

Απολύμανση νερού και δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων με φωτοκατάλυση TiO_2



του Δρ. Νικόλαου Λυδάκη-Σημαντήρη

Κρίσιμα περιβαλλοντικά ζητήματα, όπως η συνεχής μείωση των διαθέσιμων υδατικών πόρων για ύδρευση και άρδευση, σε συνδυασμό με την αύξηση των αποβλήτων και απορριμμάτων, λιγότερο ή περισσότερο τοξικών, επιβάλλουν την εντατικοποίηση της έρευνας με στόχο την ανάπτυξη και την εφαρμογή τεχνολογιών για αποτελεσματική απορρύπανση και, κατά το δυνατόν, αποκατάσταση του ατμοσφαιρικού, του εδαφικού και του υδατικού περιβάλλοντος. Ανάμεσα σε άλλα επιτεύγματα, η ερευνητική αυτή δραστηριότητα συνέβαλλε και εξακολουθεί και συμβάλει στην ανάπτυξη και στη βελτίωση τεχνικών που είναι γνωστές ως "Προχωρημένες διεργασίες οξειδωσης" (advanced oxidation processes, AOP) που σκοπό έχουν τη διάσπαση οργανικών ρύπων και την απολύμανση νερών και υγρών αποβλήτων.

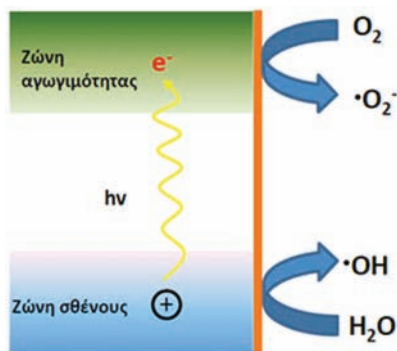
Οι προχωρημένες διεργασίες οξειδωσης, μπορούν να οριστούν ως μέθοδοι οξειδωσης στην υδατική φάση που βασίζονται κυρίως στη μεσολήβηση ριζών υδροξυλίου, HO , στο μηχανισμό που καταλήγει στη διάσπαση των ενώσεων-στόχων. Οι ρίζες υδροξυλίου είναι ενώσεις με υψηλή, μη επιλεκτική δραστηριότητα, με δυναμικό οξειδωσης 2,8 V. Είναι ηλεκτρονιόφιλα και μπορούν να οξειδώσουν μια μεγάλη γκάμα οργανικών ενώσεων, οι οποίες περιλαμβάνουν μόρια των κυτταρι-

κών τοιχωμάτων και ενδοκυτταρικά συστατικά των οργανισμών, καθώς και CO_2 , H_2O , και ανόργανα ιόντα.

Σε σχέση με την απολύμανση του νερού και των υγρών αποβλήτων, η ετερογενής φωτοκατάλυση με ημιαγωγούς έχει αποκτήσει ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, με έμφαση στην καταστροφή των βακτηρίων, και, σε μικρότερο βαθμό, των ιών και των πρωτοζώων. Τα περισσότερα πειράματα φωτοκαταλυτικής απολύμανσης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, έχουν πραγματοποιηθεί σε καλλιέργειες μικροοργανισμών, κυρίως του βακτηρίου *Escherichia coli*, σε υδατικά αιωρήματα. Παρά τη χρησιμότητα των πειραμάτων επιβίωσης των μικροοργανισμών σε καθαρές καλλιέργειες βακτηρίων, είναι γεγονός ότι υπάρχει δυσκολία στην άμεση μεταφορά των αποτελεσμάτων των εφαρμοζόμενων μεθόδων απολύμανσης στα δείγματα αυτά σε φυσικά νερά ή σε υγρά απόβλητα. Επομένως, η πραγματοποίηση ανάλογων πειραμάτων σε νερά ή σε υγρά απόβλητα, είναι απαραίτητη για τη διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής των μεθόδων αυτών σε πραγματικές συνθήκες.

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), είναι ένα υλικό με ευρεία χρήση ως φωτοκαταλύτης. Πέρα από την αποτελεσματικότητά του ως καταλύτης, έχει τα πλεονεκτήματα ότι είναι φτηνό υλικό, διαθέσιμο εμπορικά σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές με διαφορετικά

σωματιδιακά χαρακτηριστικά, μη τοξικό και σταθερό φωτοχημικά. Ο μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης περιλαμβάνει στοιχεία λειτουργίας των ημιαγώγιμων υλικών και μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά ως εξής: Ακτινοβόληση ενός υδατικού αιωρήματος TiO_2 με ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από αυτή του ενεργειακού χάσματος (π.χ. 32 eV στην περίπτωση του anatase TiO_2), μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας (conduction band) και της ζώνης σθένους (valence band) προκαλεί τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας μια θετικά φορτισμένη "οπή" στη ζώνη σθένους (Εικόνα 1). Το εύρος του ενεργειακού χάσματος μπορεί να καλυφθεί με χρήση ακτινοβολίας στην περιοχή UV-A με μήκος κύματος μικρότερο από 385 nm. Οι οπές και τα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται μπορούν είτε να ανασυνδυαστούν αποδίδοντας θερμότητα (διεργασία ανεπιθύμητη για τη φωτοκατάλυση), είτε να κινηθούν ανεξάρτητα προς την επιφάνεια του TiO_2 , όπου μπορούν να αντιδράσουν με ουσίες προσροφημένες σε αυτή. Οι οπές



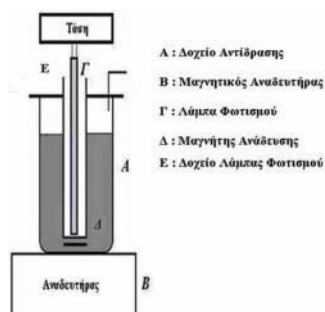
Εικόνα 1. Σχηματική παράσταση του σχηματισμού ζεύγους ηλεκτρονίου – θετικά φορτισμένης οπής μέσω ακτινοβόλησης με UV-A, και της επακόλουθης έναρξης οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.



Εικόνα 2. Δεξαμενή Β΄ Καθίζησης της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων Χανίων.

στη ζώνη σθένους μπορούν να αντιδράσουν με μόρια νερού ή ιόντα υδροξυλίου και να παράγουν ρίζες υδροξυλίου, ενώ τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας μπορούν να αντιδράσουν με προσροφημένο μοριακό οξυγόνο ανάγοντάς το σε ανιόντα υπεροξειδικής ρίζας ($\text{O}_2^{\cdot-}$), τα οποία αντιδρούν με πρωτόνια και παράγουν υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) το οποίο στη συνέχεια μπορεί να φωτοδιασπαστεί σε ρίζες υδροξυλίου.

Σκοπός της εργασίας που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών του ΤΕΙ Κρήτης σε συνεργασία με το Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών & Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης ήταν η μελέτη της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης του νερού και βιολογικά επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Μελετήθηκαν δύο βακτήρια-δείκτες κοπρανώδους μόλυνσης, ένα Gram-θετικό (εντερόκοκκος) και ένα Gram-αρνητικό (οδικά κολλοβακτήρια) για να διαπιστωθεί η βακτηριοκτόνος δράση και αποτελεσματικότητα τριών διαφορετικών μορφών TiO_2 . Μελετήθηκε επίσης η επίδραση διαφόρων παραμέτρων που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της



Εικόνα 3. Σχηματική παράσταση εργαστηριακού αντιδραστήρα φωτοκαταλυτικής απολύμανσης.

φωτοκαταλυτικής απολύμανσης, όπως ο χρόνος ακτινοβολήσης, το αρχικό pH του δείγματος και η ποσότητα του καταλύτη.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Δείγματα νερού (pH 7,1-7,5) συλλέχθηκαν από την επιφάνεια μιας μικρής φυσικής δεξαμενής στην έξοδο της πηγής Καθαμιών, στην περιοχή Αγιά, νοτιοδυτικά της πόλης των Χανίων, όπου μέσω ενός συστήματος πηγών εκβάλλουν μεγάλες ποσότητες νερού από τον υδροφόρα των Λευκών Ορέων.

Δείγματα δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (pH 7,4-7,8) συλλέχθηκαν από τη δεξαμενή Β' καθίζησης της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων Χανίων (Εικόνα 2).



Εικόνα 4. Προετοιμασία του αντιδραστήρα φωτοκαταλυτικής απολύμανσης

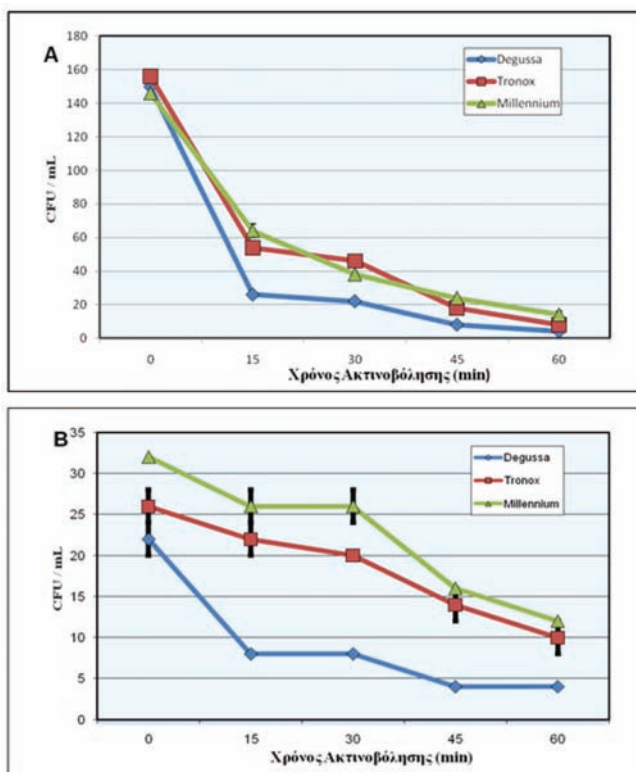
Στα πειράματα φωτοκαταλυτικής απολύμανσης δοκιμάστηκαν τρεις εμπορικά διαθέσιμοι τύποι TiO_2 : Aeroxide P25 (Degussa P25, anatase: rutile 75:25, 21 nm, ειδική επιφάνεια $50 \text{ m}^2/\text{g}$), Tronox HP-2 (100% rutile, 300 nm, ειδική επιφάνεια $5,5 \text{ m}^2/\text{g}$), Millennium PC500 (100% anatase, 5-10 nm, ειδική επιφάνεια $287 \text{ m}^2/\text{g}$)

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε ένα αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών. Στην εικόνα 3 δίνεται μια σχηματική παράσταση του αντιδραστήρα, ο



Εικόνα 5. Ο εργαστηριακός αντιδραστήρας φωτοκαταλυτικής απολύμανσης σε λειτουργία.

ο οποίος αποτελείται από δύο γυάλινα δοχεία, ένα εσωτερικό στο οποίο τοποθετείται η λυχνία UV (9 W/78, 350-400 nm) και ένα εξωτερικό στο οποίο τοποθετείται το δείγμα με το αιώρημα του καταλύτη. Κατά την πειραματική διαδικασία το εξωτερικό δοχείο ήταν καλυμμένο με φύλλο αλουμινίου ώστε μέσω ανακλίσεων να γίνεται καλύτερη εκμετάλλευση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Για τη διατήρηση του αιωρήματος, χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας. Στις Εικόνες 4 και 5 φαίνεται το σύστημα του αντιδραστήρα κατά την προετοιμασία του και κατά τη λειτουργία του.



Εικόνα 6. Διάγραμμα επιβίωσης – χρόνου για τα ολικά κολλοβακτήρια (Α) και τον εντερόκοκκο (Β) κατά την φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού από την πηγή Καθαμιώνα με 1 g/L TiO₂ τριών διαφορετικών μορφών. Επώαση στους 37°C για 24 h.

Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα μετά την έναρξη του πειράματος, παραλαμβάνονταν 2 mL δείγματος από τον αντιδραστήρα, το οποίο υποβαλλόταν σε μικροβιολογική ανάλυση, 250 μL δείγματος απλωνόταν στην επιφάνεια στερεού θρεπτικού υλικού, κατάλληλου για κάθε μικροοργανισμό υπό μελέτη, σε τρυβλία διαμέτρου 45 mm. Μετά από επώαση στους 37 C για 24 και 48 ώρες μετρήθηκαν οι αποικίες που είχαν σχηματιστεί. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως αριθμός αποικιών ανά mL δείγματος.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

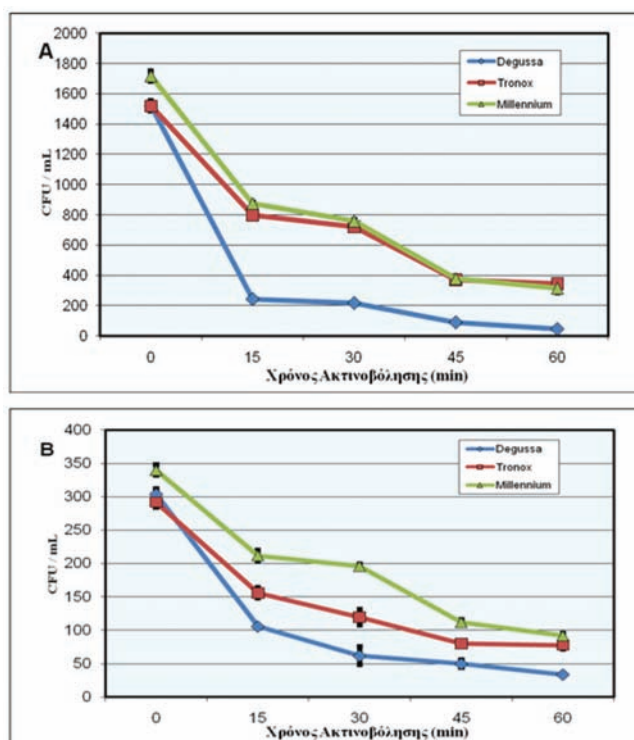
Πειράματα αναφοράς για τον έλεγχο της βιωσιμότητας των μικροοργανισμών (α)

υπό ακτινοβολία υπεριώδους ακτινοβολίας χωρίς την παρουσία φωτοκαταλύτη και (β) με παρουσία φωτοκαταλύτη χωρίς ακτινοβολία έδειξαν μικρή μεταβολή των πληθυσμών μετά από 60 min. Όταν όμως δείγματα νερού ή δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων που περιείχαν 1 g/L TiO₂ Degussa P25, Tronox HP-2 και Millennium PC 500 ακτινοβολήθηκαν με UV-A υπήρξε δραστική μείωση των μικροβιακών πληθυσμών (ολικών κολλοβακτηρίων και εντερόκοκκου) τόσο στο νερό όσο και στα υγρά απόβλητα (Εικόνες 6 και 7).

Στην Εικόνα 8, παρουσιάζεται η επίδραση της ποσότητας του TiO₂ στην αποτελεσματικότητα της απολύμανσης δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Συνήθως, η απολύμανση από βακτήρια ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, όπως:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-kt} \Leftrightarrow \ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$$

όπου N_t και N_0 οι πληθυσμοί των μικροοργανισμών σε χρόνο t και 0 , αντίστοιχα, και k η σταθερά ταχύτητας. Εάν επεξεργαστούμε τα αποτελέσματα στις Εικόνες 6 και 7 με την παραπάνω εξίσωση, παίρνουμε γραφικές παραστάσεις ευθείες γραμμές, από τις κλίσεις των οποίων μπορούμε να υπολογίσουμε τις σταθερές ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης (Πίνακας 1). Όπως γίνεται φανερό από τα δεδομένα που παρουσιάζονται εδώ, ο καταλύτης Degussa P25 δείχνει ουσιαστικά μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε σχέση με τους δύο άλλους.



Εικόνα 7. Διάγραμμα επιβίωσης – χρόνου για τα ολικά κολλοβακτήρια (Α) και τον εντερόκοκκο (Β) κατά την φωτοκαταλυτική απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων με 1 g/L TiO_2 τριών διαφορετικών μορφών. Επώαση στους 37°C για 24 h.

λους τύπους TiO_2 στην εξόντωση των μικροοργανισμών και στην απολύμανση τόσο του νερού όσο και των υγρών αποβλήτων που μελετήθηκαν. Πειράματα με επώαση 48 ωρών στους 37°C έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα. Επίσης, πειράματα όπου το αρχικό pH των δειγμάτων ρυθμίστηκε σε τιμές 6, 7, ή 8 έδειξαν ότι το αρχικό pH των δειγμάτων, τουλάχιστον στην περιοχή τιμών που μελετήθηκε, δεν είχε σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η φωτοκαταλυτική απολύμανση νερών και υγρών αποβλήτων με TiO_2 , φαίνεται να είναι μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος, με τον τύπο και τη συγκέντρωση του καταλύτη να παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία. Από

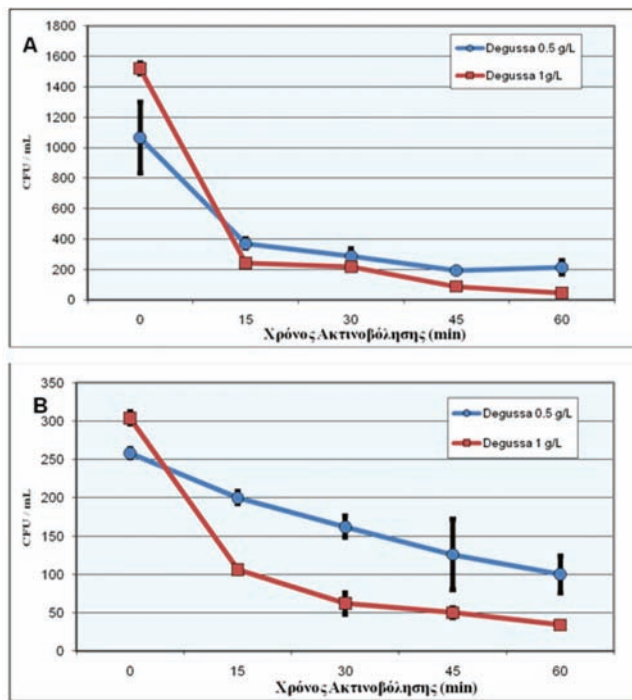
Πίνακας 1. Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης του καταλύτη στην σταθερά ταχύτητας απολύμανσης ολικών κολλοβακτηρίων (kTC), και εντερόκοκκου (kEC). Σε παρένθεση οι συντελεστές συσχέτισης.

Καταλύτης	Δείγμα	kTC, 1/min	kEC, 1/min
1 g/L Degussa P25	Νερό Καθαμιώνα	0.062 (0.993)	0.030 (0.993)
1 g/L Tronox HP-2	Νερό Καθαμιώνα	0.049 (0.984)	0.014 (0.963)
1 g/L Millennium PC500	Νερό Καθαμιώνα	0.041 (0.988)	0.016 (0.999)
1 g/L Degussa P25	Υγρά Απόβλητα	0.061 (0.997)	0.039 (0.957)
1 g/L Tronox HP-2	Υγρά Απόβλητα	0.025 (0.968)	0.024 (0.930)
1 g/L Millennium PC500	Υγρά Απόβλητα	0.031 (0.976)	0.023 (0.978)
0.5 g/L Degussa P25	Υγρά Απόβλητα	0.041 (0.934)	0.016 (0.992)

τους διάφορους τύπους TiO_2 που είναι διαθέσιμοι εμπορικά, το μίγμα anatase: rutile 75:25 (Degussa P25) παρουσίασε μεγαλύτερη δραστικότητα σε σχέση με 100 % anatase ή 100 % rutile. Αυτό, ίσως να οφείλεται στη δυνατότητα μεταπήδησης ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας της anatase στη φάση rutile στον κρύσταλλο TiO_2 , με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του διαχωρισμού ηλεκτρονίου – θετικής “οπής”. Άλλες ιδιότητες του καταλύτη, όπως η ειδική επιφάνεια δεν φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι ακόμα και μετά από αρκετό χρόνο ακτινοβολήσης, μερικά κύτταρα κατάφεραν να επιβιώσουν τόσο στο νερό όσο και στα υγρά απόβλητα.

Τέλος, τα αποτελέσματα από την παρούσα εργασία δείχνουν ότι ο εντερόκοκκος παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη φωτοκαταλυτική απολύμανση σε σχέση με τα ολικά κολλοβα-



Εικόνα 8. Επίδραση της ποσότητας του TiO_2 τύπου Degussa P25 στην απολύμανση υγρών αποβλήτων από ολικά κολλοβακτήρια (A) και εντερόκοκκο (B). Επώαση στους 37°C για 24 h.

κτήρια. Η διαφορά αυτή, αποδίδεται στη διαφορετική δομή των κυτταρικών τοιχωμάτων των δύο μικροοργανισμών.

* Η εργασία αυτή εκπονήθηκε από την απόφοιτη πλέον του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος Δέσποινα Ρήγα ως μέρος της πτυχιακής της εργασίας υπό την επίβλεψη του γράφοντος, και σε συνεργασία και συνεπίβλεψη του Δρ. Νίκου Ξεκουκουλιωτάκη, επίκουρου καθηγητή στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στην εργασία αυτή, η οποία δημοσιεύτηκε στο διεθνές περιοδικό *Desalination* (250, (2010), 351-355) συμμετείχε επίσης η Δρ. Ελευθερία Κατσίβελα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος ΦΠ&Π του ΤΕΙ Κρήτης και ο Δρ. Διονύσης Μαντζαβίνος, καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.