του βιολογικού καθαρισμού Αντιπάρου.

Στην περίπτωση της εξυγίανσης των ιαματικών υδάτων του σπηλαιού Ανυγρίδων Νυμφών, εξετάστηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι απολύμανσης:

- Χλωρίωση
- Χλωραμίνες
- Όζον (O_3)

Οι παραπάνω μέθοδοι απορρίφθηκαν για τους λόγους που αναφέρονται σε προηγούμενο κεφάλαιο, με τον κυριότερο να αποτελεί την αλλοίωση του ιαματικού χαρακτήρα των υδάτων.

Εξετάστηκε, λοιπόν, η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για τον σκοπό αυτό. Σύμφωνα με τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν πριν και μετά από τη μέθοδο, επιβεβαιώθηκε ότι η φωτοκατάλυση είναι κατάλληλη διαδικασία για την εξυγίανση ιαματικών νερών, καθώς επιτυγχάνεται η απολύμανση των υδάτων σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό, ενώ συγχρόνως διατηρούνται οι ιαματικές ιδιότητές τους.

B. Μελλοντικές προτάσεις

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αποτελεί μία ευκαιρία ώστε το αντικείμενο μελέτης της να διευρυνθεί περαιτέρω στο μέλλον. Συγκεκριμένα, στα πλαίσια αυτής της εργασίας προτείνονται οι παρακάτω επιστημονικές έρευνες:

- Μελέτη της κινητικής της φωτοκαταλυτικής διεργασίας στην απολύμανση υδάτων, με σκοπό τη βελτιστοποίηση της μεθόδου, όσον αφορά τις συνθήκες εφαρμογής της (Χρόνος διεργασίας, συγκέντρωση καταλύτη).
- Χρήση της φωτοκαταλυτικής διάταξης σε βιομηχανική κλίμακα, καθώς και χρήση compact συστημάτων φωτοκατάλυσης σε βιολογικούς καθαρισμούς.
- Περαιτέρω έρευνα στη χρήση της φωτοκατάλυσης για την εξυγίανση ιαματικών υδάτων, καθώς η μέχρι σήμερα εφαρμογή της για αυτόν τον σκοπό είναι περιορισμένη έως ανύπαρκτη.

Παράρτημα Ι:

Ισχύουσα νομοθεσία ιαματικών πηγών

Το σύστημα και η μεθοδολογία εξυγίανσης των υδάτων θα πρέπει να συμμορφώνεται με την ισχύουσα νομοθεσία.

Η νομοθεσία που αφορά τις κολυμβητικές δεξαμενές είναι η ακόλουθη:

- Η ΥΠΟΥΡΓΙΚΗ ΑΠΟΦΑΣΗ: Γ1/443/1973, Περί κολυμβητικών δεξαμενών μετά οδηγιών κατασκευής και λειτουργίας αυτών, (ΦΕΚ 87/Β/24-1-73).
- Η ΥΠΟΥΡΓΙΚΗ ΑΠΟΦΑΣΗ: Γ4 1150/76 (ΦΕΚ 937 Β), Περί τροποποιήσεως και συμπληρώσεως της προηγούμενης.
- Η ΚΟΙΝΗ ΥΠΟΥΡΓΙΚΗ ΑΠΟΦΑΣΗ: Αριθ. ΔΥΓ2/80825/05, Τροποποίηση της υπ' αριθμ. Γ1/443/73 (ΦΕΚ 87 Β) Υγ. Διάταξης, όπως τροποποιήθηκε με την υπ' αριθμ. Γ4 1150/76 (ΦΕΚ 937 Β) όμοια, περί λειτουργίας κολυμβητικών δεξαμενών.

Τα πιο σημαντικά σημεία των παραπάνω υπουργικών αποφάσεων που σχετίζονται και εφαρμόζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία, αφορούν:

- α) στον ρυθμό τροφοδοσίας του νερού στην δεξαμενή και επομένως στην ωριαία δυναμικότητα επεξεργασίας του συστήματος επεξεργασίας.
- β) στο είδος απολύμανσης των υδάτων που θα επιλεγεί και το αντίστοιχο σύστημα που θα χρησιμοποιηθεί, ώστε να επιτυγχάνεται το επιθυμητό αποτέλεσμα χωρίς να αλλοιώνεται η χημική σύσταση του ιαματικού νερού.

Τα αντίστοιχα εδάφια της νομοθεσίας παρουσιάζονται παρακάτω:

Άρθρον 15: Ποιότης ύδατος

1. Φυσικά, χημικά και μικροβιολογικά χαρακτηριστικά.

- α) Το ύδωρ των δεξαμενών κολυμβήσεως δέον όπως ανανεούται συνεχώς καθ' όλην την διάρκειαν της λειτουργίας αυτών με ρυθμόν εξασφαλίζονται πλήρη ανανέωσιν αυτού, εντός χρονικού διαστήματος ουχί μεγαλύτερου των 4 ωρών.

Άρθρον 18: Απολύμανσις

1. το ύδωρ των δεξαμενών δέον όπως απολυμαίνεται συνεχώς δια προσθήκης χλωρίου, μέσω κατάλληλων συσκευών, υπό μορφήν υδατικού διαλύματος αερίου χλωρίου ή υποχλωριώδους ασβεστίου ή νατρίου ή χλωρίου παραγομένου δι' ηλεκτρολύσεως ή ετέρας εγκεκριμένης ενώσεως χλωρίου.

2. Το υπόλειμμα χλωρίου εις το ύδωρ της δεξαμενής μετρούμενον δια της μεθόδου της ορθοτολιδίνης, δέον να είναι τουλάχιστον 0,4 mg/L και να μην υπερβαίνει κατά προτίμησιν τα 0,7 mg/L. Τούτο θα ελέγχεται τουλάχιστον δις της ημέρας (πρωίας και απόγευμα), τα δε αποτελέσματα θα καταχωρούνται εις ειδικόν βιβλίον.
3. Δια την απολύμανσιν του ύδατος δύναται να χρησιμοποιηθεί κατόπιν εγκρίσεως της Υγειονομικής υπηρεσίας και ετέρα πλην της δια χλωρίου μέθοδος, εφ' όσον εξασφαλίζει την πλήρη απολύμανσιν αυτού.
4. Δια τον έλεγχο των αλγοειδών κλπ συνίσταται η χρησιμοποίησις θειικού χαλκού εν συνδυασμώ μετά της απολυμάνσεως.
5. Δια την απολύμανσιν του ύδατος θα χρησιμοποιούνται κατάλληλαι συσκευαί, εξασφαλίζουσαι την επιθυμητήν απόδοσιν. Διά δεξαμενές χωρητικότητος άνω των 300 m³ ύδατος συνιστάται η χρήσις συσκευών αερίου χλωρίου.
6. Οι χώροι εγκαταστάσεως των συσκευών ή μηχανημάτων χλωριώσεως δέον όπως είναι ικανών διαστάσεων δια την άνετον εκτέλεσιν των αναγκαιούντων χειρισμών, την επιθεώρησιν και επισκευήν αυτών. Ούτοι δέον όπως αερίζονται και φωτίζονται επαρκώς. Δια τον φυσικόν αερισμόν δέον όπως προβλέπονται επαρκή ανοίγματα εις σημεία πλησίον του δαπέδου, οδηγούντα εις τον ελεύθερον αέρα. Συνιστάται όπως οι χώροι ούτοι είναι εφωδιασμένοι δια τεχνητού αερισμού, ικανότητος αλλαγής του αέρος αυτών 20 έως 30 φορές ανά ώραν. Επί μεγάλων εγκαταστάσεων ή εις περιπτώσεις ένθα το δάπεδον των χώρων είναι χαμηλότερον της στάθμης του πέριξ εδάφους, ο ως άνω τεχνητός εξαερισμός είναι υποχρεωτικός. Οι χώροι ούτοι δέον όπως είναι απομεμονωμένοι από άλλα διαμερίσματα, προς αποφυγήν των εκ της επιδράσεως του χλωρίου δυσμενών αποτελεσμάτων επί του εργαζομένου εν αυτοίς προσωπικού και των εγκαταστάσεων, μηχανημάτων κλπ. Επίσης, όπως αποφεύγονται αι εξαιρετικώς υψηλαί ή χαμηλαί θερμοκρασίαι εντός των χώρων τούτων δια της καταλλήλου κατασκευής ή μονώσεως αυτών. Η κατώτατη θερμοκρασία δεν πρέπει να είναι μικροτέρα των 10°C. Εις περίπτωσιν χρησιμοποίησεως αερίου χλωρίου, αι συσκευαί ή τα μηχανήματα χλωριώσεως δέον όπως είναι ηγγυημένα δια την από υγιεινής απόψεως ασφαλή και ακίνδυνον λειτουργίαν αυτών. Πλην τούτου εντός του χώρου των εγκαταστάσεων θα φυλάσσεται μια αντιασφυξιογόνος προσωπίς, εν αρίστη καταστάσει και αμέσως προσιτή εις το χειριζόμενον τας συσκευάς ή μηχανήματα προσωπικόν, το οποίον πρέπει να γνωρίζει καλώς την χρήσιν και συντήρησιν αυτής. Το χρησιμοποιούμενον χλώριον ή υλικόν παραγωγής αυτού (χλωράσβεστος, υποχλωριώδες ασβέστιον κλπ) δέον όπως αποθηκεύεται εις κεχωρισμένον, απομεμονωμένον των λοιπών διαμερισμάτων, ξηρόν και καλώς αεριζόμενον χώρον μέσω ανοιγμάτων ή δια τεχνητού αερισμού, ως ανωτέρω καθορίζεται δια τους χώρους εγκαταστάσεως των συσκευών χλωριώσεως, προς αποφυγήν βλάβης των εργαζομένων ή των αντικειμένων.

Παράρτημα II:

Αναλυτική περιγραφή μεθόδων χημικών αναλύσεων

Μέθοδος προσδιορισμού Cl⁻

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε χλώριο ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 24 mm (Ø 24 mm) προστέθηκαν, με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου, 10 mL από το προς εξέταση δείγμα (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε χλώριο θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Ακολούθως, προστέθηκε το αντιδραστήριο Chloride T1 υπό μορφή ταμπλέτας στο φιαλίδιο με το blank δείγμα και συνθλίφθηκε μέχρις ότου διαλυθεί πλήρως.
- Προστέθηκε, έπειτα, το αντιδραστήριο Chloride T2 υπό μορφή ταμπλέτας στο φιαλίδιο, η οποία και πάλι συνθλίφθηκε μέχρι να πραγματοποιηθεί η πλήρης διάλυση αυτής.
- Το φιαλίδιο ανακινήθηκε καλά προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμειξη των αντιδραστηρίων με το δείγμα.
- Τοποθετήθηκε το φιαλίδιο στο φωτόμετρο και μετά το πέρας της περιόδου αντίδρασης (reaction period), η οποία ήταν 2 min, λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε χλώριο.

Μέθοδος προσδιορισμού NO³⁻

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε νιτρικά ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 16 mm (Ø 16 mm) προστέθηκε, με τη βοήθεια πιπέτας, 1 mL από το προς εξέταση δείγμα (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε νιτρικά θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Ακολούθως, προστέθηκε το αντιδραστήριο Vario Nitrate Chromotropic υπό μορφή σκόνης στο φιαλίδιο με το blank δείγμα.
- Το φιαλίδιο ανακινήθηκε καλά προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμειξη του αντιδραστηρίου με το δείγμα.

- Τοποθετήθηκε το φιαλίδιο στο φωτόμετρο και μετά το πέρας της περιόδου αντίδρασης (reaction period), η οποία ήταν 5 min, λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε νιτρικά.

Μέθοδος προσδιορισμού NO²⁻

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε νιτρώδη ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 24 mm (Ø 24 mm) προστέθηκε, με τη βοήθεια πιπέτας, 10 mL από το προς εξέταση δείγμα (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε νιτρώδη θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Ακολούθως, προστέθηκε το αντιδραστήριο Nitrite LR υπό μορφή ταμπλέτας στο φιαλίδιο με το blank δείγμα και συνθλίφθηκε μέχρις ότου διαλυθεί πλήρως.
- Το φιαλίδιο ανακινήθηκε καλά προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξη του αντιδραστηρίου με το δείγμα.
- Τοποθετήθηκε το φιαλίδιο στο φωτόμετρο και μετά το πέρας της περιόδου αντίδρασης (reaction period), η οποία ήταν 10 min, λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε νιτρώδη.

Μέθοδος προσδιορισμού ολικού N

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε ολικό άζωτο ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 16 mm (Ø 16 mm) που περιείχε αντιδραστήριο TN Hydroxide HR προστέθηκαν, με τη βοήθεια πιπέτας, 0.5 mL απιονισμένου νερού (blank διάλυμα).
- Σε ένα άλλο φιαλίδιο διαμέτρου 16 mm (Ø 16 mm) που περιείχε αντιδραστήριο TN Hydroxide HR προστέθηκαν, με τη βοήθεια πιπέτας, 0.5 mL από το προς εξέταση δείγμα.
- Έπειτα, και στα δύο φιαλίδια τοποθετήθηκε το αντιδραστήριο Vario TN Persulfate υπό μορφή σκόνης, και τα φιαλίδια ανακινήθηκαν καλά προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξη του αντιδραστηρίου με το δείγμα.
- Ακολούθως, το φιαλίδιο θερμάνθηκε στους 100°C για 30 min.
- Μετά το πέρας των 30 min, το φιαλίδιο αφέθηκε μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C).

- Τοποθετήθηκαν, με τη βοήθεια πιπέτας, 2 mL διαλύματος NaOH 1.54 N στο φιαλίδιο, το οποίο ανακινήθηκε μέχρις ότου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξη του διαλύματος NaOH με το περιεχόμενο του φιαλιδίου (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε φώσφορο θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Ακολούθως, προστέθηκε το αντιδραστήριο Vario Phosphate F10 υπό μορφή σκόνης στο φιαλίδιο με το blank δείγμα και ανακινήθηκε μέχρις ότου διαλυθεί πλήρως.
- Τοποθετήθηκε το φιαλίδιο στο φωτόμετρο και μετά το πέρας της περιόδου αντίδρασης (reaction period), η οποία ήταν 2 min, λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε ολικό φώσφορο.

Μέθοδος προσδιορισμού ολικών PO₄³⁻

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε ολικό φώσφορο ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 16 mm (Ø 16 mm) που περιείχε αντιδραστήριο PO₄-P Acid προστέθηκαν, με τη βοήθεια πιπέτας, 5 mL από το προς εξέταση δείγμα.
- Στη συνέχεια, στο φιαλίδιο τοποθετήθηκε το αντιδραστήριο Vario Potassium Persulfate F10 υπό μορφή σκόνης.
- Το φιαλίδιο ανακινήθηκε καλά προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξη του αντιδραστηρίου με το δείγμα και με το blank διάλυμα.
- Ακολούθως, τα φιαλίδια θερμάνθηκαν στους 100°C για 30 min.
- Μετά το πέρας των 30 min, τα φιαλίδια αφέθηκαν μέχρι να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C).
- Έπειτα, τοποθετήθηκε στα φιαλίδια το αντιδραστήριο Vario TN Reagent A υπό μορφή σκόνης, και ανακινήθηκαν μέχρις ότου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξη του αντιδραστηρίου με το περιεχόμενο των δύο φιαλιδίων.
- Τα φιαλίδια αφέθηκαν σε ηρεμία για 3 min.
- Ακολούθως, στα φιαλίδια προστέθηκε το αντιδραστήριο Vario TN Reagent B υπό μορφή σκόνης, και ανακινήθηκαν μέχρις ότου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξη του αντιδραστηρίου με το περιεχόμενο των δύο φιαλιδίων.
- Τα φιαλίδια αφέθηκαν σε ηρεμία για 2 min.
- Μετά το πέρας των 2 min, προστέθηκαν σε ένα φιαλίδιο με το αντιδραστήριο TN Acid LR/HR, 2 mL από το φιαλίδιο του blank δείγματος και σε ένα δεύτερο φιαλίδιο με αντιδραστήριο TN Acid LR/HR, 2 mL από το φιαλίδιο του προς εξέταση

δείγματος, με τη βοήθεια πιπέτας και τα νέα φιαλίδια ανακινήθηκαν καλά, ώστε να υπάρξει πλήρης ανάμιξη του περιεχομένου τους.

- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και μετά το πέρας της περιόδου αντίδρασης (reaction period), η οποία ήταν 5 min, η συγκέντρωσή του σε ολικό άζωτο θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Τέλος, τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο το φιαλίδιο με το δείγμα και λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε ολικό άζωτο.

Μέθοδος προσδιορισμού NH_4^+

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε αμμώνιο ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 24 mm (Ø 24 mm) προστέθηκαν, με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου, 10 mL από το προς εξέταση δείγμα (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε χλώριο θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Ακολούθως, προστέθηκε το αντιδραστήριο Ammonia No.1 υπό μορφή ταμπλέτας στο φιαλίδιο με το blank δείγμα και συνθλίφθηκε μέχρις ότου διαλυθεί πλήρως.
- Προστέθηκε, έπειτα, το αντιδραστήριο Ammonia No.2 υπό μορφή ταμπλέτας στο φιαλίδιο, η οποία και πάλι συνθλίφθηκε μέχρι να πραγματοποιηθεί η πλήρης διάλυση αυτής.
- Το φιαλίδιο ανακινήθηκε καλά προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμειξη των αντιδραστηρίων με το δείγμα.
- Τοποθετήθηκε το φιαλίδιο στο φωτόμετρο και μετά το πέρας της περιόδου αντίδρασης (reaction period), η οποία ήταν 10 min, λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε N (mg/L).
- Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του δείγματος σε NH_4^+ , η τιμή N (mg/L) πολλαπλασιάστηκε με τον συντελεστή 1,29.

Μέθοδος προσδιορισμού SO_4^{2-}

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε θειικά ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 24 mm (Ø 24 mm) προστέθηκαν, με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου, 10 mL από το προς εξέταση δείγμα (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε χλώριο θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).

- Ακολούθως, προστέθηκε το αντιδραστήριο Vario Sulpha 4 / F10 υπό μορφή σκόνης στο φιαλίδιο με το blank δείγμα.
- Το φιαλίδιο ανακινήθηκε καλά προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμειξη του αντιδραστηρίου με το δείγμα.
- Τοποθετήθηκε το φιαλίδιο στο φωτόμετρο και μετά το πέρας της περιόδου αντίδρασης (reaction period), η οποία ήταν 5 min, λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε θεικά.

Μέθοδος προσδιορισμού Br⁻

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε βρώμιο ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 24 mm (Ø 24 mm) προστέθηκαν, με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου, 10 mL από το προς εξέταση δείγμα (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε χλώριο θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Ακολούθως, η μεγαλύτερη ποσότητα από το blank δείγμα αφαιρείται από το φιαλίδιο, στο οποίο παραμένουν μόνο μερικές σταγόνες δείγματος.
- Στο φιαλίδιο προστέθηκε το αντιδραστήριο DPD No.1 υπό μορφή ταμπλέτας και συνθλίφθηκε μέχρις ότου διαλυθεί πλήρως.
- Έπειτα προστέθηκαν στο φιαλίδιο 10 mL από το εξεταζόμενο δείγμα και το φιαλίδιο ανακινήθηκε καλά προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμειξη του αντιδραστηρίου με το δείγμα.
- Τοποθετήθηκε το φιαλίδιο στο φωτόμετρο και λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε βρώμιο.

Μέθοδος προσδιορισμού Mn²⁺

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε μαγγάνιο ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 24 mm (Ø 24 mm) προστέθηκαν, με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου, 10 mL από το προς εξέταση δείγμα (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε χλώριο θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Στο φιαλίδιο προστέθηκε το αντιδραστήριο Vario Manganese Citrate Buffer F10 υπό μορφή σκόνης και το φιαλίδιο ανακινήθηκε ώστε να επιτευχθεί η πλήρης διάλυση του αντιδραστηρίου.

- Έπειτα προστέθηκε στο φιαλίδιο το αντιδραστήριο Vario Sodium Periodate F10 υπό μορφή σκόνης
- Το φιαλίδιο ανακινήθηκε καλά, μέχρις ότου να επιτευχθεί η πλήρης διάλυση του αντιδραστηρίου.
- Τοποθετήθηκε το φιαλίδιο στο φωτόμετρο και μετά το πέρας της περιόδου αντίδρασης (reaction period), η οποία ήταν 2 min, λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε μαγγάνιο.

Μέθοδος προσδιορισμού Cu^{2+}

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε χαλκό ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 24 mm (Ø 24 mm) προστέθηκαν, με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου, 10 mL από το προς εξέταση δείγμα (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε χλώριο θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Στο φιαλίδιο προστέθηκε το αντιδραστήριο Vario Cu 1 F10 υπό μορφή σκόνης και το φιαλίδιο ανακινήθηκε, ώστε να επιτευχθεί η πλήρης διάλυση του αντιδραστηρίου.
- Τοποθετήθηκε το φιαλίδιο στο φωτόμετρο και μετά το πέρας της περιόδου αντίδρασης (reaction period), η οποία ήταν 2 min, λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε χαλκό.

Μέθοδος προσδιορισμού ολικού Fe ($\text{Fe}^{2+/3+}$)

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε ολικό σίδηρο ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 24 mm (Ø 24 mm) προστέθηκαν, με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου, 10 mL από το προς εξέταση δείγμα (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε χλώριο θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Στο φιαλίδιο προστέθηκε το αντιδραστήριο Iron LR υπό μορφή ταμπλέτας, η οποία συνθλίφθηκε μέχρι να επιτευχθεί η πλήρης διάλυσή της.
- Το φιαλίδιο ανακινήθηκε καλά, μέχρις ότου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξη του αντιδραστηρίου με το δείγμα.
- Τοποθετήθηκε το φιαλίδιο στο φωτόμετρο και μετά το πέρας της περιόδου αντίδρασης (reaction period), η οποία ήταν 5 min, λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε ολικό σίδηρο.

Μέθοδος προσδιορισμού ολικής σκληρότητας

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε ολική σκληρότητα ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 24 mm (Ø 24 mm) προστέθηκαν, με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου, 10 mL από το προς εξέταση δείγμα (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε χλώριο θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Στο φιαλίδιο προστέθηκε το αντιδραστήριο Hardcheck P υπό μορφή ταμπλέτας, η οποία συνθλίφθηκε μέχρι να επιτευχθεί η πλήρης διάλυσή της.
- Το φιαλίδιο ανακινήθηκε καλά, μέχρις ότου να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξη του αντιδραστηρίου με το δείγμα.
- Τοποθετήθηκε το φιαλίδιο στο φωτόμετρο και μετά το πέρας της περιόδου αντίδρασης (reaction period), η οποία ήταν 5 min, λήφθηκε η συγκέντρωση του δείγματος σε ολικό σίδηρο.

Μέθοδος προσδιορισμού COD

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο διαμέτρου 16 mm (Ø 16 mm) προστέθηκαν, με τη βοήθεια πιπέτας, 0.2 mL απιονισμένου νερού (blank διάλυμα).
- Στη συνέχεια, σε ένα άλλο φιαλίδιο διαμέτρου 16 mm προστέθηκαν, με τη βοήθεια πιπέτας, 0.2 mL από το προς εξέταση δείγμα.
- Τα φιαλίδια σφραγίστηκαν και ανακινήθηκαν καλά, ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξη του περιεχομένου τους.
- Ακολούθως, τα φιαλίδια θερμάνθηκαν στους 150°C για 120 min. Μετά το πέρας των 120 min, τα φιαλίδια αφέθηκαν να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C).
- Έπειτα, το φιαλίδιο με το blank δείγμα τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο και η συγκέντρωσή του σε COD θεωρήθηκε ίση με το 0 (zero).
- Τέλος, τοποθετήθηκε στο φωτόμετρο το φιαλίδιο με το προς εξέταση δείγμα και λήφθηκε η συγκέντρωσή του σε COD.

Μέθοδος προσδιορισμού BOD

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, σύμφωνα με την τιμή του BOD που αναμένεται να έχει το προς εξέταση δείγμα, προκύπτει ο όγκος του προς εξέταση δείγματος που θα χρησιμοποιηθεί. Πιο συγκεκριμένα, η αντιστοιχία εύρους τιμής BOD – όγκου δείγματος που θα χρησιμοποιηθεί, δίνεται στον πίνακα που ακολουθεί:

Εύρος τιμής BOD (σε mg/L)	Όγκος δείγματος (σε mL)	Δόση αναστολέα νιτροποίησης
0-40	428	10 σταγόνες
0-80	360	10 σταγόνες
0-200	244	5 σταγόνες
0-400	157	5 σταγόνες
0-800	94	3 σταγόνες
0-2000	56	3 σταγόνες
0-4000	21,7	1 σταγόνα

- Καθώς η αναμενόμενη τιμή του BOD ήταν άγνωστη επιλέχθηκε να οριστεί το εύρος 0-400 mg/L ως το εύρος στο οποίο αναμένεται η τιμή του BOD, και επομένως, χρησιμοποιήθηκαν 157 mL από το εκάστοτε προς εξέταση δείγμα.
- Πριν την πραγματοποίηση της μέτρησης, τα δείγματα, και ιδιαίτερα τα δείγματα από την περίπτωση μελέτης των ιαματικών υδάτων του Καϊάφα, φιλτράνθηκαν για την απομάκρυνση τυχόν στερεών ρυπαντών.
- Ο απαιτούμενος όγκος από κάθε δείγμα (157 mL), μετρήθηκε με τη βοήθεια ειδικής ογκομετρικής φιάλης εκχύλισης, και ακολούθως, τοποθετήθηκε στο εκάστοτε γυάλινο δοχείο μέτρησης.
- Για την αποφυγή της νιτροποίησης, χρησιμοποιήθηκε αναστολέας νιτροποίησης (nitrification inhibitor B), οι αντίστοιχες ποσότητες του οποίου για κάθε περίπτωση, παρουσιάζονται στον ανωτέρω πίνακα. Στην περίπτωση των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας προστέθηκαν 5 σταγόνες σε κάθε δοχείο δείγματος προς εξέταση.
- Έπειτα, σε κάθε δοχείο με την κατάλληλη ποσότητα δείγματος και αναστολέα νιτροποίησης, προστέθηκε μαγνήτης, καθώς και 3-4 σταγόνες διαλύματος KOH 45% στο καπάκι του κάθε δοχείου, για τη δέσμευση του CO₂.

- Τα δοχεία σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο σταθερής θερμοκρασίας, όπου παρέμειναν για 5 ημέρες στους 20°C.
- Τέλος, μετά το πέρας των 5 ημερών, λήφθηκε η συγκέντρωση των εξεταζόμενων δειγμάτων σε BOD.

Μέθοδος υπολογισμού κολοβακτηριδίων και E.coli

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων δειγμάτων σε κολοβακτηρίδια και E.coli ήταν τα ακόλουθα:

- Αρχικά, πραγματοποιήθηκε διήθηση 100 mL εκάστοτε δείγματος προς εξέταση, σε προ-αποστειρωμένο γυάλινο δοχείο.
- Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε μεμβράνη σε τρυβλίο με θρεπτικό υπόστρωμα Lactose TTC με Sodium heptadecylsulfate (Tergitol), και πραγματοποιήθηκε επώαση στους 37°C για 24h (κολοβακτηρίδια).
- Για καταμέτρηση χωριστά της E. coli, πραγματοποιήθηκε επώαση στους 44°C και επιβεβαίωση με τεστ ινδόλης.
- Η E. coli εμφάνισε μωβ αποικίες, ενώ τα κολοβακτηρίδια αποικίες ροζ χρώματος.