



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ  
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ**

ΔΑΒΑΛΑ ΘΕΟΔΟΥΛΑ ΛΥΔΙΑ

ΑΜ: 05116501

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΧΡΗΣΤΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ  
ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟΙ ΥΠΕΥΘΥΝΟΙ: ΠΑΥΛΟΣ ΠΑΝΔΗΣ, ΕΙΡΗΝΗ ΚΑΝΕΛΛΟΥ

**ΑΘΗΝΑ 2022**



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

### ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

ΔΑΒΑΛΑ ΘΕΟΔΟΥΛΑ ΛΥΔΙΑ

ΑΜ: 05116501

#### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

*Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.*

*Αστέριος Μπακόλας, Αναπληρωτής Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.*

*Φώτιος Τσόπελας, Επίκουρος Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.*

**ΑΘΗΝΑ 2022**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών (LIMT) της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Για την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή, κύριο Χρήστο Αργυρούση για την ευκαιρία που μου προσέφερε να εκπονήσω τη διπλωματική μου εργασία σε ένα ενδιαφέρον και καινοτόμο θέμα καθώς και για όλη την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας μου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Ανόργανων Υλικών, Δρ. Παύλο Πανδή, για τις στοχευμένες υποδείξεις, τις οδηγίες και τη μεγάλη βοήθεια στο σχεδιασμό, κατασκευή και εκτύπωση τμημάτων του αντιδραστήρα με τη χρήση του τρισδιάστατου εκτυπωτή Creality CR20-Pro. Πέραν από την έξοχη συνεργασία μας με τον κύριο Πανδή, θα ήθελα να αναγνωρίσω και τη συνεισφορά της Δρ. Γεωργίας Σουρκούνη στο Clausthal University of Technology στη Γερμανία, για την παρασκευή του κυρίου σώματος του αντιδραστήρα.

Θα ήθελα να πω και ένα μεγάλο ευχαριστώ στη διδακτορικό Ειρήνη Κανέλλου για την καθημερινή βοήθεια και παρουσία της, για τις πολύτιμες συμβουλές, την εξαιρετική συνεργασία μας και τη διαθεσιμότητά της ανά πάσα στιγμή. Επιπλέον, αξιοσημείωτη ήταν η συνεισφορά του διδακτορικού Χρήστου Βαΐτση καθώς και όλων των υπόλοιπων μελών του εργαστηρίου για το φιλικό περιβάλλον έρευνας και εργασίας που προσέφεραν.

Ακόμη θέλω να ευχαριστήσω τις κυρίες Θεοπίστη Λυμπεροπούλου και Καλλιόπη Μπαλτά, Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό της Σχολής Χημικών Μηχανικών, οι οποίες με καθοδήγησαν και με εκπαίδευσαν στην χρήση διαφόρων οργάνων και τεχνικών της αναλυτικής και ενόργανης χημείας.

Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ θέλω να πω στην συνάδελφό μου Μαρία Πετράκη, με την οποία συνεργαστήκαμε άψογα τόσο στην πειραματική διαδικασία όσο και στην έρευνα πάνω στο αντικείμενο.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα εγκάρδιο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και στους φίλους μου για τη στήριξη και τη βοήθεια τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη αποδόμησης του εν δυνάμει βιοσυσσωρευόμενου, τοξικού, υγρού ρύπου TFA (Trifluoroacetic Acid), που είναι η μικρότερη υπερφθοριωμένη ουσία που υπάρχει, με χρήση προηγμένων διεργασιών οξειδωσης και συγκεκριμένα της τεχνολογίας ατμοσφαιρικού πλάσματος. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο σκοπός μελετήθηκαν και αναλύθηκαν διάφορες μέθοδοι διαχωρισμού του TFA από τη φυσική του κατάσταση στα υδατικά διαλύματα.

Οι μέθοδοι διαχωρισμού που αναλύονται και χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία και στα πειράματα είναι η εκχύλιση υγρού-υγρού με ανάδευση με υπερήχους και με μηχανική ανάδευση, η εκχύλιση στερεάς φάσης με χρήση ειδικών στηλών SPE και η μέθοδος της περιστροφικής εξάτμισης. Τα αποτελέσματα των διαχωρισμών μετρήθηκαν με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας συζευγμένης με έναν φασματογράφο μάζας προκειμένου να είναι δυνατή η ποιοτική και ποσοτική μέτρηση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων TFA.

Τα αποτελέσματα ανάκτησης του TFA από τα υδατικά διαλύματα των πειραμάτων δεν κρίθηκαν εξαρχής ικανοποιητικά και για αυτό το λόγο μεγαλύτερη έκταση σε αυτή την εργασία έχουν τα πειράματα ανάκτησης του ρύπου αυτού, τροποποιώντας διάφορες συνθήκες σε κάθε επόμενο πείραμα, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η ανάκτηση των ποσοστών του TFA από τα υδατικά διαλύματα.

Τέλος, παράλληλα με τις μεθόδους διαχωρισμού του υδατικού διαλύματος του ρύπου κατασκευάστηκε και εξετάστηκε η δομή και η λειτουργία του αντιδραστήρα πλάσματος, ο οποίος ήταν ειδικά κατασκευασμένος (custom-made) για εργαστηριακή κλίμακα από το Εργαστήριο Τεχνολογίας και Ανόργανων Υλικών (IIMT).

**Λέξεις κλειδιά** : Trifluoroacetic Acid, TFA, Liquid-Liquid Extraction, Solid-Phase Extraction, Plasma

## ABSTRACT

The purpose of this research is to study the degradation of a potentially bioaccumulative, toxic, liquid pollutant which is TFA, the perfluorinated substance with the smallest carbon chain, by using advanced oxidation techniques, specifically the atmospheric plasma technology. In order to achieve this goal, various separating methods have been studied and used so that TFA could be separated from aqueous solutions, in which it has normally been detected.

The separation methods that were analyzed and used in this research and its experiments are Liquid-Liquid Extraction combined with Ultrasounds, Liquid-Liquid Extraction combined with mechanical agitation, Solid-Phase Extraction by using specific SPE columns and Rotary Evaporation technique. The results that were received from the separation methods were measured by using the technique of Liquid Chromatography coupled to a mass spectrometer, in order to be able to measure qualitatively and quantitatively low concentrations of TFA.

In the experiments that took place, the recovery results of TFA from aqueous solutions were not satisfying. For this reason, a greater extent of this study is focused on optimizing those recovery percentages by altering different conditions in each experiment.

Finally, at the same time as the optimization of the recovery percentages of the separation of TFA from aqueous solutions, an atmospheric plasma reactor was constructed and its structure and operation were examined. This reactor was custom-made for laboratory scale from LIMT.

**Λέξεις κλειδιά :** Trifluoroacetic Acid, TFA, Liquid-Liquid Extraction, Solid-Phase Extraction, Plasma

## Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	4
ABSTRACT.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΚΟΜΜΑΤΙ .....	11
2.1 Υπερφθοριωμένες ενώσεις και PFAs .....	11
2.1.1 Κατηγοριοποίηση PFAs.....	12
2.1.2 Ιδιότητες PFAs .....	13
2.1.3 Έκθεση πληθυσμού στα PFAs και συσσώρευσή τους .....	15
2.1.4 Τοξικότητα και κίνδυνοι .....	17
2.1.5 Μείγματα PFAs και επιπτώσεις .....	19
2.1.6 Διαχείριση υγρών ρύπων .....	19
2.2 Τεχνικές αποδόμησης PFAs.....	21
2.2.1 Αποτέφρωση.....	21
2.2.2 Βιοαποδόμηση.....	22
2.2.3 Ηχόλυση .....	22
2.2.4 Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης.....	23
2.3 TRIFLUOROACETIC ACID - TFA .....	25
2.3.1 Ιστορία και χρήσεις .....	25
2.3.2 Φυσικό ή ανθρωπογενές .....	26
2.3.3 Δομή και ιδιότητες TFA .....	28
2.3.4 Συσσώρευση TFA .....	29
2.3.5 Τοξικότητα TFA .....	30
2.3.6 Απαικοδόμηση TFA.....	31
2.4 Πλάσμα .....	33
2.4.1 Πλάσμα στη φύση και στο εργαστήριο .....	34
2.4.2 Εφαρμογές πλάσματος.....	35
2.4.3 Είδη πλάσματος.....	35
2.5 Αντιδραστήρες μη θερμικού πλάσματος.....	37
2.5.1 Αντιδραστήρας πλάσματος DBD με διηλεκτρικό φράγμα.....	38
2.5.2 Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα DBD .....	39
2.5.3 Αντιδραστήρας έρευνας.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ.....	42

3.1 Εκχύλιση υγρής φάσης (LLE) .....	42
3.2 Περιστροφική εξάτμιση - Rotary Evaporator .....	45
3.3 Εκχύλιση στερεής φάσης (SPE).....	48
3.4 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συνδεδεμένη με φασματογράφο μάζας (HPLC-MS) .....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	57
4.1 Στόχος Διπλωματικής Εργασίας .....	57
4.2 Αντιδραστήρια και όργανα .....	58
4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	64
4.3.1 Διαδικασία καμπύλης βαθμονόμησης .....	64
4.3.2 Παρασκευή διαλυμάτων .....	66
4.3.3 Ανάκτηση TFA από το νερό μέσω LLE.....	68
4.3.3.1 Επιλογή διαλύτη.....	68
4.3.3.2 Ανάδευση με υπερήχους.....	69
4.3.3.3 Μηχανική ανάδευση.....	70
4.3.3.4 Πρώτα πειράματα ανάκτησης TFA από το νερό .....	70
4.3.4 Ανάκτηση TFA από το νερό μέσω SPE .....	72
4.3.4.1 Παρασκευή διαλυμάτων NaOH 10 M και $10^{-5}$ M.....	75
4.3.4.2 Έλεγχος πολλαπλότητας χρήσεων των στηλών SPE .....	76
4.3.4.3 Επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις ίδιου επεξεργασμένου διαλύματος από την ίδια στήλη SPE .....	76
4.3.5 Παραλαβή μετρήσεων από το HPLC-MS/MS.....	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΕΙΑ.....	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΕΙΑ .....	90
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	91

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες η μόλυνση των οικοσυστημάτων από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι μια συνεχής ανησυχία στις περιβαλλοντικές επιστήμες, καθώς οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί πρέπει να ενημερώνονται συνεχώς για τους νέους ρύπους που εμφανίζονται σε διάφορες μελέτες και να θεσπίζουν κανονισμούς για την πιθανή εξάπλωσή τους και τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον, στους οργανισμούς και κυρίως στον άνθρωπο. Οι άνθρωποι εκτίθενται συνεχώς και με ποικίλους τρόπους έκθεσης σε χιλιάδες χημικές ουσίες από διαφορετικές πηγές.<sup>[1]</sup>

Τα τελευταία χρόνια οι πολυ- και υπερφθοριωμένες αλκυλικές ουσίες (Perfluoroacetic substances - PFAS) είναι από τους σημαντικότερους ρύπους στον κόσμο καθώς χρησιμοποιούνται ευρέως σε καταναλωτικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Εξαιτίας των ιδιοτήτων τους έχουν αρχίσει να βιοσυσσωρεύονται στο περιβάλλον. Πρόκειται για μολυσματικές ουσίες κρίσιμης ανησυχίας λόγω της εμμονής τους, της ευρείας εξάπλωσής τους και των πιθανών επιπτώσεων τους στην ανθρώπινη υγεία και στον οικολογικό τους περίγυρο. Είναι εξαιρετικά ανθεκτικές και για αυτό το λόγο προκαλούν έντονη τοξικολογική ανησυχία.

Η παρουσία τους, σύμφωνα με μελέτες, είναι ευρέως διαδεδομένη και γίνεται αντιληπτή παντού. Τα PFAs έχουν ανιχνευθεί στο έδαφος, σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, σε λίμνες, ποτάμια, στους ωκεανούς και στην ατμόσφαιρα, σε μια ποικιλία συγκεντρώσεων. Υποστηρίζεται ότι τα εδάφη χρησιμεύουν ως μια σημαντική δεξαμενή συσσώρευσης των PFAs, όπως απέδειξαν έρευνες σχετικές με τον εντοπισμό των ουσιών αυτών αλλά και τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους. Ένα κρίσιμο ζήτημα ανησυχίας, επομένως, είναι η δυναμική μετανάστευση τους σε ακόμα περισσότερα μέρη του οικοσυστήματος και οι μελλοντικές επιπτώσεις τους, στην περίπτωση μη αποικοδόμησής τους. Αυτό το γεγονός δικαιολογεί την αυξημένη ερευνητική εστίαση στη συμπεριφορά και τις ιδιότητές των PFAs που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια.



Εικόνα 1 : Παρουσία PFAs στην καθημερινότητα των ανθρώπων



Ορισμένα PFAs, και σχετικές ενώσεις και παράγωγά τους, έχουν χαρακτηριστεί ως χημικές ουσίες-στόχοι προς ρύθμιση από τη Σύμβαση της Στοκχόλμης για τους έμμοιους οργανικούς ρύπους (POPs). Στόχος αυτής της σύμβασης είναι η εξάλειψη ή ο περιορισμός της παραγωγής και της χρήσης POP. Παράλληλα, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή (EC, 2016) έχει συμπεριλάβει τα πιο ευρεία σε χρήση PFAs στον κατάλογο των επικίνδυνων ουσιών προτεραιότητας και η θέσπιση συγκεκριμένων ορίων για την προστασία από τους κινδύνους που επιφυλάσσουν είναι το επόμενο βήμα.<sup>[2-4]</sup>

Στην πραγματικότητα, ο γενικός πληθυσμός εκτίθεται στα PFAs είτε μέσω συνθηκών σε εσωτερικά περιβάλλοντα (π.χ. σκόνη, αέρας) είτε μέσω της διατροφής. Έρευνες αποδεικνύουν ότι η πρόσληψη μολυσμένων τροφίμων ή η μετανάστευση των PFAs από τις συσκευασίες τροφίμων ή τα μαγειρικά σκεύη είναι βασικές πηγές έκθεσης του ανθρώπου στα PFAs. Ωστόσο, η κατανάλωση του πόσιμου δημοτικού νερού μπορεί ορισμένες φορές να είναι εξίσου σημαντική πηγή έκθεσης ανάλογα τη τοποθεσία και τη γεωμορφία της περιοχής.<sup>[4]</sup>

Παρόλο που διάφορες τοξικολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι μέχρι στιγμής δεν παρατηρείται άμεσος κίνδυνος για την υγεία του γενικού πληθυσμού από τα PFAs, αυτά εξακολουθούν να θεωρούνται από τους πιο επίμονους υγρούς ρύπους εξαιτίας της τάσης μετανάστευσής τους από τα εδάφη και τη συσσώρευση και κατακράτησή τους από τα ύδατα. Η περιβαλλοντική ανθεκτικότητα και η ευρεία κατανομή των PFAs σε χερσαία και υδάτινα περιβάλλοντα έχουν προκαλέσει ανησυχίες για την οικολογική τους τοξικότητα. Ωστόσο, η ανθεκτικότητα των PFAs έχει αποδειχθεί ότι σχετίζεται με το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας, με τις ενώσεις μικρότερης αλυσίδας να έχουν μικρότερη τοξικότητα. Στόχος των ερευνών είναι ο περιορισμός της.<sup>[4, 5]</sup>

Μια αναδυόμενη εναλλακτική λύση για την επεξεργασία των υδάτινων ρύπων του νερού έχει αποδειχθεί ότι είναι η χρήση της τεχνολογίας μη θερμικού πλάσματος (Non-Thermal Plasma NTP), καθώς οι φυσικές και βιολογικές διεργασίες είναι συχνά αναποτελεσματικές όσον αφορά την απομάκρυνση και αποδόμηση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων από το νερό. Το μη θερμικό πλάσμα ανήκει στην κατηγορία των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης (AOPs) και είναι μια από τις πιο υποσχόμενες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την αποδόμηση επικίνδυνων ρύπων στα υγρά. Η υποβάθμιση των επικίνδυνων ρύπων από το νερό είναι ένα από τα πιο κρίσιμα ζητήματα σχετικά με τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Χάρη στην εξαιρετική οξειδωτική ικανότητα των AOPs και την αποτελεσματική απομάκρυνση και διάσπαση πολύπλοκων ενώσεων, το NTP αντιπροσωπεύει ένα καινοτόμο τρόπο για την επεξεργασία του νερού και από τα PFAs.

Ωστόσο, είναι δύσκολο να κατανοήσουμε την επίδραση που μπορεί να προκαλέσει το πλάσμα στην παραγωγή των οξειδωτικών ειδών που είναι πιο

υπεύθυνα για την αποδόμηση των ρύπων. Πρόσφατες μελέτες απέδειξαν ότι διάφορες λειτουργικές παράμετροι επηρεάζουν την απόδοση των διαδικασιών που βασίζονται σε μη θερμικό πλάσμα (NTP).<sup>[6]</sup> Οι έρευνες ως προς την εφαρμογή του πλάσματος σε υγρούς ρύπους αλλά και ως προς την αποδόμηση και τις επιπτώσεις των PFAs συνεχίζονται. Στη συνέχεια της εργασίας θα γίνουν αρκετές αναφορές στη φύση, τις ιδιότητες και τους κινδύνους των PFAs στη φύση, τη δημιουργία και την εφαρμογή της τεχνολογίας πλάσματος και στα πειράματα ανάκτησης και αποδόμησης του TFA (Trifluoroacetic Acid) – του μικρότερου PFA - μέσω της τεχνολογίας πλάσματος NTP.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΚΟΜΜΑΤΙ

### 2.1 Υπερφθοριωμένες ενώσεις και PFAs

Οι υπερφθοριωμένες ενώσεις (PFC) είναι μια ομάδα χημικών ουσιών που παρασκευάζονται περισσότερα από 60 χρόνια και βρίσκουν αρκετές εφαρμογές χάρη στις επιφανειακές ιδιότητες κατασκευής τους. Τα τελευταία χρόνια, μια σειρά από μελέτες έχουν αναφέρει την πανταχού παρούσα κατανομή των PFC στους ανθρώπους και την άγρια ζωή. Πρόκειται για συνθετικές, περιβαλλοντικά ανθεκτικές, μολυσματικές ουσίες και εντοπίζονται στην κλωστοϋφαντουργία, σε μοκέτες, ίνες, σε συσκευασίες, στρατιωτικό εξοπλισμό, χαρτί, καταναλωτικά προϊόντα και άλλα. Μεταξύ αυτών των PFC, ξεχωρίζουν οι υπερ- και πολυφθοροαλκυλικές ουσίες (PFAs), οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη ποικιλία βιομηχανιών σε όλο τον κόσμο. Τα τελευταία χρόνια, η περιβαλλοντική εμμονή των PFAs, η βιομεγέθυνσή τους σε τροφικά πλέγματα καθώς και η πιθανή συσσώρευση και η τοξικότητά τους στο περιβάλλον και τους ανθρώπους έχουν προκαλέσει αξιοσημείωτο ενδιαφέρον.<sup>[3, 4, 7]</sup>

Οι πολυ- και υπερφθοροαλκυλικές ουσίες (PFAs) είναι μια μεγάλη ομάδα υδατοδιαλυτών, χημικών, αλειφατικών ενώσεων που προκαλούν αυξανόμενη ανησυχία παγκοσμίως λόγω των επιπτώσεών τους στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Αποτελούνται από περισσότερες από 5000 χημικές ουσίες που έχουν ενσωματωθεί και χρησιμοποιούνται εδώ και αρκετές δεκαετίες σε μια σειρά σκευασμάτων, ως ενδιάμεσες επιφανειοδραστικές ουσίες (π.χ. αφροί πυρόσβεσης, υδραυλικά υγρά για αεροσκάφη), στην επεξεργασία στεγανοποίησης για κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και προϊόντα οικιακής χρήσης (χαρτί και αντικολλητική επικάλυψη μαγειρικών σκευών). Συνεπώς, η μόλυνση από τα PFAs είναι το αποτέλεσμα της αποδόμησης των καταναλωτικών προϊόντων, των δραστηριοτήτων πυρόσβεσης και των εκκενώσεων φθοριοχημικών εγκαταστάσεων παραγωγής. Για αυτό το λόγο και έρευνες που έχουν διεξαχθεί σε διάφορα εδάφη εντοπίζουν έξαρση της συγκέντρωσης των PFAs κοντά σε αεροδρόμια πόλεων, σε βιομηχανίες ή και σε πυροσβεστικές κατασκηνώσεις εκπαίδευσης.<sup>[1, 8]</sup>

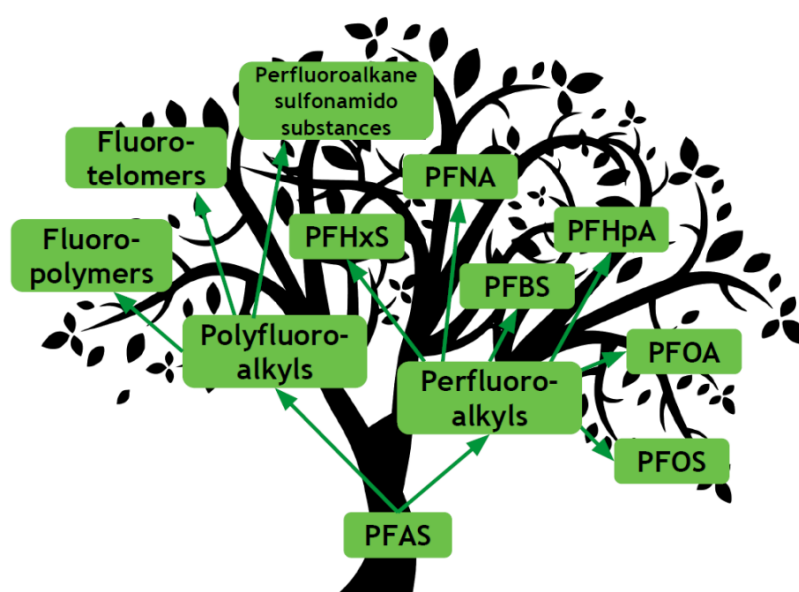


Εικόνα 2 : Καθημερινά αντικείμενα που περιέχουν PFAs

### 2.1.1 Κατηγοριοποίηση PFAs

Τα PFAs αποτελούνται από μια αλυσίδα ποικίλου μήκους άνθρακα, στην οποία τουλάχιστον ένα ή όλα τα άτομα υδρογόνου, που είναι συνδεδεμένα με την αλυσίδα άνθρακα στις μη φθοριωμένες ουσίες, έχουν αντικατασταθεί από άτομα φθορίου. Αυτές οι ενώσεις ονομάζονται πολυφθοροαλκυλικά ή υπερφθοροαλκυλικά οξέα, αντίστοιχα. Επιπλέον, η χημική τους δομή περιλαμβάνει μια φορτισμένη λειτουργική ομάδα συνήθως καρβοξυλικά ή σουλφονικά οξέα τα οποία συνδέονται στο ένα άκρο και προσδίδουν ορισμένες ιδιότητες στο μόριο αντίστοιχα.

Τα PFAs αποτελούνται από μια ποικιλία πρόδρομων ενώσεων, οι οποίες μπορούν να αποικοδομηθούν ή να μεταβολιστούν. Τα πολυφθοροαλκυλικά οξέα έχουν υποδειχθεί ως «πρόδρομοι» των υπερφθοροαλκυλικών. Επομένως, ο μη φθοριωμένος δεσμός παρέχει μια βιοτική ή αβιοτική οδό αποδόμησης. Ανάλογα με την τελική λειτουργική τους ομάδα, τα PFAs διακρίνονται σε υπερφθοροαλκυλοκαρβοξυλικά οξέα (PFCAs) και σε υπερφθοροαλκυλοσουλφονικά οξέα (PFSA).



Εικόνα 3 : Κατηγοριοποίηση PFAs

Ένας άλλος συνοπτικός τρόπος διάκρισης μεταξύ των υποκατηγοριών PFAs είναι αυτός που αναφέρεται στο μήκος της αλυσίδας άνθρακα. Σύμφωνα με τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ), ο όρος «ένωση μακράς αλυσίδας» χαρακτηρίζει τα PFCA με οκτώ ή περισσότερους άνθρακες και τα PFSA με έξι ή περισσότερους άνθρακες. Αντίστοιχα, η «μικρή αλυσίδα» σχετίζεται με τα PFCA με επτά ή λιγότερους άνθρακες και τα PFSA με πέντε ή λιγότερους άνθρακες.

Συμπερασματικά, τα PFAs διαχωρίζονται σε πολυφθοροαλκυλικά και υπερφθοροαλκυλικά οξέα, μακράς και βραχείας αλυσίδας. Μεταξύ των PFAs μακράς αλυσίδας, το υπερφθοροοκτανοϊκό οξύ (PFOA) και το υπερφθοροοκτανοσουλφονικό οξύ (PFOS) τυγχάνουν επί του παρόντος παγκόσμιας προσοχής, ιδιαίτερα στα ανεπτυγμένα έθνη του κόσμου. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε ορισμένες μοναδικές ιδιότητες, όπως η αργή αποικοδόμηση, η βιοσυσσώρευση και ο σχετικά μεγάλος χρόνος ημιζωής (επιμονή) στους οργανισμούς. <sup>[1, 7-9]</sup>

### 2.1.2 Ιδιότητες PFAs

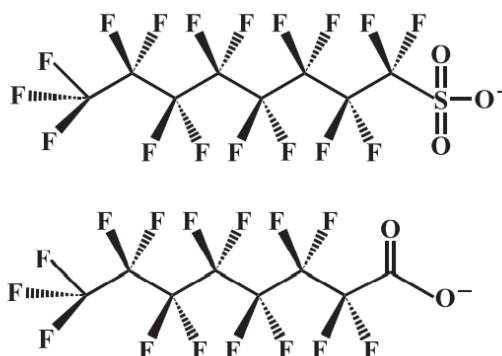
Τα PFAs, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι μια οικογένεια μορίων που αποτελείται από μια αλυσίδα άνθρακα, η οποία μπορεί να είναι γραμμική ή διακλαδισμένη και πλήρως ή μερικώς φθοριωμένη. Η γνώση, λοιπόν, των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των PFAs είναι υψίστης σημασίας για την κατανόηση της τύχης και της μεταφοράς τους στο περιβάλλον.

Έχουν μοναδικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του ατόμου φθορίου σε σχέση με το άτομο υδρογόνου και της αντοχής του δεσμού άνθρακα-φθορίου. Ο δεσμός C-F είναι πολύ ισχυρός ομοιοπολικός δεσμός και οδηγεί στην θερμική σταθερότητα των PFAs, καθιστώντας τα πρακτικά μη αποικοδομήσιμα στο περιβάλλον. Είναι δεσμός υψηλής ενέργειας και παρέχει στα PFAs εξαιρετική θερμική, φωτολυτική, υδρολυτική σταθερότητα και αντοχή στη μικροβιακή ακτινοβολία. Ενισχυτικά στη σταθερότητα του μορίου δρα και η τερματική λειτουργική ομάδα, η οποία είναι προσαρτημένη στην αλυσίδα του φθοροαλκυλίου και παρέχει επιπλέον χημική και βιοχημική σταθερότητα στα μόρια.

Αυτή η ομάδα μορίων περιλαμβάνει επίσης ενώσεις με χαμηλή υδατική επιφανειακή τάση και την ιδιότητα να αλληλεπιδρούν με το νερό και τις μη πολικές φάσεις. Παρουσιάζουν δηλαδή αμφίφιλη συμπεριφορά. Τα PFAs, συνεπώς, χαρακτηρίζονται αμοιβαία από υδρόφοβες και λιπόφοβες ιδιότητες, οι οποίες αποδίδονται κυρίως στη χαμηλή ικανότητα πόλωσης των ατόμων φθορίου. Με την αυξανόμενη αντικατάσταση του υδρογόνου από φθόριο καθώς και με το αυξανόμενο μήκος της αλυσίδας άνθρακα, τα PFAs γίνονται πιο χημικά αδρανή και πιο λιπόφιλα, όπως αποδεικνύεται και από τους συντελεστές κατανομής. Αντιθέτως, η υδατοδιαλυτότητά τους αυξάνεται με τη μείωση του μήκους της αλυσίδας άνθρακα.

Η εμμονή τους και η τοξικότητά τους συνδέεται στενά με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, καθώς τα μόρια μακράς αλυσίδας είναι πιο βιοανθεκτικά. Η αντιδραστικότητα, από την άλλη πλευρά, σχετίζεται με το μη φθοριωμένο μέρος

των μορίων ή και τις λειτουργικές ομάδες τους, παρόλο που το φθοριούχο μέρος μπορεί γενικά να θεωρηθεί ως ανενεργό εξαιτίας του δεσμού C-F.



Εικόνα 4 : Χημική στερεοχημική δομή των PFOS και PFOA

Η χαμηλή τάση ατμών των PFAs καθιστά την απομάκρυνση του αέρα ακατάλληλη τεχνική για την αφαίρεση τους. Συνεπώς, οι διεργασίες υπό κενό δεν είναι πάντα προτιμητέες. Σε pH περιβάλλοντος, τα PFAs εμφανίζουν ανιονικά είδη σύμφωνα με τις χαμηλές τιμές σταθεράς διάστασης οξέος. Συνήθως, δημιουργούν άλατα με ιόντα  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  τα οποία παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες με τα αρχικά ουδέτερα μόριά τους. Έτσι, μέσα στο θαλάσσιο αλάτι, αξιοσημείωτα κατιόντα, όπως το  $\text{Na}^+$  και το  $\text{K}^+$ , είναι συνήθως παρόντα και κατά συνέπεια δρουν ως ζεύγη ιόντων για αυτές τις ενώσεις. Ο σχηματισμός ζευγών ιόντων προκαλεί εξουδετέρωση των φορτισμένων τμημάτων με αποτέλεσμα να ενισχύεται η υδροφοβικότητά τους.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός, ότι μεταξύ των πολλών PFAs, το υπερφθοροοκτανοσουλφονικό (PFOS) έχει αποδειχθεί ότι βιομεγενθύνεται στον υδάτινο τροφικό ιστό. Η βιοσυσσώρευση των PFAs και η βιομεγέθυνσή τους σε ζώντες οργανισμούς αυξάνονται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας άνθρακα.

Αυτά τα χαρακτηριστικά έχουν αξιοποιηθεί ευρέως σε αρκετές βιομηχανικές και εμπορικές εφαρμογές για την παρασκευή φθοριούχων πολυμερών και επιφανειοδραστικών από τη δεκαετία του 1950. Άλλες ιδιότητες, όπως η αντοχή στη θερμική, βιολογική και χημική αποδόμηση και η σταθερότητα της οξειδοαναγωγής, προσδίδουν μοναδικά χαρακτηριστικά στα PFAs, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ως παράγοντες διαβροχής, λίπανσης, χρώσης και αντοχής στη διάβρωση. <sup>[1, 5, 7-9]</sup>



### 2.1.3 Έκθεση πληθυσμού στα PFAs και συσσωρεύσή τους

Από την έως τώρα διαπραγμάτευση του θέματος έγινε αντιληπτή η καθημερινή έκθεση των ανθρώπων στα PFAs. Υπολογίζεται ότι τα τρόφιμα, η συσκευασία τους, το νερό, η οικιακή σκόνη ακόμα και ο αέρας αποτελούν όλα δυνητικές πηγές έκθεσης των ανθρώπων στις ενώσεις αυτές. Κυρίαρχη θέση ανάμεσά τους έχει η διατροφική πρόσληψη και η πρόσληψη νερού.

Τα PFAs έχουν πολλούς τρόπους να περνάνε στην τροφική αλυσίδα του ανθρώπου. Αυτό συμβαίνει μέσω της απορρόφησής τους από τα φυτά, η οποία διαμορφώνεται ανάλογα όχι μόνο προς τις συγκεντρώσεις τους, τα μήκη της αλυσίδας, τη λειτουργική ομάδα, τα είδη των φυτών και τα ποικίλα χαρακτηριστικά του εδάφους αλλά και προς την αφθονία και τα χαρακτηριστικά της οργανικής ύλης του εδάφους, τα οποία θεωρούνται εξίσου σημαντικούς παράγοντες, ίσως και ένας από τους πιο καίριους.

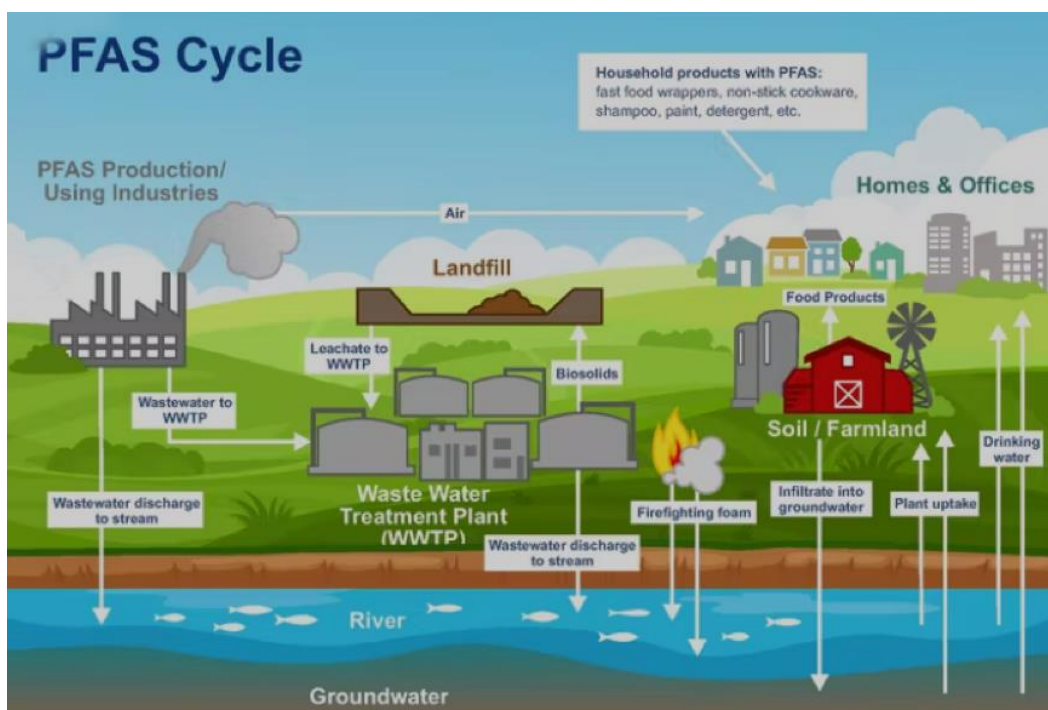
Είναι γνωστό ότι η προσρόφηση των PFAs στα εδάφη και η βραχυπρόθεσμη διατήρησή τους, δηλαδή η ρόφηση των PFAs στα εδάφη επηρεάζεται από τον οργανικό άνθρακα, το pH και ορισμένα κατιόντα (οξαλικό Al, ανταλλάξιμα  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  και  $Na^+$ ). Ωστόσο, πρωταρχικές αιτίες για την εξάπλωση των PFAs στο γεωργικό έδαφος αναδεικνύονται η άρδευση με μολυσμένο νερό, η χρήση μολυσμένων λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων ως βελτιωτικά και τα λιπάσματα εδάφους. [1, 3, 10]

Τα υδάτινα περιβάλλοντα αποτελούν ένα ακόμα σύστημα στο οποίο η παρουσία των PFAs σε ποσοτικές συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα αισθητή. Έρευνες απέδειξαν ότι συγκεντρώσεις τους εντοπίστηκαν όχι μόνο σε λίμνες, ποταμούς και επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα αλλά ακόμα και σε ωκεανούς. Έχει σημειωθεί ότι τα PFAs εντοπίζονται σε σημαντικά βάθη κυρίως λόγω της έκπλυσής τους, έως κάποιο βαθμό, στις τοποθεσίες αυτές. Το γεγονός ότι τα PFAs μεταναστεύουν προς τον πυρήνα της Γης ερμηνεύεται ενδεχομένως από τις διαφορετικές συνθήκες τοποθεσίας και παραγόντων. Ειδικότερα, η παρουσία πρόδρομων ενώσεων, οι συνθήκες πηγής, η φυσική και γεωχημική ετερογένεια των εδαφών αλλά και οι εκάστοτε κλιματικές συνθήκες αποτελούν ενδεικτικούς παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η μεταναστευτική αυτή συμπεριφορά των PFAs. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις που συναντώνται σε οποιαδήποτε τοποθεσία εξαρτώνται και από τη ίδια τη φύση της πηγής PFAS, το χρονικό πλαίσιο μόλυνσης αλλά και τις προαναφερθείσες συνθήκες της τοποθεσίας. Οι ιονίσιμες ενώσεις, στις οποίες έγινε αναφορά προηγουμένως, επιμένουν σε υδάτινα περιβάλλοντα, εφόσον προτιμούν περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας ενισχύοντας με τον τρόπο αυτό τη βιοσυσσώρευσή τους. [2]

Μια επιπλέον τεχνική καταβύθισης των PFAs είναι τα ιζήματα και οι λάσπες. Δεν είναι λίγες οι εργαστηριακές μελέτες, οι οποίες με σκοπό τη δημιουργία

δεδομένων ρόφησης, έχουν εστιάσει στις διεργασίες προσρόφησης των PFAs υπό μεταβλητές περιβαλλοντικές συνθήκες (οξικές και ανοξικές).

Το πρότυπο διανομής των συγκεντρώσεων και των ποσοτήτων που μετρούνται αποδίδεται στη φύση των βιομηχανικών δραστηριοτήτων εκάστοτε τοποθεσίας και σε ενδεχόμενες αλλαγές στις φυσικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Την παρούσα στιγμή, ωστόσο, δεν έχουν καταγραφεί ακόμα κριτήρια ποιότητας του πόσιμου νερού που έχουν θεσπιστεί για τα PFAs.



Εικόνα 5 : Έκθεση πληθυσμού στα PFAs

Είναι φανερό ότι οι εσωτερικές δραστηριότητες, οικιακές και βιομηχανικές, αποτελούν και αυτές πηγές έκθεσης των ανθρώπων στους ρύπους αυτούς. Ένα χαρακτηριστικό των PFAs, το οποίο αξίζει να ληφθεί υπόψη, είναι ότι δεν συσσωρεύονται τυπικά στα λιπίδια, όπως τα υπόλοιπα λιπόφιλα POPs. Στον άνθρωπο, τα PFAs συσσωρεύονται στο σώμα και ιδιαίτερα εντοπίζονται στα νεφρά, το ήπαρ και τον ορό. Η παρακολούθηση των χημικών αυτών ουσιών στο αίμα επιτρέπει με πιο ακριβή τρόπο τον χαρακτηρισμό των επιπέδων των PFAs, καθώς έχει αποδειχτεί ότι αλληλεπιδρούν με τις πρωτεΐνες του αίματος προκαλώντας ενδεχομένως μια σειρά από παθολογικές αποκρίσεις.

Συμπερασματικά, καθίσταται κατανοητό ότι η παρακολούθηση των PFAs πρέπει να πραγματοποιείται σε τακτά χρονικά διαστήματα σε όλα περιβαλλοντικά μέσα έτσι ώστε να αξιολογούνται επαρκώς και αποτελεσματικά όχι μόνο οι πηγές και το πρότυπο διανομής αλλά και τα μονοπάτια, η τάση και οι σχετικές επιπτώσεις τους στην υγεία. <sup>[1, 3, 7, 10]</sup>



#### 2.1.4 Τοξικότητα και κίνδυνοι

Παρατηρώντας την αύξηση των συγκεντρώσεων των PFAs στο περιβάλλον, όπως ήταν επόμενο, διεξήχθησαν μελέτες στοχευμένες στις επιδράσεις και στους κινδύνους που ενέχουν αυτές οι ουσίες. Μέχρι στιγμής, η τοξικότητα των PFAs έχει μελετηθεί εκτενώς με σαφή αποτελέσματα σε ζώα ενώ υπάρχουν, σαφώς λιγότερα, στατιστικά στοιχεία και για τον άνθρωπο.

Επειδή τα PFAs είναι επίμονα και ευρέως διασκορπισμένα στο περιβάλλον, τέθηκαν περιορισμοί στην εμπορία και τη χρήση τους. Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα PFAs είναι πιθανώς καρκινογόνα για τον άνθρωπο ενώ η ΕΕ αξιολογεί τα PFAs και παρόλο που δεν υπάρχουν περιορισμοί προς το παρόν, δεν είναι απίθανο το ενδεχόμενο επιβολής μιας μελλοντικής απαγόρευσης, εφόσον αυτές οι ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στο δομημένο περιβάλλον και θα μπορούσαν να αντιπροσωπεύουν μια σημαντική, μακροπρόθεσμη διάχυτη εισροή στα λύματα, τη λάσπη και τον ανθρώπινο οργανισμό.<sup>[1, 3]</sup>

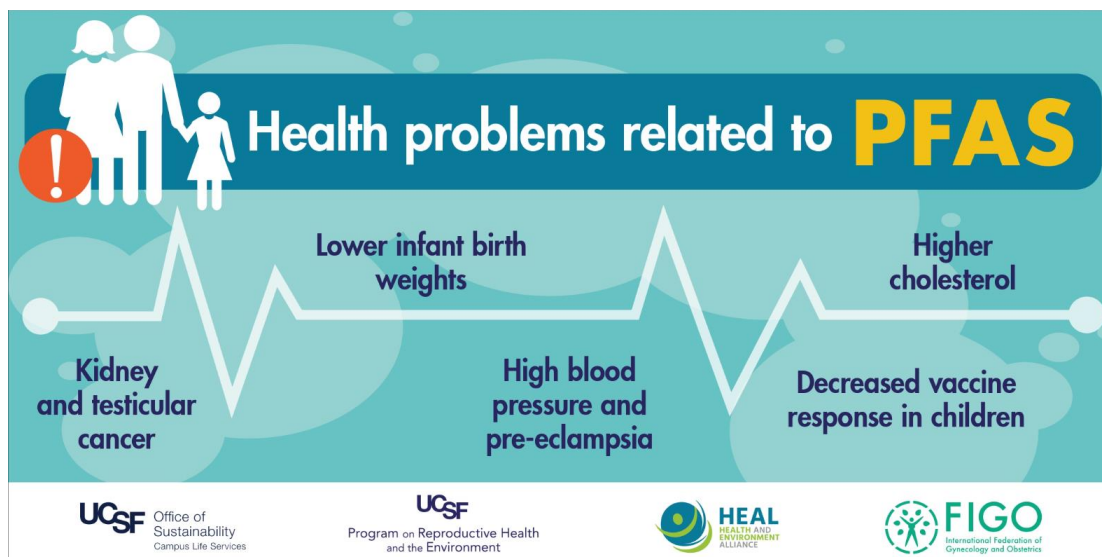
Τα PFAs είναι αναγνωρισμένες χημικές ουσίες που διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα και μελέτες σε ζώα έχουν προτείνει πολλαπλές οδούς επιρροής, οι οποίες περιλαμβάνουν διαταραχή των αναπαραγωγικών ορμονών και εξασθενημένη σηματοδότηση των θυρεοειδικών. Αποτελέσματα ερευνών που διεξήχθησαν συγκεκριμένα σε εγκύους, υποστηρίζουν την ευπάθειά τους στην έκθεση σε PFAs κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης τους και ειδικότερα ο διαβήτης κύησης, που σχετίζεται με την ανθρώπινη έκθεση σε ρύπους, μπορεί να επηρεάσει την υγεία τόσο της μητέρας, όσο και του παιδιού.<sup>[11]</sup>

Συμπληρωματικά, ένας αυξανόμενος αριθμός τοξικολογικών μελετών έχει καταδείξει πως η ανθρώπινη έκθεση σε PFAs έχει αρκετά δυσμενή έκβαση για την υγεία. Παραδείγματα αυτών είναι η γονοτοξικότητα, η ανοσοτοξικότητα, η διαταραχή του θυρεοειδούς, η καρκινογένεση, η καρδιαγγειακή τοξικότητα, η πρόκληση όγκου και η ενδοκρινική διαταραχή. Η τοξικότητα στην ανάπτυξη, στο νευρικό σύστημα, στο ήπαρ και στην αναπαραγωγή είναι επιπτώσεις των PFAs που έχουν επίσης εντοπιστεί. Ωστόσο, οι μηχανισμοί δράσης τους δεν είναι καλά καθορισμένοι.

Ορισμένες από αυτές τις δυσμενείς εκβάσεις για την υγεία παρατηρούνται επίσης σε επιδημιολογικές μελέτες. Παρά τον αυξανόμενο αριθμό μελετών που στοχεύουν στην κατανόηση της τοξικολογίας των PFAs, εξακολουθούν να υπάρχουν σημαντικά κενά στις πληροφορίες, τα οποία είναι ιδιαίτερα σημαντικά για την ασφαλή αξιολόγηση του κινδύνου για την υγεία.

Πρόσφατες μελέτες αποδεικνύουν ότι ορισμένα από τα παραμελημένα PFAs, των οποίων η χρήση δεν είναι τόσο ευρέως διαδεδομένη, μπορεί να είναι εξίσου

ανθεκτικά, βιοσυσσωρευτικά και τοξικά. Ως εκ τούτου, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στην αξιολόγηση κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία οι επιδράσεις όλων των ουσιών που συγκαταλέγονται στα PFAs και όχι μόνο οι πιο διαδεδομένες ουσίες καθώς και να ερευνηθούν τα μείγματα των ουσιών αυτών. <sup>[9]</sup>



Εικόνα 6 : Κίνδυνοι που προκαλούνται από τα PFAs

Πρόσφατα, ενώσεις με βραχεία αλυσίδα εισήχθησαν στην μεταποιητική βιομηχανία μετά από ανησυχίες σχετικά με τις ανεπιθύμητες ενέργειες των PFAs για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Τον τελευταίο καιρό έχει δοθεί μεγαλύτερη προσοχή στις ενώσεις αυτές, λόγω της χρήσης τους ως εναλλακτική λύση έναντι αυτών της μακράς αλυσίδας και της υψηλής κινητικότητάς τους στα υδάτινα σώματα. Παρόλο που τα PFAs βραχείας αλυσίδας, δεν θεωρούνται βιοσυσσωρευτικά, είναι τόσο ανθεκτικά στην αποικοδόμηση, όσο και αυτά της μακράς αλυσίδας. Είναι εξαιρετικά διαλυτά και έχουν χαμηλότερη προσρόφηση στα στερεά, γεγονός, το οποίο τους προσδίδει μεγαλύτερη κινητικότητα στο περιβάλλον.

Αν και αυτές οι ρυθμιστικές παρεμβάσεις έχουν οδηγήσει σε σημαντική μείωση των συνηθισμένων εκπομπών PFAs, η ανθρώπινη έκθεση σε αυτές τις ενώσεις μπορεί να συνεχιστεί για κάποιο χρονικό διάστημα λόγω της εμμονής τους, της υποβάθμισης από πρόδρομες ουσίες και της συνεχούς παραγωγής σε ορισμένες αναπτυσσόμενες χώρες. Ως εκ τούτου, τα PFAs βραχείας αλυσίδας ανιχνεύονται όλο και περισσότερο στα περιβαλλοντικά τμήματα. <sup>[1, 8, 9]</sup>

### 2.1.5 Μείγματα PFAs και επιπτώσεις

Οι άνθρωποι εκτίθενται σε πολύπλοκα μείγματα ουσιών υπερφθοροαλκυλίου και πολυφθοροαλκυλίου. Ωστόσο, η αξιολόγηση του κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία από τα PFAs βασίζεται προς το παρόν σε δεδομένα τοξικότητας των ζώων και σε έρευνες που έχουν διεξαχθεί και μελετούν τις επιδράσεις μιας μόνο ουσίας. Δεδομένου, λοιπόν, ότι οι άνθρωποι εκτίθενται σε ένα μείγμα PFAs, παρά σε μεμονωμένες ουσίες, οι κοινές επιδράσεις τους θα πρέπει να κατανοηθούν καλύτερα.

Μερικές μελέτες τοξικότητας που επικεντρώνονται σε μείγματα PFAs έδειξαν, ότι αυτές οι ενώσεις μπορεί να δρουν προσθετικά ή να αλληλεπιδρούν συνεργατικά ή ανταγωνιστικά ανάλογα με το είδος, το επίπεδο δόσης, τα συστατικά του μείγματος και την αναλογία τους. Η υπόθεση της προσθετικότητας στην ανάπτυξη των κατευθυντήριων γραμμών για την ανθρώπινη υγεία και των τιμών ελέγχου μπορεί να έχουν υποτιμήσει ή υπερεκτιμήσει τον συνολικό κίνδυνο ανάλογα με το εύρος των συγκεντρώσεων έκθεσης και τη σύνθεση του μείγματος. Συνεπώς, οι συνδυασμένες επιδράσεις ή οι πιθανές αλληλεπιδράσεις ενός χημικού μείγματος PFAs πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και να ενσωματώνονται στην αξιολόγηση τοξικότητας για μια πιο ρεαλιστική και εκλεπτυσμένη εκτίμηση κινδύνου που μπορούν να επιφέρουν τόσο στην ανθρώπινη υγεία, όσο και στο οικοσύστημα. <sup>[4, 9]</sup>

### 2.1.6 Διαχείριση υγρών ρύπων

Η συγκέντρωση είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται όχι μόνο η πιθανότητα τοξικότητας αλλά και οι κίνδυνοι που διατρέχει το περιβάλλον, οι οποίοι σχετίζονται με τα PFOS και PFOA για τους υδρόβιους οργανισμούς. Οι τοξικολογικές τους επιδράσεις έχουν τεκμηριωθεί ως αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές τοξίνες, ενδοκρινικοί διαταράκτες και πιθανές καρκινογόνες ουσίες, όπως έχει ήδη αναφερθεί, και αρκετές χώρες έχουν επιβάλλει αυστηρή συμμόρφωση με τους ρυθμιστικούς φορείς με αποτέλεσμα τον περιορισμό της έκλυσης και της παγκόσμιας εξάπλωσης των αναδύομενων αυτών ρύπων στο περιβάλλον.

Ωστόσο, πολλά προϊόντα που καταναλώνονται καθημερινά εμπεριέχουν αυτούς τους ρύπους. Ακόμα πιο ανησυχητική όμως είναι η ανεξέλεγκτη απελευθέρωση λυμάτων στα ποτάμια συστήματα σε αρκετές αναπτυσσόμενες χώρες. Δεν είναι σπάνιο το φαινόμενο της απόρριψης αποβλήτων από τις βιομηχανίες χωρίς να έχει προηγηθεί η κατάλληλη επεξεργασία τους. Σε βιβλιογραφικές πηγές βρίσκονται παραδειγμάτα και στοιχεία που χαρακτηρίζουν την απελευθέρωση αστικών λυμάτων ως έμμεση πηγή των PFAs στο υδάτινο περιβάλλον.

Γενικά, για να εξασφαλιστεί η προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από τον κίνδυνο των αποβλήτων, θα πρέπει να εφαρμοστεί μια προγραμματισμένη πρακτική ολοκληρωμένης διαχείρισης αποβλήτων. Κρίνεται, επομένως επιτακτικό να λάβει μεγάλη προσοχή παγκοσμίως η ασφαλής διαχείρισή τους.

Η ταξινόμηση των αποβλήτων σύμφωνα με τις ανάγκες αποδόμησης, επεξεργασίας, ανακύκλωσης και διάθεσης τους είναι πολύ χρήσιμη κατά τη διάρκεια των φάσεων διαχείρισης από την παραγωγή έως τη συλλογή: τον διαχωρισμό, την επεξεργασία, την προετοιμασία, την αποθήκευση, τη μεταφορά έως και την τελική διάθεση. Οι κανόνες ταξινόμησης συνήθως προέρχονται από την προοπτική ασφάλειας, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων, τις απαιτήσεις μηχανικής διεργασιών ή άλλα κανονιστικά ζητήματα.

Για να διευκολυνθεί η διαχείριση των υγρών αποβλήτων, ταξινομήθηκαν σε υδατικά και οργανικά υγρά απόβλητα. Οι συμβατικές επιλογές επεξεργασίας (φυσικές και βιολογικές) χρησιμοποιούνται συνήθως για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, αφού πρώτα ληφθούν υπόψη τα χημικά και βιολογικά τους χαρακτηριστικά.

Πρόσφατα, ορισμένες τάσεις που επηρεάζουν την επιλογή και την εφαρμογή στρατηγικής και τεχνολογίας διαχείρισης αποβλήτων έχουν εμφανιστεί παγκοσμίως. Αυτές οι τάσεις περιλαμβάνουν την έκδοση νέας νομοθεσίας και κανονισμών, νέες στρατηγικές ελαχιστοποίησης αποβλήτων, ενίσχυση των διαδικασιών διασφάλισης ποιότητας, αυξημένη χρήση ασφάλειας και αξιολόγησης κινδύνου, μέτρα φυσικής προστασίας και διασφάλισης στο σχεδιασμό και τη λειτουργία εγκαταστάσεων διαχείρισης αποβλήτων και νέες τεχνολογικές επιλογές.<sup>[7, 12]</sup>

Εστιάζοντας, ωστόσο, στη συγκεκριμένη περίπτωση της διπλωματικής εργασίας, οι υγροί ρύποι που αναφέρθηκαν και ερευνήθηκαν πρέπει να ακολουθήσουν μια ολοκληρωμένη διαχείριση λόγω των επιπτώσεών τους. Στη συνέχεια, αναφέρονται διάφορες τεχνικές αποδόμησης των PFAs, ενώ λεπτομερέστερα θα ερευνηθεί το στάδιο της αποδόμησης τους μέσω προηγμένων τεχνολογιών οξειδωσης με χρήση πλάσματος πριν το στάδιο της διάθεσής τους ή της απόρριψής τους στο περιβάλλον.

## 2.2 Τεχνικές αποδόμησης PFAs

Εμπορικά, υπάρχουν διάφορες διαθέσιμες τεχνολογίες, οι οποίες στοχεύουν στην αφαίρεση των PFAs από τις πηγές μόλυνσης και όχι στην καταστροφή τους. Η κύρια διαδικασία που διερευνήθηκε και εφαρμόστηκε για την αφαίρεση των PFAs από μολυσμένα ύδατα είναι η προσρόφηση του σε ενεργό άνθρακα. Ωστόσο, μέχρι σήμερα, οι περισσότερες μελέτες προσρόφησης τους έχουν επικεντρωθεί στο συνθετικό νερό. Η ικανότητα προσρόφησης των PFAs βραχείας αλυσίδας είναι χαμηλότερη από αυτή που παρατηρείται για PFAs μακράς αλυσίδας. Επομένως, η αφαίρεση PFAs βραχείας αλυσίδας είναι πιο δύσκολη.<sup>[8]</sup> Περισσότερες τεχνολογίες που στοχεύουν στην αφαίρεση και όχι στην καταστροφή είναι οι μέθοδοι ανταλλαγής ιόντων και οι τεχνολογίες μεμβρανών, όπως η αντίστροφη όσμωση και η νανοδιήθηση.

Ωστόσο, κύριο μέλημα των ερευνητών είναι η ολική καταστροφή των PFAs. Ωστόσο, προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο σκοπός, συνδυάζονται οι μέθοδοι αφαίρεσης που αναφέρθηκαν παραπάνω με τεχνολογίες καταστροφής των PFAs. Όμως, εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων αυτών των ρύπων απαιτείται ένα προκαταστροφικό βήμα διαχωρισμού και συσσώρευσης του ρύπου, έτσι ώστε οι μέθοδοι καταστροφής να αποδειχθούν πιο αποτελεσματικές.<sup>[13]</sup>

Στη συνέχεια, αναφέρονται διάφορες τεχνικές αποδόμησης και παρατίθενται ορισμένα χαρακτηριστικά τους.

### 2.2.1 Αποτέφρωση

Η τεχνολογία θερμικής καταστροφής βασίζεται στη χρήση υψηλής θερμοκρασίας για την αποτέφρωση και την πλήρη ανοργανοποίηση των PFAs σε ιόντα φθορίου και διοξείδιο του άνθρακα. Η διαδικασία της αποτέφρωσης απαιτεί συγκεκριμένες συνθήκες και κατάλληλη προεργασία, γεγονός που δυσχεραίνει την ευρεία εφαρμογή της.

Αρχικά, πρέπει ο ρύπος να συγκεντρωθεί σε συγκεκριμένη τοποθεσία στην οποία λαμβάνει χώρα η διαδικασία της αποτέφρωσης, καθώς για την ανοργανοποίηση των PFAs απαιτείται υψηλή θερμοκρασία περίπου 1000°C σε οξειδωτική ατμόσφαιρα ή παρουσία αζώτου. Επιπλέον, η αποτέφρωση των PFAs πραγματοποιείται σε υγρή μήτρα. Συνεπώς, ο πρότερος διαχωρισμός τους κρίνεται απαραίτητος. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί, ότι για την αποτελεσματικότερη ανοργανοποίηση των PFAs, αυτά αποτεφρώνονται με πρόσθετα. Τέλος, παραβλέποντας τις συνθήκες και την προεργασία που απαιτείται, αυτή η τεχνική αποδόμησης παράγει τοξικά αέρια (διοξίνες, φουράνια, φθοράνθρακες) κατά την πραγματοποίησή της γεγονός, το οποίο δεν την καθιστά προτιμητέα επιλογή.<sup>[14-17]</sup>

### 2.2.2 Βιοαποδόμηση

Η βιοαποδόμηση των PFAs κρίνεται ως μη αποτελεσματική μέθοδος αποδόμησης κατά κύριο λόγο. Αυτό συμβαίνει, γιατί ο δεσμός C-F είναι εξαιρετικά ισχυρός και η ενέργεια διάσπασής του είναι μεγαλύτερη από αυτή που προσφέρουν οι μικροοργανισμοί. Επιπλέον, κρίνοντας από τη στερεοχημεία του ατόμου φθόριου και τις ιδιότητές του, η οξειδωτική αντικατάστασή τους κρίνεται δύσκολη.

Παρόλα αυτά έχει αναφερθεί ότι ορισμένα βακτηριακά στελέχη, τα οποία πραγματοποιούν αναερόβια οξείδωση του αμμωνίου (ANAerobic AMMonium OXidation - ANAMMOX) στα πλαίσια της αζωτοδέσμευσης, κρίθηκαν κατάλληλα για τον μετασχηματισμό και την αποδόμηση των PFAs σε φθόριο, οξικό οξύ και υπερφθοριωμένα προϊόντα βραχύτερης αλυσίδας. Επιπλέον, για τη διάσπαση PFAs που περιέχονται σε πρωτεϊνικά παρασκευάσματα φυτών δοκιμάστηκαν τα αντίστοιχα φυτικά ένζυμα. Τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά, αλλά το εύρος εφαρμογής τους θεωρείται περιορισμένο.

Συμπερασματικά, αναφορές σχετικές με τη μικροβιακή διάσπαση των PFAs και την αποτελεσματικότητά της είναι αντικρουόμενες. Αναμφίβολα χρειάζονται περισσότερες μελέτες προκειμένου να κατανοηθεί πλήρως η διαδικασία της βιοαποδόμησης αυτών των ρύπων. <sup>[14, 15, 18-20]</sup>

### 2.2.3 Ηχόλυση

Η ηχοχημική αποδόμηση ή ηχόλυση (Sonolysis) είναι μία εναλλακτική μέθοδος για την καταστροφή των PFAs κατά την οποία τα μόρια διασπώνται μέσω της χρήσης υπερηχητικών κυμάτων συχνότητας 20–1000 kHz. Αυτή η τεχνική βασίζεται στην επίδραση του φαινομένου της σπηλαιώσης. «Σπηλαιώση» ονομάζεται ο διαδοχικός σχηματισμός, ανάπτυξη και κατάρρευση φυσαλίδων εξαιτίας της αυξομείωσης των συνθηκών πίεσης που δημιουργούν τα κύματα υπερήχων.

Η κατάρρευση των φυσαλίδων είναι το αποτέλεσμα ακραίων τοπικών συνθηκών, όπως η υψηλή θερμοκρασία και η υψηλή πίεση. Σε αυτές τις συνθήκες οφείλεται η ηχόλυση υπερφθοριωμένων ενώσεων οι οποίες τείνουν να παραμένουν στη διεπιφάνεια αέρα – νερού. Η υδρόφιλη κεφαλή των PFAs προσανατολίζεται προς την υγρή φάση, ενώ η υδρόφοβη υπερφθοριωμένη ουρά προσανατολίζεται προς την αέρια φάση των φυσαλίδων. Παράλληλα, δημιουργούνται ομάδες ελεύθερων ριζών, οι οποίες ενισχύουν την αποδόμηση των PFAs ταυτόχρονα με την ηχολυτική αποσύνθεση. <sup>[14, 18, 21]</sup>

Η αποδόμηση των PFAs ξεκινά μέσω της ηχολυτικής διάσπασης μεταξύ της υδρόφιλης λειτουργικής ομάδας και της υπερφθοριωμένης αλκυλικής αλυσίδας. Ενεργειακά, είναι πιθανό πρώτα να διασπαστεί η ομάδα κεφαλής και έπειτα να



αρχίσει η αποφθορίωση. Η ηχόλυση των PFAs έχει ως τελικό αποτέλεσμα τη δημιουργία μικρότερης αλυσίδας PFAs και ανόργανων ιόντων ή μορίων, όπως τα φθοριόντα ( $F^-$ ), τα θειικά ιόντα ( $SO_4^-$ ), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ). Η ηχόλυση δεν παρουσιάζει επιλεκτικότητα ως προς το μήκος της αλυσίδας και η αφαίρεση λαμβάνει χώρα διαδοχικά από μακριές σε κοντές αλυσίδες.

Παράμετροι, οι οποίες επηρεάζουν την αποτελεσματικότητά της είναι η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, η συχνότητα και ο ρυθμός μεταφοράς μάζας των PFAs στη διεπιφάνεια των φυσαλίδων. Αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν το φαινόμενο της σπηλαίωσης, στο οποίο βασίζεται η μέθοδος της ηχόλυσης και συνεπώς ορίζουν την αποδοτικότητα και το ρυθμό της αποδόμησης των PFAs.<sup>[15, 21]</sup>  
[16] [21-23]

#### 2.2.4 Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης

Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes - AOPs) αποτελούν ένα σύνολο διαδικασιών χημικής επεξεργασίας που έχουν σχεδιαστεί για την αφαίρεση οργανικών και ανόργανων υλικών από το νερό και τα λύματα μέσω της οξειδωσής τους με ρίζες υδροξυλίου ( $\cdot OH$ ). Συνήθως, αυτές οι διεργασίες συνδυάζονται με υπεριώδη ακτινοβολία, καταλύτες, υπερήχους και τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξειδωσης.

Οι ισχυρές ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες παράγονται κατά τη διάρκεια αυτών των διαδικασιών διασπών τους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα, άνθρακα-αζώτου, άνθρακα-θείου και άλλους, δημιουργώντας μια ισχυρή κατάσταση οξειδωσης για την αποδόμηση των PFAs. Αφού αντιδράσουν με τις ρίζες υδροξυλίου, οι ρύποι διασπώνται σε μικρότερα μη τοξικά μόρια ή ανοργανοποιούνται πλήρως σε  $CO_2$  και  $H_2O$ . Αυτό το αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με δύο τρόπους: είτε με την αντικατάσταση του φθορίου στον δεσμό C-F από ένα υδρογόνο ελεύθερης ρίζας, είτε με τη διάσπαση της αλυσίδας σε μικρότερα τμήματα μέσω της αποκαρβοξυλίωσης, υδροξυλίωσης, απόσπασης και υδρόλυσης.

Έχει παρατηρηθεί, ότι οι AOPs συμβαίνουν στην υδατική φάση και είναι πιο αποτελεσματικές στους ρύπους, οι οποίοι βρίσκονται διαλυμένοι στην υδατική φάση και σε αυτούς που αποτελούνται από μακρά ανθρακική αλυσίδα.<sup>[14, 15, 18]</sup>

Η χρήση της τεχνολογίας πλάσματος με σκοπό την αποδόμηση ουσιών θεωρείται μια τεχνική AOP. Η αποδόμηση των PFAs κάνοντας χρήση της τεχνολογίας πλάσματος είναι μια σχετικά καινούρια μέθοδος στο χώρο, πάνω στην οποία διεξάγονται τον τελευταίο καιρό αρκετές έρευνες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία στόχος ήταν η αποδόμηση των PFAs μέσω αυτής της μεθόδου. Πιο

αναλυτικά, η μέθοδος και ο τρόπος αποδόμησης θα αναφερθούν στη συνέχεια του κεφαλαίου.



## 2.3 TRIFLUOROACETIC ACID - TFA

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αντικείμενο έρευνας αποτέλεσε το τριφθοροξικό οξύ ή αλλιώς TFA (Trifluoroacetic Acid). Το TFA ανήκει στην κατηγορία των PFAs, που αναλύθηκαν παραπάνω, και είναι αυτό με τη μικρότερη ανθρακική αλυσίδα. Ο μοριακός του τύπος είναι  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Πρόκειται για ένα προϊόν διάσπασης πολλών υδροχλωροφθορανθράκων (HCFC) και υδροφθορανθράκων (HFC). Παράγεται είτε φυσικά, είτε συνθετικά και χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία. Είναι ένα πιθανό προϊόν περιβαλλοντικής διάσπασης μεγάλου αριθμού χημικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων φαρμακευτικών, φυτοφαρμάκων και πολυμερών, η περιβαλλοντική συμβολή των οποίων είναι αβέβαιη προς το παρόν.<sup>[24]</sup>

### 2.3.1 Ιστορία και χρήσεις

Το TFA ανακαλύφθηκε στις αρχές του 20ου αιώνα και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην οργανική σύνθεση ως διαλύτης, όξινο καταλύτης και αντιδραστήριο. Πολλοί χημικοί μετασχηματισμοί γίνονται με τη βοήθεια του, καθώς χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος, υψηλή οξύτητα, εύκολη απομάκρυνση και υψηλή διαλυτότητα σε νερό και οργανικούς διαλύτες. Δικαίως λοιπόν θεωρείται καταλύτης εκλογής για ποικίλες αντιδράσεις. Μερικά παραδείγματα είναι οι αντιδράσεις αναδιατάξεων, αποπροστασίας λειτουργικών ομάδων, οξειδώσεων, αναγωγών, συμπυκνώσεων, υδροαρυλιών και τριφθορομεθυλιών.

Η υψηλή διηλεκτρική σταθερά και η αναμιξιμότητα με το νερό και τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες επέτρεψε τη χρήση του, μόνου ή αναμειγμένου ως διαλύτη, για διαφορετικούς σκοπούς, όπως οι αντιδράσεις κυκλοποίησης ριζών μεταφοράς ατόμων και διεργασίες πολυμερών.

Έχοντας επίσης το πλεονέκτημα της εύκολης απομάκρυνσης, χάρη στο χαμηλό σημείο βρασμού του, το TFA είναι ένας κοινός καταλύτης για τις περισσότερες αναδιατάξεις οξέος-καταλύτη.

Χάρη της ευελιξίας του TFA ως πρώτη ύλη σε συνθετικές εφαρμογές, είναι εφικτή η εισαγωγή μιας ομάδας τριφθορομεθυλίου σε πολύπλοκα μόρια για την παρασκευή σημαντικών ενδιάμεσων για φαρμακευτικούς και αγροχημικούς στόχους.

Το TFA έχει επίσης αποδειχθεί, ότι χρησιμεύει ως το αρχικό αντιδραστήριο για την παρασκευή σημαντικών δομικών στοιχείων  $-\text{CF}_3$  που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή χρήσιμων ενδιάμεσων και ετεροκυκλικών ενώσεων. Επιπλέον, πρόσφατες εφαρμογές σε αντιδράσεις που προκαλούνται από μέταλλα έχουν

αποδείξει την αποτελεσματικότητά του ως καλός συνδέτης στην οργανομεταλλική χημεία.

Συμπερασματικά, το TFA χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας και της χημείας. Ωστόσο, η ποσότητά του που απελευθερώνεται στο περιβάλλον κατά τη χρήση του είναι αβέβαιη. <sup>[24, 25]</sup>

### 2.3.2 Φυσικό ή ανθρωπογενές

Στο περιβάλλον εντοπίζονται διάφορες συγκεντρώσεις του TFA και των αλάτων του. Χωρίς να είναι πλήρως αποδεδειγμένο ακόμα, ορισμένες από αυτές προέρχονται από φυσικές πηγές ενώ άλλες από ανθρωπογενείς. Είναι καλά τεκμηριωμένο, ότι το TFA παράγεται ως αποτέλεσμα βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Δεν είναι σαφές, εάν υπάρχουν σημαντικές φυσικές πηγές αυτής της ένωσης. Παρόλο που σημαντικές συγκεντρώσεις τριφθοροξικού οξέος έχουν αναφερθεί στο σύγχρονο αλμυρό και γλυκό νερό, τα διαθέσιμα δεδομένα, υποδηλώνουν ότι το TFA δεν είναι ένα φυσικό συστατικό ίχνους του περιβάλλοντος του γλυκού νερού.

Το τριφθοροξικό οξύ παράγεται κατά την ατμοσφαιρική αποικοδόμηση αρκετών υδροχλωροφθορανθράκων (HCFC) διεργασία η οποία εξαρτάται από το συγκεκριμένο μόριο, τις περιβαλλοντικές και ατμοσφαιρικές συνθήκες. Έχει παρατηρηθεί σε επιφανειακά ύδατα (ωκεανούς, ποτάμια, λίμνες) και σε δείγματα ομίχλης, χιονιού και βρόχινου νερού σε όλο τον κόσμο. Το TFA εμφανίζεται ως ένα πανταχού παρόν συστατικό της σύγχρονης υδρόσφαιρας.

Στον ωκεανό ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις αλάτων TFA. Ανεξαρτήτως τοποθεσίας και βάθους, οι συγκεντρώσεις δεν είχαν έντονες μεταβολές. Τα ίδια επίπεδα συγκεντρώσεων ανιχνεύθηκαν και σε μεγαλύτερα βάθη τα οποία αντιστοιχούν σε περίοδο προ χλιετίας, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη σημαντικών φυσικών πηγών αλάτων TFA στους ωκεανούς. Μια ακόμα φυσική πηγή αλάτων TFA είναι οι υδροθερμικοί αεραγωγοί, καθώς αναλύθηκαν δείγματα τα οποία περιείχαν συγκεντρώσεις TFA μεγαλύτερες από το περιβάλλον υγρό.

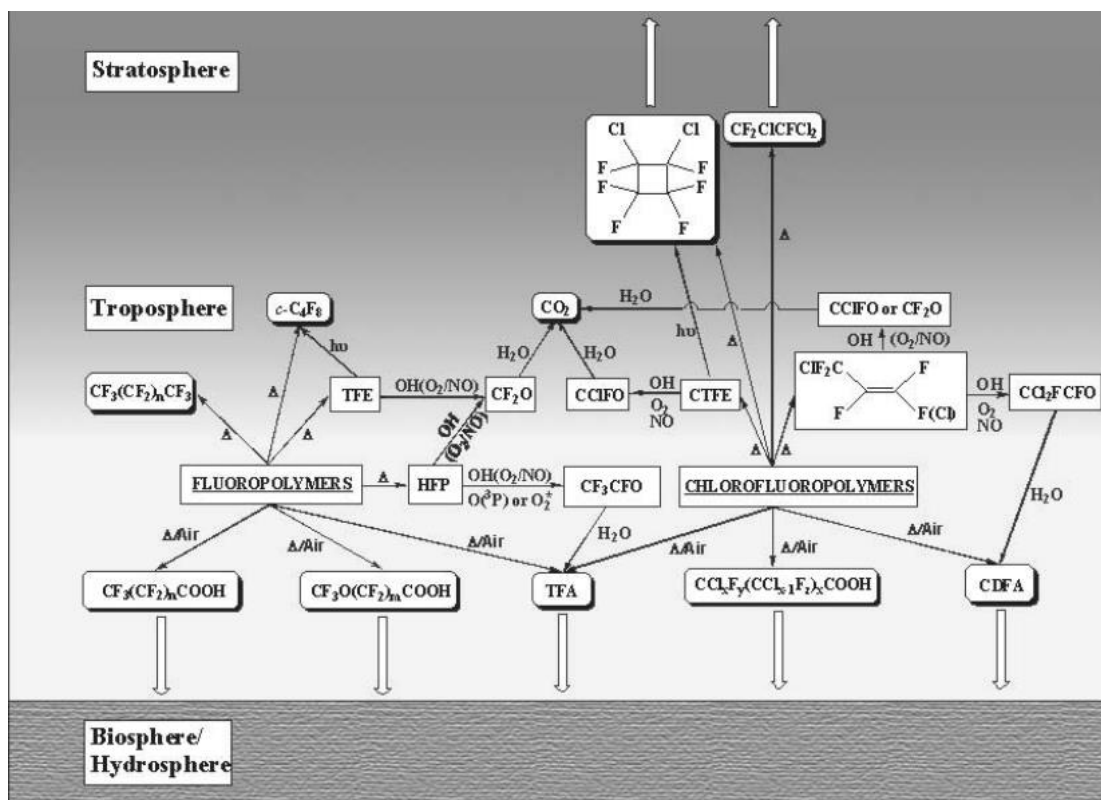
Παρόλο που οι συγκεντρώσεις του TFA στους ωκεανούς θεωρούνται φυσικής προέλευσης, τα άλατα του TFA στα επιφανειακά γλυκά νερά είναι πιο πιθανό να προέρχονται από ανθρωπογενή πηγή καθώς το TFA μπορεί να παρασκευαστεί ως βιομηχανική χημική ουσία. Έχει αναγνωριστεί ως προϊόν θερμικής αποσύνθεσης (360–382°C) πολλών φθοροπολυμερών και είναι ήπια φυτοτοξικό. Πολλές χημικές ουσίες μπορούν να αποδώσουν το TFA και τα άλατά του ως τελικό προϊόν αποικοδόμησης. Μερικά τέτοια παραδείγματα είναι:

- Τα προϊόντα ψυκτικών, αερολύματος και πολλά από τα υποκατάστατα των ουσιών που καταστρέφουν το όζον (ODS) και περιέχουν φθόριο αποδομούνται πλήρως σε TFA.
- Διάσπαση μερικών αλογονωμένων υδατανθράκων.
- Ορισμένα ιατρικά αναισθητικά που δεν χρησιμοποιούνται πλέον αποικοδομούνται ή μεταβολίζονται παράγοντας TFA.
- Οι υπερφθοριωμένες χημικές ουσίες μακράς αλυσίδας αποσυντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες και δίνουν TFA και άλλες ενώσεις.
- Ορισμένα φυτοφάρμακα και φαρμακευτικά προϊόντα περιέχουν την ομάδα τριφθορομεθυλίου ( $CF_3$ ) και μπορούν να αποικοδομηθούν στο περιβάλλον για να δημιουργήσουν TFA.

Βιομηχανικά, το TFA παρασκευάζεται με ηλεκτροχημική φθορίωση ακετυλοχλωριδίου ή οξικού ανυδρίτη σε άνυδρο υδροφθόριο χρησιμοποιώντας τη διαδικασία Simons, ακολουθούμενη από υδρόλυση του προκύπτοντος τριφθοροακετυλοφθοριδίου σε αποδόσεις μεγαλύτερες του 90%.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι δεν αποικοδομούνται όλες οι ενώσεις που περιέχουν την ομάδα  $-CF_3$  σε TFA ως τελικό υπόλειμμα, καθώς η ομάδα  $-CF_3$  είναι ανθεκτική στην αποικοδόμηση στο περιβάλλον. Λόγω της σταθερότητας που παρέχει η ιοντική φύση του, αντιδράσεις αποικοδόμησης του TFA και των αλάτων του είναι απίθανο να συμβούν αυθόρμητα στο περιβάλλον.

Παρόλο που η υποβάθμιση των ψυκτικών HFC σε TFA έχει εγείρει έντονες περιβαλλοντικές ανησυχίες με βάση τις τρέχουσες προβλέψεις για μελλοντική χρήση τους, πρέπει να αναφερθεί, ότι αυτές οι ουσίες έχουν μικρή διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα, γεγονός που τις εμποδίζει να φτάσουν στη στρατόσφαιρα σε επαρκείς ρυπογόνες ποσότητες και η ποσότητα TFA που σχηματίζεται στην τροπόσφαιρα είναι πολύ μικρή για να αποτελεί κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων και του περιβάλλοντος. Συνοπτικά, εκτός από ορισμένους από τους HCFC και τους HFC, υπάρχει μεγάλος αριθμός πιθανών ανθρωπογενών και φυσικών πηγών TFA στο περιβάλλον. <sup>[24-26]</sup>



Εικόνα 7 : Υποβάθμιση ΗCFH και ΗFC στην ατμόσφαιρα

### 2.3.3 Δομή και ιδιότητες TFA

Το TFA με μοριακό τύπο  $\text{CF}_3\text{COOH}$  έχει μια τέλεια κλιμακωτή μονοκλινική διαμόρφωση. Η δομή αποτελείται από κεντροσυμμετρικά διμερή με δεσμούς υδρογόνου που συσσωρεύονται με κανονικούς διαχωρισμούς van der Waals. Το μόριο.

Η προτίμηση της διμερούς μορφής έναντι της μορφής αλυσίδας μπορεί να είναι στερικό αποτέλεσμα λόγω της υποκατάστασης των υδρογόνων της ένωσης από τις μεγαλύτερες (π.χ χλώρια) ή πιο ογκώδεις αλειφατικές ομάδες. Ωστόσο, η αντικατάσταση μόνο ενός ατόμου H από το F μπορεί να δώσει τη διμερή μορφή.<sup>[27]</sup>

Το τριφθοροξικό οξύ ή αλλιώς υπερφθοροξικό οξύ (TFA), με μοριακό βάρος 114,02 g/mol, είναι ένα αδιάφανο υγρό, έντονα πτητικό και αναμίξιμο με το νερό. Η τάση ατμών του είναι σχετικά μεγάλη -11 kPa και το σημείο βρασμού του είναι στους 74°C στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Το TFA είναι το απλούστερο διαθέσιμο υπερφθοροοργανικό οξύ με πυκνότητα ίση με 1,480 kg/m<sup>3</sup>, υψηλή διηλεκτρική και χαμηλό σημείο βρασμού σχετικότητας (71,8 °C). Ο χαμηλός συντελεστής κατανομής του υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει έντονη δυνατότητα βιοσυσσώρευσης.

Είναι ένα ισχυρό οργανικό οξύ με μικρή σταθερά διάστασης ( $pK_a = 0,23$ ), γεγονός που του επιτρέπει να σχηματίζει γρήγορα άλατα όταν απελευθερώνεται στο χερσαίο περιβάλλον και στα επιφανειακά ύδατα.

Τα άλατα του εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες από την όξινη μορφή του. Το άλας νατρίου, για παράδειγμα, που είναι η πιο συνηθισμένη μορφή έκθεσης του TFA στο περιβάλλον, είναι πολύ διαλυτό στο νερό, ουδέτερο, δεν είναι διαβρωτικό και έχει αμελητέα πτητικότητα. Επίσης, το τριφθοροξικό ιόν,  $CF_3COO^-$ , είναι σταθερό στην υδατική φάση.<sup>[24]</sup>

### 2.3.4 Συσσώρευση TFA

Οι ανησυχίες για το TFA και τη συσσώρευσή του έχουν συνδεθεί μερικές φορές εσφαλμένα με υπερφθοριωμένες ενώσεις μεγαλύτερης αλυσίδας που έχουν υποβληθεί σε πρόσφατες απαγορεύσεις και αποσύρσεις σε παγκόσμιο επίπεδο. Είναι σημαντικό να γίνει διάκριση μεταξύ των υπερφθοριωμένων ενώσεων μακράς και βραχείας αλυσίδας, καθώς οι πρώτες είναι αυτές που προκαλούν τοξικολογική ανησυχία, ενώ οι τελευταίες διαθέτουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες, οι οποίες μετριάζουν τους κινδύνους για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Το τριφθοροξικό οξύ έχει τη μικρότερη αλυσίδα από όλα τα PFCA με μόλις δύο άνθρακες.

Οι φθοριούχες ενώσεις βραχείας αλυσίδας, λοιπόν, δεν βιοσυσσωρεύονται εύκολα στις τροφικές αλυσίδες. Επίσης, η κατακράτηση τους στο έδαφος είναι φτωχή και εντοπίζονται σε σχετικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε εδάφη με υψηλά επίπεδα οργανικής ουσίας. Αυτό οφείλεται στην προσρόφηση τους και για αυτό το λόγο δεν είναι μια μη αναστρέψιμη διαδικασία δέσμευσης. Επομένως, αυτές, και συνεπώς και το TFA, δεν θα διατηρηθούν στο έδαφος, αλλά τελικά θα εισέλθουν στα υδατικά διαμερίσματα. Αυτό είναι σύμφωνο με τις γνωστές χημικές ιδιότητες του. Το TFA ανιχνεύτηκε στα υπόγεια ύδατα σπάνια, γεγονός απροσδόκητο δεδομένης της μεγάλης κινητικότητάς του στο έδαφος. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε αργή διήθηση στα υπόγεια ύδατα από τα εδάφη που έχουν ερευνηθεί μέχρι σήμερα. Παρόλα αυτά, οι βροχοπτώσεις, η ομίχλη και το χιόνι είναι οι κύριες οδοί εισαγωγής TFA στο επιφανειακό περιβάλλον.

Όποια και αν είναι όμως, η πηγή TFA στην ατμόσφαιρα ή σε άλλα διαμερίσματα στο περιβάλλον, η απόλυτη καταβόθρα του βρίσκεται στα επιφανειακά νερά. Το TFA είναι διαλυτό στο νερό και διαλύεται ή κατανέμεται σε νερό. Κατά την επαφή με το έδαφος ή τα επιφανειακά ύδατα, το TFA σχηματίζει άλατα με ιόντα όπως το νάτριο, το κάλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο, τα οποία υπάρχουν στα εδάφη και στα περισσότερα επιφανειακά ύδατα. Τα άλατα TFA που

απελευθερώνονται από άλλες πηγές, όπως τα βιομηχανικά απόβλητα και την επεξεργασία λυμάτων, παραμένουν επίσης στην υδατική φάση και τελικά μετακινούνται σε τερματικές καταβόθρες στον ωκεανό, στο αλάτι ή σε ενδορειακές λίμνες, από τις οποίες δεν υπάρχει εκροή και η μόνη απώλεια είναι μέσω εξάτμισης. Αυτές οι αλμυρές λίμνες κατοικούνται από σχετικά λίγους οργανισμούς, οι οποίοι είναι όλοι ιδιαίτερα ανεκτικοί στα άλατα (αλόφιλα). Τα άλατα TFA είναι εξαιρετικά σταθερά στο περιβάλλον και πιθανότατα έχουν χρόνο ημιζωής αιώνων. Είναι σημαντικό να αναγνωρίσουμε, ότι στο περιβάλλον τα άλατα του TFA συμπεριφέρονται και εντοπίζονται ακριβώς όπως τα άλατα άλλων ορυκτών.

Παρόλο που η συσσώρευση του TFA σε χερσαία διαμερίσματα σχετίζεται με την πρόσληψη νερού των οργανισμών που κατοικούν εκεί, έχει αποδειχθεί ότι το TFA δεν συσσωρεύεται σημαντικά ούτε στις μορφές υδρόβιας ζωής, όπως τα ψάρια. Όσον αφορά τη συσσώρευσή του στα θηλαστικά, το TFA δεν μεταβολίζεται σε αυτά τα συστήματα σε μεγάλο βαθμό. Πιο συγκεκριμένα, ο χρόνος ημιζωής του στους ανθρώπους είναι 16 ώρες και αποβάλλεται γρήγορα μέσω των νεφρών στα ούρα.

Ωστόσο και πάλι επειδή η βιομηχανική χρήση του είναι περιορισμένη και οι περιβαλλοντικές εκλύσεις είναι πολύ χαμηλές, δεν υπάρχει λόγος έντονης ανησυχίας για τις επιπτώσεις του στο περιβάλλον και τους ανθρώπους.<sup>[24, 28]</sup>

### 2.3.5 Τοξικότητα TFA

Λόγω της πολυπλοκότητας του οικοσυστήματος, η αξιολόγηση οικολογικού κινδύνου κάνει χρήση εννοιολογικών μοντέλων για την καλύτερη κατανόηση της έκθεσης και την αναγνώριση διαμερισμάτων και οργανισμών που διατρέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο από την έκθεσή τους στο TFA. Όπως και άλλα ισχυρά οξέα (το θειικό, το νιτρικό ή το υδροχλωρικό οξύ), οι υψηλές συγκεντρώσεις TFA προκαλούν βλάβη στους οργανισμούς λόγω της οξύτητάς του. Αυτός ο τρόπος τοξικότητας σχετίζεται μόνο με οργανισμούς που εκτίθενται σε TFA κατά την κατακρήμνιση ή μέσω ξηρής εναπόθεσης από την ατμόσφαιρα. Λόγω της πανταχού παρουσίας του στο περιβάλλον και της διαλυτότητάς του στο νερό, οι εκθέσεις είναι πιο πιθανό να γίνονται σε χερσαίους ή υδρόβιους οργανισμούς.

Υπάρχουν λιγότερες από ικανοποιητικές πληροφορίες για την τοξικότητα των TFA και των αλάτων του στα χερσαία φυτά, και καμία για τους οργανισμούς που βρίσκονται σε αλυκές. Αυτή η τελευταία αβεβαιότητα είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς οι αλμυρές λίμνες είναι η πιο πιθανή τοποθεσία για τη συσσώρευση TFA στο φυσικό περιβάλλον λόγω της έλλειψης έκπλυσης αυτών των συστημάτων.



Ως οξύ ή ως άλας, το TFA είναι χαμηλό έως μέτρια τοξικό για μια σειρά οργανισμών. Τα άλατα TFA είναι ουδέτερα, χημικά μη αντιδραστικά και δεν υπάρχει γνωστός ειδικός υποδοχέας στον οποίο θα συνδεθούν τα άλατα TFA για να ξεκινήσει μια βιολογική απόκριση. Όσον αφορά την επίδραση του TFA στους ανθρώπους, θεωρείται ένας ρύπος με χαμηλή τοξικότητα στην εισπνοή. Όπως θα περίμενε κανείς από ένα ισχυρό οξύ, το TFA είναι ένα σοβαρό ερεθιστικό για το δέρμα και τα μάτια, ακόμα και σε ίχνη ποσοτήτων, όπως είναι τα 54 ppm. Όταν συζευχθεί με πρωτεΐνη, έχει αποδειχθεί, ότι προκαλεί μια ανοσολογική αντίδραση. Η επαναλαμβανόμενη χορήγηση υδατικών διαλυμάτων έχει δείξει ότι το TFA μπορεί να προκαλέσει αυξημένο βάρος στο ήπαρ και επαγωγή υπεροξεισωμάτων αλλά η αύξηση που παρατηρείται είναι ήπιας μορφής. Ποικιλία ερευνών απέδειξαν ότι το TFA δεν είναι μεταλλαξιογόνο, ενώ η καρκινογένεση του ικανότητα δεν έχει αξιολογηθεί ακόμα. Παρόλο που το TFA αποδείχθηκε, ότι συσσωρεύεται στο αμνιακό υγρό μετά από έκθεση εγκύων ζώων σε υψηλά επίπεδα της φαρμακευτικής ουσίας «αλοθάνη» (1200 ppm), δεν παρατηρήθηκαν επιδράσεις στο έμβρυο.

Καταλήγοντας, το TFA έχει αποδειχθεί ότι είναι ένας ρύπος πολύ χαμηλής τοξικότητας σε όλα αυτά τα συστήματα και οι επιδράσεις του δεν είναι επικίνδυνες προς το παρόν αλλά προκειμένου να διεξαχθεί ένα ολοκληρωμένο συμπέρασμα πρέπει να πραγματοποιηθούν επιπλέον ερευνητικά πειράματα. <sup>[24, 29]</sup>

### 2.3.6 Αποικοδόμηση TFA

Εντοπίζοντας την παρουσία του TFA στα διάφορα συστήματα και στοχεύοντας στην αποφυγή της δημιουργίας μελλοντικών περιβαλλοντικών προβλημάτων και προβλημάτων υγείας, διερευνήθηκαν μέθοδοι αποικοδόμησης ειδικά για το συγκεκριμένο ρύπο.

Το TFA είναι ανθεκτικό τόσο στην οξειδωτική όσο και στην αναγωγική αποδόμηση. Ενώ υπήρχαν εικασίες σχετικά με την πιθανότητα αποικοδόμησης του TFA σε μονοφθοροξικό οξύ (MFA), ο ρυθμός διάσπασης του MFA είναι τόσο υψηλότερος από αυτόν του TFA που οποιοδήποτε MFA σχηματιζόταν, θα αποικοδομούταν πολύ πιο γρήγορα.

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι το TFA έχει προφανείς δομικές ομοιότητες με το τριχλωροξικό οξύ (TCA), καθώς και τα δύο σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις παρουσιάζουν παρόμοια ανασταλτική συμπεριφορά στην παραγωγή μεθανίου. Το TCA αποικοδομείται κομεταβολικά μέσω αναερόβιας αναγωγικής αφαλόνωσης. Συνεπώς και το TFA θα μπορούσε να αποικοδομηθεί παρόμοια.

Αν και είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στη μικροβιακή αποικοδόμηση, έχουν υπάρξει δύο αναφορές αποικοδόμησης TFA υπό αναερόβιες συνθήκες. Στην πρώτη μελέτη, τα φυσικά ιζήματα μείωσαν το TFA, ωστόσο η εργασία αυτή δεν ήταν επαναλήψιμη. Στη δεύτερη μελέτη, το ραδιοσημασμένο TFA αφαιρέθηκε από έναν μικτό αναερόβιο *in vitro* μικρόκοσμο.

Περιορισμένες ενδείξεις αποκαρβοξυλίωσης έχουν επίσης αναφερθεί για δύο στελέχη βακτηρίων που αναπτύσσονται υπό εξαιρετικά ειδικές συνθήκες και δύναται να αποικοδομήσουν το TFA. Στα πειράματα των ερευνών που πραγματοποιήθηκαν ωστόσο, το TFA δεν βιοδιασπάστηκε ούτε σε ημισυνεχή δοκιμή ενεργοποιημένης ιλύος με παρατεταμένη επώαση 84 ημερών.

Συμπερασματικά, δεν έχουν ταυτοποιηθεί σημαντικές διεργασίες απώλειας αβιοτικών του TFA ή των ιόντων του (π.χ. υδρόλυση, φωτόλυση ή καθίζηση) και εκτός της περίπτωσης βιοαποδόμησής τους, φαίνεται ότι το TFA και τα ιόντα του θα συσσωρευτούν στο περιβάλλον. <sup>[24, 28]</sup>



## 2.4 Πλάσμα

Τα πάντα γύρω μας απαρτίζονται από ύλη. Οι πιο διαδεδομένες μορφές της είναι η στερεή, η υγρή και η αέρια. Οι μεταβολές της από τη μία κατάσταση στην επόμενη – ακολουθώντας την σειρά που προαναφέρθηκε - γίνονται κυρίως με την αύξηση της θερμοκρασίας μέσω της οποίας οι δεσμοί των ατόμων ή/και των μορίων γίνονται πιο ενεργητικοί και μετασχηματίζονται, δημιουργώντας κατά αυτόν τον τρόπο την αλλαγή ενός στερεού υλικού σε υγρό και έπειτα σε αέριο. Στην περίπτωση που παρατηρηθεί μια επιπλέον αύξηση θερμοκρασίας στα αέρια, οδηγούμαστε σε μια τέταρτη ευδιάκριτη κατάσταση της ύλης, το πλάσμα.<sup>[30]</sup>

Ο όρος πλάσμα (plasma) καταγράφηκε για πρώτη φορά το 1928 από τον Langmuir. Το πλάσμα είναι ένα ιονισμένο αέριο. «Ιονισμένο» σημαίνει ότι τουλάχιστον ένα ηλεκτρόνιο δεν είναι συνδεδεμένο με ένα άτομο ή μόριο, μετατρέποντας τα άτομα ή τα μόρια σε θετικά φορτισμένα ιόντα. Το ιονισμένο αέριο συνήθως ονομάζεται «πλάσμα», όταν είναι ηλεκτρικά ουδέτερο και η πυκνότητα ηλεκτρονίων εξισορροπείται από αυτή των θετικών ιόντων.<sup>[30]</sup> Το πλάσμα αποτελείται από ηλεκτρόνια, ιόντα, μόρια, φωτόνια, χημικές ρίζες και γενικότερα ενεργειακά διεγερμένα στοιχεία<sup>[31]</sup> και περιέχει σημαντικό αριθμό των ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων, επαρκή για να επηρεάσουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες και τη συμπεριφορά του.<sup>[30]</sup>

Ορίζοντας ποιοτικά τον όρο «πλάσμα» μπορούμε να πούμε, ότι πλάσμα είναι το αέριο που περιέχει φορτισμένα αλλά και ουδέτερα σωματίδια και παρουσιάζει ιδιότητες συλλογικής συμπεριφοράς και αμφιουδετερότητας. Η συλλογική συμπεριφορά εμφανίζεται, όταν στις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις - δυνάμεις μεγάλης εμβέλειας - υπερσχύουν των δυνάμεων μικρής εμβέλειας. Αυτό το φαινόμενο εντοπίζεται στην κατάσταση του πλάσματος, εφόσον η κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων δημιουργεί ηλεκτρικά πεδία και ρεύματα τα οποία με τη σειρά τους δημιουργούν ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Αυτά τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία επιδρούν στην κίνηση των σωματιδίων που βρίσκονται σε κάποια απόσταση από αυτά και έτσι οι μεγάλης εμβέλειας δυνάμεις Coulomb είναι η κύρια επιρροή στην κίνηση των σωματιδίων. Συνεχίζοντας, η αμφιουδετερότητα (quasi-neutrality) εκφράζει την συνθήκη, ότι οι πυκνότητες των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων - ηλεκτρονίων και αρνητικών φορτισμένων ιόντων (ne), και θετικά φορτισμένων σωματιδίων (ni) πρέπει να είναι ίσες.<sup>[30, 32]</sup>

Ποσοτικά ορίζουμε ως πλάσμα ένα ιονισμένο αέριο, όταν οι διαστάσεις του μήκους  $L$  είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από το μήκος Debye ( $L \gg \lambda_D$ ).

### 2.4.1 Πλάσμα στη φύση και στο εργαστήριο

Το 99% του κόσμου βρίσκεται σε μορφή πλάσματος. Οι αστέρες, το ηλιακό στέμμα, το νεφέλωμα, η ιονόσφαιρα της Γης είναι οι πιο διαδεδομένες μορφές του. Στην ατμόσφαιρα της Γης, τα πιο συχνά παραδείγματα φυσικού πλάσματος είναι οι αστραπές και το βόρειο σέλας. Αυτά τα φαινόμενα, δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου της Γης με τα φορτισμένα σωματίδια που ρέουν από τον Ήλιο, τα οποία με τη σειρά τους παγιδεύονται και συσσωρεύονται σε διάφορες περιοχές του μαγνητικού πεδίου εκπέμποντας ορατή ακτινοβολία.



Εικόνα 8 : Φυσικές μορφές πλάσματος : Βόρειο σέλας και αστραπές

Ωστόσο, το πλάσμα μπορεί να κατασκευαστεί και υπό εργαστηριακές συνθήκες. Το πλάσμα δημιουργείται με την παροχή ενέργειας σε ένα ουδέτερο αέριο προκαλώντας το σχηματισμό φορτισμένων μορίων, ηλεκτρονίων και ιόντων που παράγονται στην αέρια φάση εξαιτίας της σύγκρουσης ηλεκτρονίων επαρκούς ενέργειας με ουδέτερα άτομα (κρούση ηλεκτρονίων). Η απαραίτητη ενέργεια παραγωγής πλάσματος παρέχεται είτε από εξώθερμες χημικές αντιδράσεις, είτε μέσω της αδιαβατικής συμπίεσης του αερίου, είτε με τη βοήθεια ενεργειακών δεσμών ουδέτερων ή και φορτισμένων σωματιδίων.<sup>[33]</sup>

Η δημιουργία πλάσματος βασίζεται στην ύπαρξη ενός μηχανισμού ιονισμού ο οποίος επιτυγχάνει την εξής συνθήκη :

$$\text{Ρυθμός ιονισμού} \geq \text{Ρυθμός επανασύνδεσης}$$

Αυτή η συνθήκη παραγωγής πλάσματος μπορεί να ισχύσει με την εφαρμογή διάφορων μεθόδων, όπως της μεθόδου ηλεκτρικών πεδίων, θερμικού ιονισμού – όπου η θερμοκρασία αερίου ισούται με τη θερμοκρασία ιονισμού-, ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων ή/και βομβαρδισμού από ουδέτερα σωματίδια.<sup>[34]</sup> Εργαστηριακά, η πιο συχνά εφαρμοσμένη μέθοδος παραγωγής πλάσματος είναι η μέθοδος εφαρμογής ηλεκτρικών πεδίων – εκκενώσεων.

### 2.4.2. Εφαρμογές πλάσματος

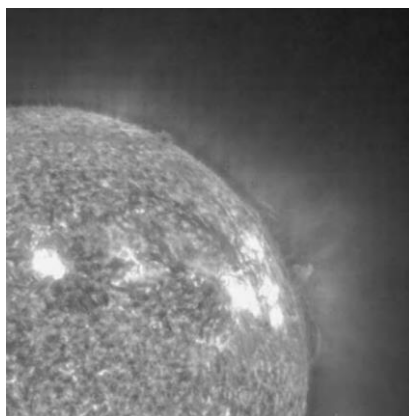
Παρόλο που η τεχνολογία για την παραγωγή και τον εξοπλισμό του πλάσματος δεν θεωρείται οικονομική, το πλάσμα βρίσκει εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως τον ιατρικό, τον μηχανολογικό, τον ηλεκτρολογικό, τον χημικό και άλλους. Ορισμένες εφαρμογές χρήσης πλάσματος είναι τα πάνελ οθόνης πλάσματος, τα μολύβια πλάσματος, ο φακός πλάσματος, η κοπή υλικών και η επεξεργασία επιφανειών, η παραγωγή υδρογόνου από αλκοόλη, η επεξεργασία ημιαγωγών, η εμφύτευση ιόντων με πηγή πλάσματος, ορισμένες εφαρμογές στη νανοτεχνολογία με πλάσμα υψηλής ενεργειακής πυκνότητας και πολλές άλλες χρήσεις.<sup>[34]</sup>

Αυτό που κέντρισε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι η ικανότητα της εφαρμογής της τεχνολογίας πλάσματος στον έλεγχο και θεραπεία της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, των εκπομπών  $\text{NO}_x$  και την εξουδετέρωση υγρών αποβλήτων. Η πρόκληση που αναδύεται με αυτά τα τοξικά υγρά απόβλητα είναι η συλλογή τους, ο διαχωρισμός, η αποθήκευση, η ασφαλής διάθεσή τους ή/και η ανακύκλωσή τους. Για να πραγματοποιηθούν όμως αυτές οι διαδικασίες, απαιτείται ο διαχωρισμός και η εξαγωγή διαφόρων συστατικών των αποβλήτων με σκοπό είτε την εξουδετέρωσή τους, είτε την αναγέννηση άλλων προϊόντων λιγότερο βλαβερών.<sup>[12, 35]</sup>

### 2.4.3 Είδη πλάσματος

Το πλάσμα σύμφωνα με τη θερμοκρασία των ηλεκτρονίων, τον βαθμό ιονισμού και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα που το χαρακτηρίζει, κατηγοριοποιείται σε δύο είδη: το thermal (hot) plasma και το non-thermal plasma.<sup>[34]</sup>

Το θερμικό πλάσμα (thermal plasma) βασίζεται στους νόμους τοπικής θερμοδυναμικής ισορροπίας. Κάθε σημείο του χώρου μπορεί να χαρακτηριστεί από μία μόνο τιμή θερμοκρασίας και η κατάσταση ιονισμού και οι χημικές διεργασίες καθορίζονται κυρίως από αυτή και ελάχιστα από τα ηλεκτρικά πεδία που υπάρχουν. Ένα παράδειγμα θερμικού πλάσματος αποτελεί το ηλιακό πλάσμα.<sup>[30, 34]</sup>



Εικόνα 9 : Ηλιακό πλάσμα

Το μη θερμικό πλάσμα (non-thermal plasma – NTP) συνήθως χαρακτηρίζει συστήματα τα οποία δεν διέπονται από θερμικές και θερμοδυναμικές ισορροπίες. Λειτουργεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες στις οποίες μπορεί να παράγει φορτισμένα σωματίδια. Στο μη θερμικό πλάσμα, η θερμοκρασία του ηλεκτρονίου συχνά υπερβαίνει αυτή των κύριων σωματιδίων του πλάσματος (ιόντα, ουδέτερα σωματίδια). Ως αποτέλεσμα, ο ιονισμός και οι χημικές αντιδράσεις καθορίζονται άμεσα από τη θερμοκρασία των ηλεκτρονίων και για αυτό το λόγο δεν είναι τόσο ευαίσθητα στις θερμικές διεργασίες και στις θερμοκρασίες των αερίων.

Το μη θερμικό πλάσμα χωρίζεται επίσης σε δύο υποκατηγορίες: το θερμό (warm) και το ψυχρό (cold) non-thermal plasma. Η διάκρισή τους αναφέρεται στις θερμοκρασίες του αερίου που επιτρέπεται από τις διάφορες χρησιμοποιούμενες τεχνικές. Στο warm non-thermal plasma οι τεχνικές πλάσματος που χρησιμοποιούνται μπορούν να επιτύχουν θερμοκρασίες οι οποίες ξεπερνούν την θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ στο cold non-thermal plasma η θερμοκρασία του αερίου δεν υπερβαίνει τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Ένα παράδειγμα μη θερμικού πλάσματος στη φύση είναι το βόρειο σέλας.<sup>[30, 31, 36]</sup>

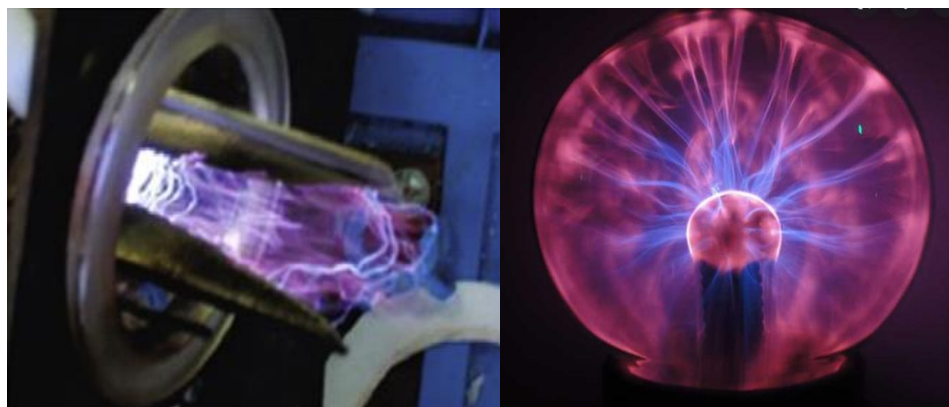
Συγκρίνοντας τα δύο είδη πλάσματος παρατηρείται, ότι το μη θερμικό πλάσμα προσφέρει πολλά είδη υψηλής αντίδρασης (π.χ. ενεργητικά ηλεκτρόνια, ελεύθερες ρίζες και διεγερμένα είδη) που είναι υπεύθυνα για την έναρξη και τη διάδοση των χημικών αντιδράσεων διατηρώντας περιορισμένο ενεργειακό κόστος λόγω της σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας του αερίου και της καλής χημικής εκλεκτικότητας. Ειδικότερα, στο warm non-thermal plasma παρουσιάζεται υψηλότερη ενεργειακή απόδοση σε διάφορες διαδικασίες αναμόρφωσης με υψηλούς ρυθμούς τροφοδοσίας. Αντιθέτως, στο θερμικό πλάσμα η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και το ποσοστό ιονισμού είναι μεγαλύτερα.<sup>[30, 36]</sup>

Ο αντιδραστήρας πλάσματος που αναφέρεται στη παρούσα διπλωματική εργασία συγκαταλέγεται στην κατηγορία αντιδραστήρων μη θερμικού πλάσματος. Περισσότερα στοιχεία για τον αντιδραστήρα και τη λειτουργία του αναφέρονται παρακάτω.

## 2.5 Αντιδραστήρες μη θερμικού πλάσματος

Οι αντιδραστήρες πλάσματος συγκαταλέγονται στις ηλεκτρονικές συσκευές. Ωστόσο, θεωρούνται ασυνήθιστες, καθώς τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά τους είναι έντονα μη γραμμικά και η λειτουργία τους συχνά απαιτεί υψηλή συνεχής (DC), εναλλασσόμενη (AC) ή παλμική (pulsed) τάση με αυξανόμενη ή υψηλή συχνότητα. Οι αντιδραστήρες μη θερμικού πλάσματος (Non Thermal Plasma Reactors – NTPR) κατηγοριοποιούνται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με την πηγή πλάσματος (AC, DC, pulsed, radiofrequency, etc), τον τύπο της ηλεκτρικής εκκένωσης, την ύπαρξη καταλύτη ή όχι, τη γεωμετρία του αντιδραστήρα και το επίπεδο της εφαρμοζόμενης τάσης.<sup>[37]</sup>

Η πιο χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη δημιουργία NTP είναι η εκκένωση αερίου στην οποία η ενέργεια από το ηλεκτρικό πεδίο συσσωρεύεται στα ηλεκτρόνια μέσω της σύγκρουσης και μόνο ένα κλάσμα της ενέργειας θα μεταφερθεί σε άλλα μόρια. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την παραγωγή NTP και οι πιο κοινοί αντιδραστήρες μη θερμικού πλάσματος που συναντάμε είναι ο gliding arc discharge (GAD), ο corona discharge και ο αντιδραστήρας διηλεκτρικού φράγματος (Dielectric Barrier Discharge – DBD), στον οποίο και έχει βασιστεί ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται στα παρακάτω πειράματα.



Εικόνα 10 : Gliding Arc και Corona Discharge Reactors

Σύμφωνα με τα όσα αναφέρονται στη βιβλιογραφία, η τεχνολογία NTP χρησιμοποιείται ευρέως για διαφορετικές εφαρμογές και ιδιαίτερα για την αποδόμηση των ρύπων από τα λύματα. Είναι γνωστό, ότι η διαδικασία NTP παράγει ενεργά είδη όπως  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $\bullet OH$ ,  $\bullet O$ , τα οποία παίζουν βασικό ρόλο στην οξειδωτική αποδόμηση των ρύπων.<sup>[6]</sup>

### 2.5.1 Αντιδραστήρας πλάσματος DBD με διηλεκτρικό φράγμα

Οι αντιδραστήρες DBD χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά το 1857 από τον Werner Von Siemens και μέχρι σήμερα βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορες χρήσεις, από την κατεργασία επιφανειών μέχρι και τη βιολογική αποστείρωση και ατμοσφαιρική θεραπεία. Χάρη στην τεχνολογία τους και τις βασικές αρχές της κατασκευής τους είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι για την παραγωγή μη θερμικού πλάσματος.<sup>[38]</sup>

Για την κατασκευή των DBD αντιδραστήρων χρησιμοποιούνται δυο ηλεκτρόδια, της ανόδου και της καθόδου. Αυτά τα ηλεκτρόδια είναι επικαλυμμένα με μονωτικό υλικό. Ως μονωτικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως γυαλί Pyrex, Quartz, πολυμερή, όπως το Teflon (PTFE) και κεραμικά, όπως το οξείδιο του αργιλίου ( $Al_2O_3$ ). Εντός του αντιδραστήρα ρέει το διηλεκτρικό αέριο μέσο, το οποίο τις περισσότερες φορές είναι ο αέρας ή το ήλιο, το οποίο είναι υπεύθυνο για την καλύτερη αγωγιμότητα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Εφαρμόζοντας υψηλή τάση, είτε εναλλασσόμενου, είτε συνεχούς ρεύματος πραγματοποιείται η παραγωγή του ψυχρού πλάσματος ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια του ενεργού μέσου της εκάστοτε διεργασίας.<sup>[39]</sup>

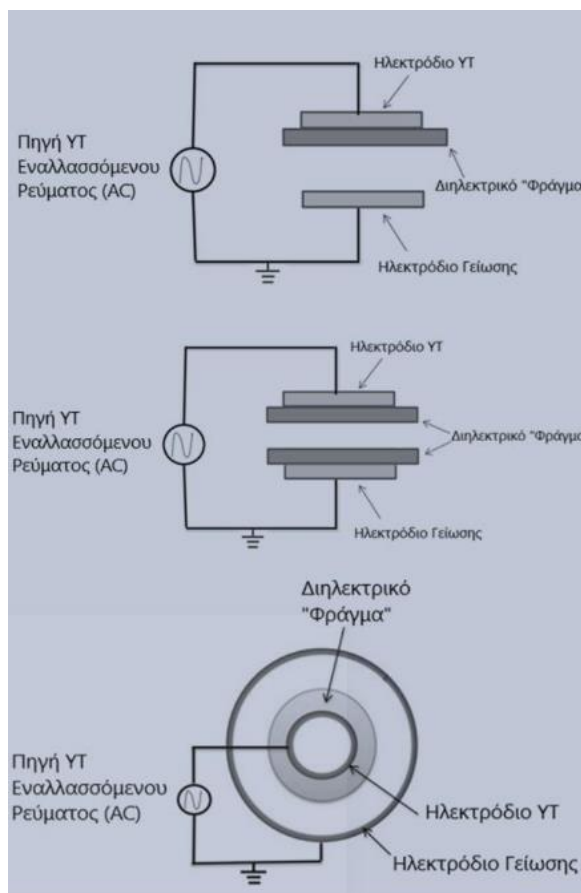
Το πλάσμα σχηματίζεται όταν λαμβάνει χώρα μια ηλεκτρική διάσπαση σε έναν αντιδραστήρα DBD. Η διάσπαση ξεκινά από μια ημιτονοειδή τάση που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, ενώ το ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι συνήθως γειωμένο. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται κατά μήκος των γραμμών του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, αποκτώντας υψηλές ταχύτητες και δημιουργώντας κατά αυτόν τον τρόπο πολλαπλές συγκρούσεις μορίου-ηλεκτρονίου. Οι συγκρούσεις ηλεκτρονίων ταξινομούνται γενικά σε διεγέρσεις (δονητικές, περιστροφικές), ιοντισμούς ή ανασυνδυασμούς. Ένας άλλος τύπος συγκρούσεων είναι αυτός που οδηγεί σε μοριακές αντιδράσεις και στη δημιουργία νέων ειδών. Οι μοριακές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ανάλογα με το ρυθμό αντίδρασης τους και ενδεχομένως μπορούν να εκτείνονται σε μεγάλο χρονικό διάστημα.

Συγκεντρωτικά λοιπόν, στο χώρο μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων δημιουργούνται εκκενώσεις πλάσματος. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου καλύπτεται, κατά προτίμηση, από το διηλεκτρικό υλικό, ενώ το μολυσμένο δείγμα τοποθετείται στην κορυφή της καθόδου. Εφαρμόζεται υψηλή ημιτονοειδής τάση η οποία οδηγεί τα ελεύθερα ηλεκτρόνια να κινούνται γρήγορα και να συγκρούονται με τα είδη αέρα μέσα στο διάκενο εκφόρτισης, σχηματίζοντας ρίζες και οξειδωμένα είδη, τα οποία αντιδρούν με το μολυσμένο δείγμα.<sup>[40]</sup>

Για την αποφυγή δημιουργίας ηλεκτρικού τόξου και κατ' επέκταση της αύξησης της θερμοκρασίας, λόγω της εφαρμογής υψηλής τάσης, χρησιμοποιείται είτε παλμική παροχή ισχύος (nanosecond pulse power supply), είτε κάποιο μονωτικό υλικό (διηλεκτρικό). Το μονωτικό υλικό δρα ως ένα ισχυρό διηλεκτρικό



περιορίζοντας το ρεύμα «εκφόρτωσης» (discharge current), αποτρέποντας έτσι την μετάβαση σε ηλεκτρικό τόξο. Στη συνέχεια παρουσιάζονται κάποιες από τις τυπικές διαμορφώσεις ενός αντιδραστήρα DBD. Οι διαμορφώσεις διαφοροποιούνται ως προς τη γεωμετρία και την ύπαρξη διηλεκτρικού υλικού. [30]



Εικόνα 11 : Τυπικές διαμορφώσεις DBD Αντιδραστήρα

### 2.5.2 Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα DBD

Ο αντιδραστήρας DBD λειτουργεί συνήθως σε χαμηλές πιέσεις - κοντά στην ατμοσφαιρική πίεση - και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Οι ηλεκτρικές εκκενώσεις μη θερμικού πλάσματος δημιουργούνται, όταν εφαρμόζεται υψηλή τάση μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που παράγουν ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας της τάξεως των 1-10 eV. Μέσω του ιονισμού - της ηλεκτρονιακής διέγερσης και κρούσης ηλεκτρονίων - δημιουργούνται ενεργά στοιχεία, όπως ελεύθερες ρίζες, ιόντα, άτομα και μόρια, τα οποία διευκολύνουν τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και συμβάλλουν στην οξείδωση των ρύπων. Τα ενεργά είδη που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια του μη θερμικού πλάσματος ωθούνται στο υπό διεργασία δείγμα από το φέρον αέριο και το πλάσμα εκκένωσης ενεργοποιείται απευθείας στον κύριο όγκο του. [38, 41]

Οι DBD αντιδραστήρες είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιημένοι. Η ευρεία χρήση τους στην παραγωγή μη θερμικού ψυχρού πλάσματος δεν οφείλεται μόνο στις εύκολα επιτεύξιμες συνθήκες λειτουργίας τους, αλλά και στην απλοϊκή λειτουργία τους και στην ικανότητα παραγωγής ενός σταθερού ομογενοποιημένου μεγάλου όγκου ψυχρού πλάσματος.<sup>[42]</sup> Λαμβάνοντας υπόψη όλους τους προαναφερθέντες λόγους καθώς και το γεγονός ότι οι απλοί αντιδραστήρες DBD που περιγράφονται μέχρι στιγμής, έχουν σχετικά χαμηλό κόστος (κατασκευής και λειτουργίας) και δυνατότητα κατασκευής σε μεγάλη κλίμακα, θεωρείται λογικό να είναι οι πιο συνηθισμένοι στη χρήση και να ξεχωρίζουν μεταξύ των υπόλοιπων αντιδραστήρων μη θερμικού πλάσματος.<sup>[43]</sup>

### 2.5.3 Αντιδραστήρας έρευνας

Ο αντιδραστήρας που μελετάται στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ένας DBD αντιδραστήρας κυλινδρικού σχήματος. Είναι ένας αντιδραστήρας custom-made σε εργαστηριακή κλίμακα. Ο διάφανος εξωτερικός κύλινδρος αποτελείται από χαλαζία. Το εύκαμπτο μεταλλικό υλικό που καλύπτει ένα κομμάτι της εξωτερικής επιφάνειας του κυλίνδρου χαλαζία αποτελεί το εξωτερικό ηλεκτρόδιο. Στο εσωτερικό του κυλίνδρου από χαλαζία εντοπίζονται ομοαξονικά το εσωτερικό μεταλλικό ηλεκτρόδιο και το διηλεκτρικό-κεραμικό υλικό με το οποίο καλύπτεται το εσωτερικό ηλεκτρόδιο.



Εικόνα 12 : Custom-Made αντιδραστήρας DBD

Αυτό το ομοαξονικό σύστημα καταλήγει σε ένα ειδικό γυάλινο δοχείο τύπου BORO 3.3 όγκου 50 ml, στο οποίο βρίσκεται το υδατικό διάλυμα του ρύπου προς ανάλυση, του TFA. Στο επάνω μέρος του ομοαξονικού συστήματος εντοπίζεται η αντλία, η οποία είναι συνδεδεμένη με ένα τροφοδοτικό ρεύματος. Κατά τη λειτουργία της το υδατικό διάλυμα TFA ακολουθεί μια κυκλική διαδρομή. Ξεκινώντας από το δοχείο τύπου BORO 3.3, με τη δύναμη και το έργο που



καταβάλλει η αντλία, οδηγείται στο επάνω μέρος του ομοαξονικού συστήματος μέσω ενός αδιάφανου πολυμερικού σωλήνα. Σε αυτό το σημείο υπάρχει ήδη μια συσσώρευση του υδατικού διαλύματος TFA, το οποίο, όταν ξεπεράσει το όριο ύψους που έχει τεθεί κατασκευαστικά, πέφτει μέσα στον κύλινδρο χαλαζία, διέρχεται ανάμεσα από το διηλεκτρικό μέσο και τα δύο ηλεκτρόδια στα οποία δημιουργείται το πλάσμα και καταλήγει ξανά στο γυάλινο δοχείο. Ο κύκλος αυτός συνεχίζεται για όσο χρονικό διάστημα τροφοδοτείται με ρεύμα η διάταξη. Η αποδόμηση του ρύπου πραγματοποιείται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια.

Τα γκρι τμήματα άνω και κάτω του ομοαξονικού συστήματος έχουν τυπωθεί με τρισδιάστατη εκτύπωση και είναι απαραίτητα για την είσοδο και την έξοδο του διαλύματος από τον αντιδραστήρα, την ομαλή και ομοιόμορφη ροή του υδατικού διαλύματος και τη στήριξη του κυλίνδρου χαλαζία.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ

### 3.1 Εκχύλιση υγρής φάσης (LLE)

Η εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE) ή εκχύλιση με διαλύτη, είναι ένα τυπικό τριμερές σύστημα στον τομέα της χημικής μηχανικής, το οποίο διαχωρίζει τα χημικά από το ένα διάλυμα στο άλλο με βάση τη διαφορετική διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας στους δύο διαλύτες. Τα τρία συστατικά που εμπλέκονται στη διαδικασία της εκχύλισης με διαλύτη είναι η διαλυμένη ουσία, το αραιωτικό και το εκχυλιστικό. Η διαλυμένη ουσία, η οποία βρίσκεται διαλυμένη στο αραιωτικό, εκχυλίζεται από το αραιωτικό και διαλύεται σε έναν άλλο διαλύτη, τον εκχυλιστή. Το αραιωτικό και ο εκχυλιστής θα πρέπει να είναι δύο διαλύτες μη αναμίξιμοι. Οι δύο διαλύτες αυτοί αναμιγνύονται καλά, είτε με μηχανική ανακίνηση είτε με υπερήχους, έτσι ώστε η διαλυμένη ουσία να μεταφερθεί στο διαλύτη στον οποίο έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα και ουσιαστικά τον προτιμάει. Ένα καλά σχεδιασμένο σύστημα εκχύλισης θα πρέπει να έχει τη διαλυμένη ουσία κυρίως διαλυμένη στο εκχυλιστικό μέσο.

Το τελευταίο στάδιο ολοκλήρωσης της εκχύλισης υγρού-υγρού είναι ο διαχωρισμός του εκχυλιστικού – που πλέον περιέχει τη διαλυμένη ουσία - από το αραιωτικό. Εφόσον οι δύο διαλύτες είναι μη αναμίξιμοι, δημιουργείται μία διεπιφάνεια ανάμεσά τους, ευδιάκριτη με γυμνό μάτι. Θεωρώντας, ότι η εκχύλιση με διαλύτη γίνεται σε μια διαχωριστική χοάνη και γνωρίζοντας τις πυκνότητες των διαλυτών, συνεπώς και τη θέση τους στη χοάνη (πάνω ή κάτω της διεπιφάνειας), ανοίγοντας τη στρόφιγγα και απομακρύνοντας τη πιο βαριά φάση που βρίσκεται στην κάτω πλευρά της διεπιφάνειας, ξεχωρίζουμε το εκχυλιστικό από το αραιωτικό. Εφόσον η διαλυμένη ουσία βρίσκεται στο εκχυλιστικό μέσο και ο στόχος είναι η παραλαβή της, είναι εφικτό να διαχωριστούν με μια διεργασία απόσταξης ή εξάτμισης.<sup>[44]</sup>

Όπως έγινε αντιληπτό, κατά την εφαρμογή της διαδικασίας LLE πρέπει να λαμβάνονται υπόψη πολλοί παράγοντες. Ο καθορισμός του καλύτερου τρόπου επιλογής ενός εκχυλιστή είναι συνήθως το κλειδί για τον επιτυχημένο σχεδιασμό του διαχωρισμού LLE. Οι εκχυλιστές που χρησιμοποιούνται στην LLE πρέπει να πληρούν ορισμένες προϋποθέσεις. Μερικές από αυτές παρατίθενται στη συνέχεια:

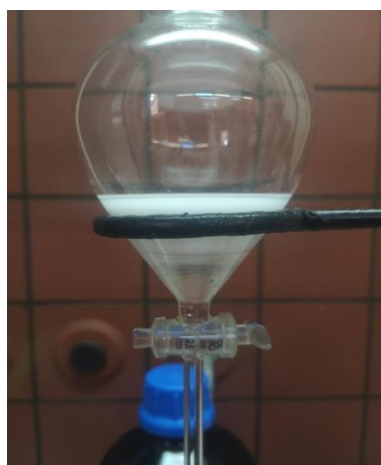
- Το εκχυλιστικό μέσο πρέπει να έχει ειδική εκλεκτικότητα για τη διαλυμένη ουσία, έτσι ώστε να μπορεί να είναι πιο επιθυμητό στη διαλυμένη ουσία από ό,τι της είναι το αραιωτικό και αντίστροφα για ανεπιθύμητες ενώσεις, εάν εφαρμόζεται αυτή η μέθοδος στο διαχωρισμό περισσότερων από ένα συστατικών. Η επιλεκτικότητα των διαλυτών αντιπροσωπεύεται από τον συντελεστή διαχωρισμού τους σε σχέση με τη διαλυμένη ουσία.

- Το εκχυλιστικό μέσο πρέπει να έχει υψηλή διαλυτότητα για τη διαλυμένη ουσία και χαμηλή έως μηδενική διαλυτότητα για το αραιωτικό και διαφορετική πυκνότητα από αυτό, έτσι ώστε να σχηματίζεται ευκρινής διεπιφάνεια μεταξύ τους.
- Η διαλυμένη ουσία πρέπει να διαχωρίζεται εύκολα από το εκχυλιστικό μέσο μετά την εκχύλιση. Θα ήταν επιθυμητό να έχουν αρκετά διαφορετική θερμοκρασία εξάτμισης.

Εξίσου σημαντικά στοιχεία της LLE είναι η ανάμιξη και η στρωματοποίηση των διαλυτών. Καίρια σημασία είναι η μεγιστοποίηση της διεπαφής τους για τη μεταφορά της διαλυμένης ουσίας. Αυτό επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας κρίσιμες συνθήκες για τη δημιουργία ενός ομογενούς διαλύματος αραιωτικού και εκχυλιστικού.<sup>[45]</sup>

Κατά τη μεταφορά της διαλυμένης ουσίας από το αραιωτικό στο εκχυλιστικό, είναι επιθυμητό να υπάρχει μια ελάχιστη ποσότητα αραιωτικού διαλυμένου στη φάση του εκχυλιστικού μέσου και εκχυλιστικού διαλυμένου στη φάση του αραιωτικού. Αυτό επιχειρείται είτε με μηχανική ανάδευση, είτε με τη βοήθεια υπερήχων (Ultrasounds – US). Η στρωματοποίηση και ο διαχωρισμός των φάσεων ενισχύονται αλλάζοντας ορισμένους παράγοντες λειτουργικής κατάστασης, όπως η θερμοκρασία και η σύνθεση ή με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου υψηλής τάσης, στην περίπτωση διαλυτών με παρόμοιες πυκνότητες.<sup>[44, 46]</sup>

Συνήθως, η εκχύλιση με διαλύτη εφαρμόζεται πολλές φορές στο ίδιο δείγμα με σκοπό να μεταφερθεί στο εκχυλιστικό μέσο μεγαλύτερο ποσοστό της διαλυμένης ουσίας. Σε πολλές εφαρμογές της LLE ο ένας από τους δύο διαλύτες είναι το νερό, καθώς είναι και ο πιο συνηθισμένος διαλύτης.<sup>[45]</sup>



Εικόνα 13 : Εκχύλιση υγρού-υγρού υδατικού TFA-CHCl<sub>3</sub>

Στα πειράματά μας εφαρμόστηκε η εκχύλιση υγρού – υγρού σε ένα υδατινό διάλυμα TFA με χλωροφόρμιο. Η διαλυμένη ουσία ήταν το TFA, το αραιωτικό ήταν το νερό και το εκχυλιστικό μέσο ήταν το χλωροφόρμιο. Στο στάδιο του διαχωρισμού του εκχυλιστικού μέσου με το αραιωτικό, η πιο βαριά φάση - η οποία και συλλέγονταν – ήταν το χλωροφόρμιο στο οποίο πλέον είχε περάσει το TFA έπειτα από αναδευσεις.

### Εκχύλιση υγρού-υγρού με ανάδευση υπερήχων

Η ικανότητα των υπερήχων να αναδεύουν αποτελεσματικά ή να αναμειγνύουν ένα σύστημα χωρίς να αλλάζουν τα χημικά του χαρακτηριστικά έχει αποδειχθεί ευρέως και χρησιμοποιείται τόσο στο εργαστήριο, όσο και στη βιομηχανία. Με αυτόν τον τρόπο οι υπέρηχοι διευκολύνουν τη γαλακτωματοποίηση. Στην πραγματικότητα, η εφαρμογή των υπερήχων παράγει συνήθως σταθερά γαλακτώματα, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα μεγάλους χρόνους διαχωρισμού φάσεων. Οι υπέρηχοι ευνοούν επίσης, τη μαζική μεταφορά μεταξύ των φάσεων δεδομένου, ότι η κατανομή ισορροπίας που εμπλέκεται διευκολύνει τη μεταφορά της διαλυμένης ουσίας.

Συνεπώς, η ανάδευση με υπερήχους προωθεί και επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών, γεγονός που δεν είναι πάντοτε επιθυμητό. Ωστόσο, διευκολύνει πολύ τη μεταφορά μάζας μεταξύ μη αναμίξιμων φάσεων, όταν λειτουργεί σε ιδιαίτερα χαμηλές συχνότητες. Στην εκχύλιση υγρού-υγρού προτιμάται η μεγιστοποίηση της μεταφοράς μάζας μεταξύ των φάσεων και αποφεύγεται η αύξηση του χρόνου διαχωρισμού ή και η επιτάχυνση και προώθηση των χημικών αντιδράσεων. Συμπερασματικά, η ανάδευση με υπερήχους δεν ευνοεί πάντα τη μεταφορά μάζας μεταξύ δύο μη αναμίξιμων φάσεων. <sup>[46]</sup>



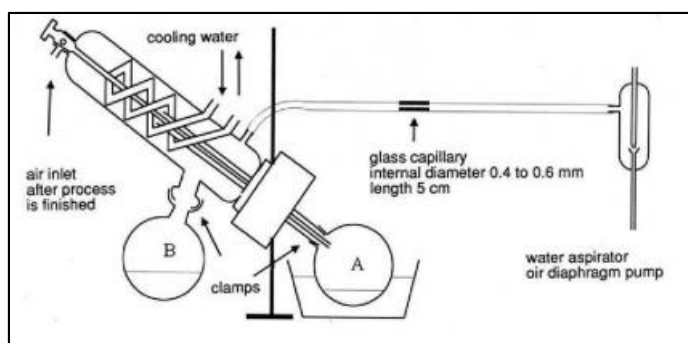
Εικόνα 14 : Διάταξη υπερήχων

### 3.2 Περιστροφική εξάτμιση - Rotary Evaporator

Η απομόνωση οργανικών συστατικών από το νερό συχνά περιλαμβάνει εκχύλιση με μεγάλο όγκο οργανικού διαλύτη, ο οποίος πρέπει να μειωθεί για να επιτευχθεί η επιθυμητή ευαισθησία στη μετέπειτα ανάλυση οργάνων. Ιδανικά, η αναγωγή του διαλύτη πρέπει να πραγματοποιείται χωρίς απώλεια διαλυμένης ουσίας. Προκειμένου να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι, συμπεριλαμβανομένης της περιστροφικής εξάτμισης, της εξάτμισης υπό κενό, της ελεύθερης εξάτμισης και της εξάτμισης σε έναν συμπυκνωτή Kuderna-Danish. Τα χαρακτηριστικά αυτών των μεθόδων διαφέρουν ανάλογα με το χρόνο, τις συνθήκες λειτουργίας, την απόδοση, το κόστος εξοπλισμού και τον χώρο εγκατάστασης. Η περιστροφική εξάτμιση χρησιμοποιείται ευρέως, επειδή είναι σχετικά απλή στη λειτουργία της και οικονομικά αποδοτική.

Η απομάκρυνση του διαλύτη μέσω περιστροφικής εξάτμισης περιλαμβάνει βασικά την απόσταξη υπό κενό του διαλύτη από μια περιστρεφόμενη φιάλη. Η περιστροφική εξάτμιση μπορεί να ελεγχθεί χρησιμοποιώντας προσεκτικές συνθήκες ταχύτητας περιστροφής, θερμοκρασίας και κενού, όπου αυτό κρίνεται απαραίτητο. Συνήθως, χρησιμοποιούνται μόνο ενώσεις χαμηλής πτητικότητας και υψηλής σταθερότητας καθώς η εξάτμιση του διαλύτη από τα τοιχώματα της φιάλης μπορεί να εκθέσει μια μεγάλη περιοχή διαλυμένης ουσίας, η οποία με τη σειρά της θα οδηγηθεί σε εξάτμιση.<sup>[47, 48]</sup>

Κατά τη λειτουργία του οργάνου της απλής περιστροφικής εξάτμισης ελέγχονται οι τάσεις ατμών των συστατικών που αποτελούν το δείγμα προς εξάτμιση. Αυτό το συστατικό, που έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού είναι αυτό το οποίο θα εξατμιστεί, θα αποσταχθεί και θα συλλεχθεί από διαφορετική φιάλη στο τέλος της διεργασίας. Συνήθως, αυτό το συστατικό είναι ο διαλύτης του δείγματος. Προκειμένου να ξεκινήσει η διεργασία της περιστροφικής εξάτμισης ορίζονται οι επιθυμητές συνθήκες λειτουργίας του οργάνου (θερμοκρασία, περιστροφές, λειτουργία υπό κενό). Έπειτα, ανοίγεται η βάνα για την εισροή νερού μέσα στο σωληνάριο της αποστακτικής στήλης, το οποίο βοηθάει στην μετέπειτα συμπύκνωση του αποσταγμένου διαλύτη μέσω της διαφοράς θερμοκρασίας. Στη συνέχεια, εισάγεται το μίγμα προς ανάλυση στην φιάλη Α, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Εφόσον έχουν τεθεί οι συνθήκες λειτουργίας και έχει ξεκινήσει η διαδικασία της εξάτμισης, παρατηρείται ότι η ουσία με το χαμηλότερο σημείο βρασμού (ο διαλύτης συνήθως) εξατμίζεται από τη φιάλη Α, η οποία περιστρέφεται με δεδομένες στροφές βυθισμένη μέσα σε μια λεκάνη γεμάτη νερό, περνάει μέσα από την αποστακτική στήλη ως αέριο και εκεί εξαιτίας της διαφοράς της θερμοκρασίας – εξαιτίας του τρεχούμενου νερού μέσα στους σωλήνες της αποστακτικής στήλης – υγροποιείται ξανά και συλλέγεται στη φιάλη Β. Στο τέλος της διεργασίας, η διαλυμένη ουσία παραλαμβάνεται από την φιάλη Α.



Εικόνα 15 : Διάγραμμα λειτουργίας Rotary Evaporator

Δεδομένου ότι η εξάτμιση διαλύτη χρησιμοποιείται ευρέως για τη συμπύκνωση δειγμάτων οργανικού εκχυλίσματος και η πιθανότητα απώλειας διαλυμένης ουσίας είναι υψηλή, η επικύρωση του σταδίου της εξάτμισης του διαλύτη είναι επιτακτική. Η εμπειρία του αναλυτή είναι η ιδιότητα αυτή που χαρακτηρίζει το κατά πόσο ένα πείραμα είναι πετυχημένο ή όχι, καθώς αυτός είναι εκείνος που θα αποφασίσει το πότε έχει ολοκληρωθεί ουσιαστικά η διαδικασία χωρίς σημαντικές απώλειες διαλυμένης ουσίας ούτε με περίσσεια ποσότητα διαλύτη. Τα δεδομένα ανάκτησης υποδεικνύουν, ότι αυτό είναι το κρίσιμο βήμα όσον αφορά τις απώλειες αναλυτών για τις περισσότερες αναλύσεις. <sup>[47,48]</sup>

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιστροφικής εξάτμισης προκειμένου να διαχωριστεί το μείγμα χλωροφορμίου-TFA. Χαμηλότερη τάση ατμών είχε το χλωροφόρμιο και για αυτό το λόγο το χλωροφόρμιο ήταν εκείνο που εξατμιζόταν και συλλεγόταν στο τέλος από τη φιάλη B, ενώ το TFA παρέμενε στη φιάλη A. Οι συνθήκες λειτουργίας που επιλέχθηκαν ήταν η απλή περιστροφική εξάτμιση σε περιβαλλοντική πίεση, οι 100 στροφές και η μέγιστη θερμοκρασία νερού λεκάνης ήταν οι 64 °C.



Εικόνα 16 : Διάταξη Rotary Evaporator που χρησιμοποιήθηκε



Η ολοκλήρωση αυτής της διεργασίας αποδείχτηκε χρονοβόρα, καθώς διαρκούσε περίπου πέντε ώρες. Ποικίλες βιβλιογραφικές πηγές αναφέρουν, ότι σε παρόμοια διαλύματα με βασικό διαλύτη το χλωροφόρμιο, τα οποία οδηγήθηκαν και έτυχαν επεξεργασίας με την απλή μέθοδο της περιστροφικής εξάτμισης, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του χρόνου εξάτμισης του χλωροφορμίου, όταν εκείνο είχε υποβληθεί σε προεπεξεργασία με αλκοόλη. Παρόλο που στο τέλος αυτών των ερευνών μετρήθηκαν υπολειμματικές συγκεντρώσεις των αλκοολών που χρησιμοποιήθηκαν, το χλωροφόρμιο είχε απομακρυνθεί πλήρως από το μείγμα ανάλυσης. Αυτό το γεγονός εξηγείται θεωρητικά ως εξής: όταν οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ χλωροφορμίου και μεθανόλης διασπάστηκαν μέσω της επεξεργασίας του μείγματος με υπερήχους, το σχετικά πτητικό υπολειμματικό χλωροφόρμιο εξατμίστηκε εύκολα, ενώ η εξάτμιση της υπολειμματικής μεθανόλης ήταν περιορισμένη.<sup>[48]</sup>

Παρόλο που το χλωροφόρμιο, με αυτή τη μέθοδο, εξατμιζόταν μέσω της περιστροφικής εξάτμισης μέσα σε 20 λεπτά, δεν εφαρμόστηκε στην περίπτωση της παρούσας έρευνας, διότι οι αλκοόλες είναι αναμίξιμες με το νερό και ο επιθυμητός διαχωρισμός δεν θα ήταν πετυχημένος. Τέλος, η περίπτωση της εξάτμισης του TFA ή του νερού από ένα υδατικό διάλυμα TFA μέσω της διαδικασίας της περιστροφικής εξάτμισης υπό κενό θεωρήθηκε ασύμφορη, καθώς υπό συνθήκες κενού το νερό και το TFA είχαν αρκετά συγγενείς τάσεις ατμών με αυτή του νερού να υπερβαίνει κατά ελάχιστο αυτή του TFA. Συνεπώς, αυτή η διαδικασία απαιτούσε περισσότερη προσοχή στην εφαρμογή των συνθηκών λειτουργίας και αυξημένη ώρα αναμονής για την ολοκληρωμένη εξάτμιση του νερού.



### 3.3 Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE)

Η εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction - SPE) είναι μια μέθοδος εκχύλισης, η οποία χρησιμοποιεί μια στερεή φάση και μια υγρή φάση, για να απομονώσει μία ή έναν τύπο αναλυόμενης ουσίας από ένα διάλυμα. Συνήθως χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό ενός δείγματος πριν από τη χρήση χρωματογραφικής ή άλλης αναλυτικής μεθόδου για τον ποσοτικό προσδιορισμό της ποσότητας της αναλυόμενης ουσίας στο δείγμα. Η SPE αναπτύχθηκε ως εναλλακτική πρακτική της εκχύλισης υγρού-υγρού (LLE) τη δεκαετία του 1970 και τώρα είναι μία από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους προετοιμασίας δειγμάτων για την παγίδευση αναλυτών και τον διαχωρισμό τους από τη μήτρα του δείγματος.

Η μέθοδος της εκχύλισης στερεάς φάσης βασίζεται στη διέλευση ενός υγρού δείγματος μέσω ενός ροφητή. Οι αναλύτες που ενδιαφέρουν τον ερευνητή ή οι παρεμβολές (στην περίπτωση καθαρισμού ενός δείγματος) διατηρούνται στο ροφητικό μέσο χάρη διάφορων μηχανισμών αλληλεπίδρασης και στη συνέχεια συλλέγονται μέσω της διαδικασίας της έκλουσης. Η γενική διαδικασία είναι η τοποθέτηση ενός διαλύματος στη φάση SPE, η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών που περιέχονται και στη συνέχεια η συλλογή των επιθυμητών αναλυόμενων ουσιών μέσω έκπλυσης με άλλο διαλύτη σε ένα σωλήνα συλλογής.

Η συλλογή της αναλυόμενης ουσίας από το σύστημα SPE μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της παροχής ενός πιο επιθυμητού περιβάλλοντος στην αναλυόμενη ουσία παρά της στερεάς φάσης, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στην έκλουσή της με έναν υγρό διαλύτη, στον οποίο έχει αρκετά μεγάλη διαλυτότητα. Η εκρόφιση ενώσεων με προτιμώμενο υγρό ή άλλες προηγμένες τεχνικές, όπως το ρεύμα υπερκρίσιμου αερίου, μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διέλευσης των αναλυτών στην υγρή φάση και εξόδου από το σύστημα SPE. Πριν από το στάδιο έκλουσης, εφαρμόζεται η διαδικασία της έκπλυσης προκειμένου να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες ενώσεις που διατηρήθηκαν μαζί με τις αναλυόμενες ουσίες στη στερεά φάση. Στη διαδικασία της έκλουσης της αναλυόμενης ουσίας, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μια συμπύκνωσή της, εφόσον ο όγκος του διαλύματος έκλουσης ελέγχεται από τον αναλυτή και μπορεί να είναι μικρότερος από τον αρχικό όγκο του δείγματος. Αυτή η ιδιότητα της εκχύλισης στερεάς φάσης βοηθάει τους αναλυτές να προσδιορίσουν ακόμα και ίχνη ποσότητας συστατικών σε διαλύματα.

Η εκχύλιση στερεάς φάσης είναι μια χρήσιμη τεχνική για εφαρμογές απομόνωσης, διαχωρισμού και εύρεση συγκέντρωσης ιχνών. Οι διαδικασίες εκχύλισης στερεάς φάσης χρησιμοποιούνται όχι μόνο για την εκχύλιση ίχνη οργανικών ενώσεων από περιβαλλοντικά δείγματα αλλά και για την αφαίρεση των παρεμβαλλόμενων συστατικών των σύνθετων μητρών, προκειμένου να ληφθεί ένα

καθαρότερο εκχύλισμα, το οποίο να περιέχει τις αναλυόμενες ουσίες. Για αυτό το λόγο η SPE συνδυάζεται συχνά με χρωματογραφικές αναλύσεις, καθώς έχει τη δυνατότητα να καθαρίσει το ενδιαφερόμενο δείγμα από τυχόν παρεμβαλλόμενες ενώσεις και έτσι να ληφθούν καλύτερα αποτελέσματα. Οι εκχυλίσεις στερεάς φάσης χρησιμοποιούν τον ίδιο τύπο στατικών φάσεων που χρησιμοποιείται στις στήλες υγρής χρωματογραφίας. Θεωρούνται επίσης, μέθοδοι αυξημένης εξειδίκευσης, εφόσον μπορούν να δεσμεύσουν μόνο συγκεκριμένες ενώσεις, εάν σχεδιαστούν με τέτοιο τρόπο.

Για μια επιτυχημένη SPE εκχύλιση, σημαντικό ρόλο έχει η επιλογή του κατάλληλου ροφητικού. Προκειμένου να γίνει η κατάλληλη επιλογή, πρέπει ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης μεταξύ του προσροφητικού και του αναλύτη να γίνει πλήρως κατανοητός. Αυτή η κατανόηση συνεπάγεται τη γνώση των υδρόφοβων, πολικών και ιονογόνων ιδιοτήτων τόσο της διαλυμένης ουσίας, όσο και του ροφητικού. Η εξαγωγή των αναλυτών από τα δείγματα πολλές φορές πραγματοποιείται μέσω διαφορετικών μηχανισμών αλληλεπιδράσεων, όπως οι δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις Van der Waals, ο δεσμός υδρογόνου, το δίπολο-δίπολο και οι αλληλεπιδράσεις κατιόντων-ανιόντων. Η ποικιλία των μηχανισμών των αλληλεπιδράσεων και τα διάφορα είδη ροφητών που υπάρχουν καθιστούν την SPE μια τεχνική που προσφέρει ποικιλότητες εκχυλίσεις.

Υπάρχουν τέσσερις γενικές θεωρητικές αλληλεπιδράσεις:

– Η αντίστροφη φάση περιλαμβάνει πολική ή μέτρια πολική μήτρα δείγματος (κινητή φάση) και μια μη πολική στατική φάση. Η αναλυόμενη ουσία είναι τυπικά μεσαία έως μη πολική. Η κατακράτηση οργανικών αναλυτών από πολικά διαλύματα (π.χ. νερό) σε αυτά τα υλικά SPE συμβαίνει λόγω των ελκτικών δυνάμεων (δυνάμεις Van der Waals ή δυνάμεις διασποράς) μεταξύ των δεσμών άνθρακα-υδρογόνου στην αναλυόμενη ουσία και των λειτουργικών ομάδων στην ροφητική επιφάνεια. Για την έκλυση μιας προσροφημένης ένωσης από μια στήλη SPE αντίστροφης φάσης χρησιμοποιείται μη πολικός διαλύτης. Ως αντίστροφη φάση χρησιμοποιούνται τα εξής ροφητικά υλικά μέσα με άνθρακα, πολυμερή και υλικά πυριτίου.

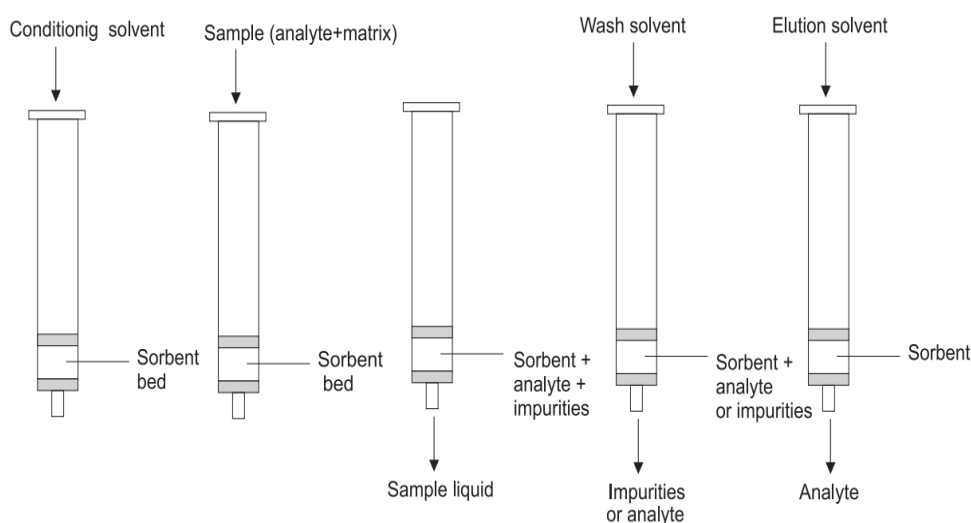
– Η κανονική φάση περιλαμβάνει μια πολική αναλυόμενη ουσία, μια μεσαία έως μη πολική μήτρα (π.χ. ακετόνη, χλωριωμένους διαλύτες και εξάνιο) και μια πολική στατική φάση. Κατακράτηση μιας αναλυόμενης ουσίας υπό κανονικές συνθήκες φάσης οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών λειτουργικών ομάδων της αναλυόμενης ουσίας και των πολικών ομάδων στην επιφάνεια του ροφητή. Βασίζεται δηλαδή στους δεσμούς υδρογόνου και στις δυνάμεις διπόλου-διπόλου. Μια ένωση που προσροφάται από αυτούς τους μηχανισμούς εκλύεται με τη διέλευση ενός διαλύτη που είναι πιο πολικός από τη μήτρα του δείγματος και

διαταράσσει τον μηχανισμό δέσμευσης. Σαν ροφητικά υλικά, στην SPE κανονικής φάσης, χρησιμοποιούνται μέσα πυριτίου ή τροποποιημένα silica gel.

– Η SPE ανταλλαγής ιόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ενώσεις που βρίσκονται ιονισμένες σε διάλυμα. Ο πρωταρχικός μηχανισμός συγκράτησης της ένωσης βασίζεται κυρίως στην ηλεκτροστατική έλξη της φορτισμένης λειτουργικής ομάδας στην ένωση προς τη φορτισμένη ομάδα που είναι συνδεδεμένη με την επιφάνεια του πυριτίου. Οι ανιονικές και οι κατιονικές ενώσεις μπορούν να απομονωθούν σε αμινομάδες ή σε οξέα, αντίστοιχα, στην επιφάνεια του πυριτίου.

– Και τέλος, στην SPE μεικτού τρόπου λειτουργίας, στην οποία χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικές λειτουργικές ομάδες στον ίδιο ροφητή.

Το μέγεθος των σωματιδίων των ροφητών SPE κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 10-60 μm και η μορφή τους μπορεί να είναι σύριγγα, φυσίγγια, δίσκοι ή πιπέτες. Το πιο κοινό ροφητικό υλικό, λόγω της καταλληλότητάς του για τροποποίηση και σταθερότητα, είναι το πυρίτιο. Όπως προαναφέρθηκε, η επιλογή των ροφητικών υλικών γίνεται σύμφωνα με τη μήτρα που έχει το διάλυμά μας, τους αναλύτες και τις παρεμβατικές ουσίες. Ωστόσο, εξίσου σημαντική, όσον αφορά την κατακράτηση ή την έκλυση της ουσίας από την SPE, είναι η έννοια του pH. Το γεγονός, ότι οι στήλες SPE είναι μιας χρήσης επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε pH για τη βελτιστοποίηση της κατακράτησης ή της έκλυσης των αναλυτών. <sup>[49-51]</sup>



Εικόνα 17 : Στάδια SPE διαδικασίας

Για τα πειράματα που διεξήχθησαν στο εργαστήριο LIMT, όσον αφορά τη διαδικασία της εκχύλισης στερεής φάσης ως προκατεργασία δείγματος χρησιμοποιήθηκαν στήλες SPE της εταιρείας Macherey Nagel με πληρωτικό υλικό το πολυμερές πολυπροπυλένιο. Το διάλυμα που εισέρχονταν στη στήλη ήταν ένα υδατικό διάλυμα TFA και στο τέλος, το στάδιο της έκλουσης για την συλλογή του TFA γινόταν με εκλούσεις μεθανόλης. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της εκχύλισης SPE αντιστρόφου φάσης.



Εικόνα 18 : SPE στήλες και αντλία κενού

### SPE συνδεδεμένο με HPLC

Συχνά η εκχύλιση SPE θεωρείται προκατεργασία δειγμάτων για την υγρή χρωματογραφία καθώς με αυτή τη μέθοδο έχουμε πιο καθαρά αποτελέσματα κορφών χρωματογραφίας και χάρη στη δυνατότητα συμπύκνωσης του αρχικού διαλύματος μπορούν να προσδιοριστούν πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Γενικά, ο συνδυασμός SPE - LC χρησιμοποιείται συχνά, καθώς δεν είναι απαραίτητο να αφαιρεθεί όλο το υπολειμματικό νερό από φυσίγγια ή δίσκους και οι διαλύτες έκλουσης (π.χ. μεθανόλη) είναι συμβατοί με τη μέθοδο τελικού διαχωρισμού. Οι πιο σημαντικές λειτουργικές παράμετροι είναι η στατική φάση και το υγρό έκλουσης, τα οποία παρέχουν πρόσθετη επιλεκτικότητα επιτρέποντας δισδιάστατους διαχωρισμούς.<sup>[50]</sup>

### Θεωρητική Σύγκριση SPE- LLE

Η εκχύλιση στερεάς φάσης επινοήθηκε ως εναλλακτική λύση της εκχύλισης υγρού-υγρού (LLE). Η βασική αρχή τους είναι παρόμοια καθώς περιλαμβάνει έναν καταμερισμό διαλυμένων ουσιών μεταξύ δύο φάσεων. Ωστόσο, αντί για δύο αναμίξιμες υγρές φάσεις, όπως στην LLE, η SPE περιλαμβάνει τον διαχωρισμό μεταξύ ενός υγρού (μήτρα δείγματος ή διαλύτης με αναλυόμενες ουσίες) και μιας στερεής (ροφητική) φάσης. Η SPE είναι μια μέθοδος προετοιμασίας δειγμάτων που εφαρμόζεται ευρέως λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων της σε σύγκριση με άλλες παραδοσιακές μεθόδους.

Η SPE μπορεί να εφαρμοστεί στα δείγματα σε συνδυασμό με άλλες αναλυτικές μεθόδους και τεχνικές προετοιμασίας δειγμάτων προαιρετικά. Η απομόνωση συστατικών, ο προσδιορισμός μικρών συγκεντρώσεων και ο καθαρισμός διαλυμάτων από ανεπιθύμητες ουσίες είναι οι κύριες εφαρμογές αυτής της μεθόδου. Επίσης, η τεχνική SPE είναι αρκετά ευέλικτη, καθώς εφαρμόζεται σε δομές που αντιπροσωπεύουν μια περίπλοκη μήτρα και μπορούν να διαμορφωθούν σε διαφορετικά φυσικά στάδια, όπως στερεά, παχύρρευστα ή υγρά.

Με την εφαρμογή της SPE εκχύλισης αποφεύγονται αρκετά προβλήματα που εμφανίζονταν κατά την εφαρμογή της LLE. Ορισμένα από αυτά είναι η χρήση μεγάλης ποσότητας οργανικού διαλύτη, ο αυξημένος χρόνος εκχύλισης και το υψηλό κόστος. Μερικά από τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου SPE είναι το υψηλό επίπεδο ανάκτησης της ενδιαφερόμενης ουσίας, τα εκχυλίσματα υψηλής καθαρότητας, η ικανότητα ταυτόχρονης εξαγωγής αναλυτών μεγάλης πολικότητας, η μείωση του χρόνου ανάλυσης μέσω της μείωσης των βημάτων της διαδικασίας, ο εύκολος αυτοματισμός και ασφαλώς η προσαρμοστικότητα και συμβατότητα της μεθόδου με χρωματογραφικές αναλύσεις.<sup>[49-51]</sup>

Ο κύριος παράγοντας πρόωθησης που προκαλεί βελτιώσεις στις μεθόδους SPE μπορεί να είναι η υπερβολική ζήτηση για υψηλή ποικιλομορφία και η γενική τάση για αξιοποίηση πιο αξιόπιστων, ευαίσθητων και γρήγορων αναλυτικών μεθόδων. Οι πρόοδοι στη χημεία των ροφητών, ειδικά όσον αφορά την επιλεκτικότητα και την ικανότητα προσρόφησής τους, οι απλοποιημένες διαδικασίες και η περισσότερη αυτοματοποίηση είναι μερικές από τις πιθανές μελλοντικές τάσεις σε αυτόν τον τομέα εξέλιξης της SPE.<sup>[49, 50]</sup>

### 3.4 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συνδεδεμένη με φασματογράφο μάζας (HPLC-MS)

Η υγρή χρωματογραφία είναι μια χημική αναλυτική τεχνική διαχωρισμού ουσιών από το μείγμα τους. Ο διαχωρισμός είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης μιας στατικής και μιας κινητής φάσης. Το δείγμα εισάγεται στη κορυφή της στήλης με μια σύριγγα από μια ειδικά διαμορφωμένη εσοχή και με τη βοήθεια της κινητής φάσης τα συστατικά του μετακινούνται με τη μορφή ζωνών. Οι ουσίες προς ανάλυση κατανέμονται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης, με αποτέλεσμα να μετακινούνται με διαφορετικές ταχύτητες κατά μήκος της στήλης και τελικά να εκχυλίζονται το ένα μετά το άλλο. Η υγρή χρωματογραφία είναι μια μέθοδος διαχωρισμού με ευρύ φάσμα εφαρμογών, καθώς με την κατάλληλη χρήση υλικού πληρώσεως της στήλης και του διαλύτη έκλουσης μπορεί να διαχωρίσει πλήθος ουσιών.



Εικόνα 19 : HPLC-MS Varian 500-MS

Υπάρχουν διάφοροι τύποι υγρής χρωματογραφίας. Μερικοί από αυτούς είναι η χρωματογραφία προσρόφησης, κατανομής στήλης, μοριακού αποκλεισμού, ιοντοανταλλαγής, ζεύγους ιόντων και η χρωματογραφία συγγενείας.

Χρωματογραφία προσρόφησης ονομάζεται ο διαχωρισμός των διαφόρων ουσιών που βασίζεται στο διαφορετικό βαθμό προσρόφησης στη στατική φάση. Κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού ουσιών κατ' αυτόν τον τρόπο, λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής φύσης. Η τεχνική αυτή βρίσκει εφαρμογή στο διαχωρισμό ουσιών, οι οποίες έχουν παρόμοια δομή αλλά διαφορετική μεταξύ τους πολικότητα. Ανάλογα με τη σχέση πολικότητας μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης έχουμε δύο είδη χρωματογραφίας προσρόφησης, τη χρωματογραφία κανονικής και αντίστροφης φάσης.

Στη χρωματογραφία κανονικής φάσης, η στατική φάση (συνήθως  $\text{SiO}_2$  ή  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) είναι πολικότερη από την κινητή, η οποία αποτελείται από μη πολικούς



διαλύτες όπως εξάνιο ή χλωροφόρμιο. Στη χρωματογραφία αντιστρόφου φάσεως, η στατική φάση, η οποία είναι λιγότερο πολική της κινητής, αποτελείται από οξείδιο πυριτίου συζευγμένο με διάφορες ομάδες, όπως αλκύλια, διόλες, αμινομάδες κ.ά., ενώ η κινητή φάση αποτελείται από μείγματα οργανικών διαλυτών (μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, κ.ά.) με υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα και νερό. Στη χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής, ο διαχωρισμός οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αναλυόμενων ιόντων και των φορτισμένων ομάδων της στατικής φάσης και οι κυριότερες παράμετροι που καθορίζουν τη συγκράτηση στη χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής είναι το αντίθετο ιόν της δραστικής ομάδας της στατικής φάσης, η ιονική ισχύς, το pH, ο τροποποιητής της κινητής φάσης και η θερμοκρασία.

Ένα σύστημα HPLC συνήθως περιλαμβάνει τις φιάλες αποθήκευσης διαλυτών, δύο αντλίες σταθερής ροής και πίεσης, τη μονάδα εισαγωγής του δείγματος-βαλβίδα εισαγωγής, τη χρωματογραφική στήλη και είναι συνδεδεμένο με έναν ανιχνευτή και ένα καταγραφικό. Στη παρούσα περίπτωση ο ανιχνευτής του συστήματος αντιστοιχεί στον φασματογράφο μάζας (MS/MS).

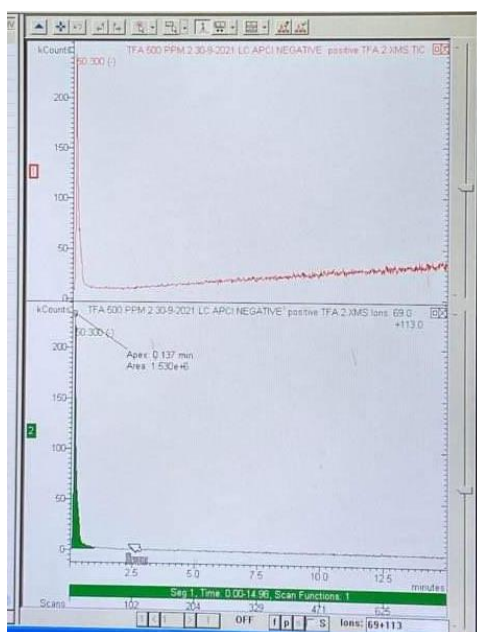
Η διαδικασία του διαχωρισμού ξεκινάει με την εισαγωγή του δείγματος μέσω της βαλβίδας εισαγωγής στη μονάδα εισαγωγής του δείγματος. Ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος γίνεται μέσα στην αναλυτική στήλη κατά την προώθηση της κινητής φάσης διαμέσου της στήλης με τη βοήθεια της αντλίας. Η μέθοδος της υγρής χρωματογραφίας είναι αναλυτική και τα αποτελέσματά της ποιοτικά. Επειδή όμως τις περισσότερες φορές αυτό δεν καλύπτει τις ανάγκες των πειραμάτων, ο χρωματογράφος συνδέεται με έναν φασματογράφο μάζας, έτσι ώστε να ποσοτικοποιήσει τα συστατικά που εκλύονται από τη στήλη και να ληφθούν ποσοτικά αποτελέσματα.



Εικόνα 20 : Σύριγγες εισαγωγής δείγματος στη βαλβίδα εισαγωγής του HPLC



Ο φασματογράφος μάζας ανιχνεύει ιόντα και μοριακά βάρη ουσιών και δίνει τα αντίστοιχα σήματα στον καταγραφέα. Με αυτόν τον τρόπο, γνωρίζοντας τα μοριακά βάρη των ουσιών που εκλούστηκαν, στον χρόνο που αυτά εκλούστηκαν, μπορεί να πραγματοποιηθεί η ποσοτική ταυτοποίησή τους. Η υγρή χρωματογραφία συνήθως συνδέεται με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας, καθώς αυτός ο συνδυασμός επιτρέπει στους αναλυτές να ανιχνεύσουν ακόμα και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις συστατικών των δειγμάτων.



Εικόνα 21 : Αποτελέσματα μετρήσεων HPLC-MS

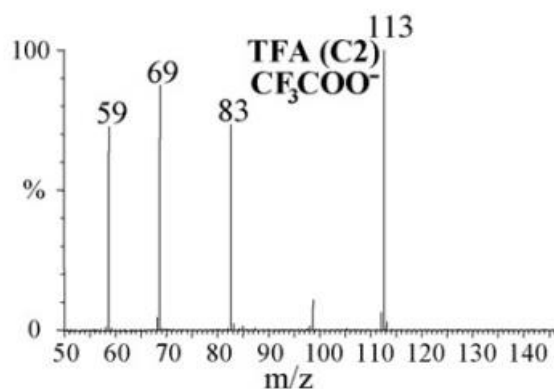
Υστερα από βιβλιογραφική έρευνα παρατηρήθηκε, ότι η ανίχνευση ιχνοεπιπέδων PFAs έχει επιτευχθεί με τη σύζευξη της εκχύλισης στερεάς φάσης (ή της προκατεργασίας με υπερήχους) με την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης και της φασματομετρίας μάζας. Παλαιότερες μελέτες ωστόσο, έχουν μετρήσει το TFA σε δείγματα νερού με τεχνικές αέριας χρωματογραφίας (GC) μετά από χημική παραγωγοποίηση. Επειδή όμως, η παραγωγοποίηση εισάγει πρόσθετα, χρονοβόρα αναλυτικά βήματα στην ανάλυση του TFA, προτιμάται για τον προσδιορισμό του TFA η μέθοδος του HPLC-MS/MS, η οποία δεν απαιτεί παραγωγοποίηση και ενισχύει την απόδοση και την ευρωστία της ανάλυσης. Επιπλέον, η διαδοχική φασματομετρία μάζας (MS/MS) ανιχνεύει τις μεταπτώσεις ιόντων προδρόμου και προϊόντος και είναι χρήσιμη για την επιβεβαίωση της ταυτότητας των ενώσεων-στόχων.

Σύμφωνα με τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί η τυπική συνθήκη βαθμίδωσης ήταν 10% μεθανόλη αυξημένη σε 100% μεθανόλη σε 10 λεπτά. Ο ρυθμός ροής κινητής φάσης ήταν 300 L/min. Το MS/MS λειτουργούσε σε λειτουργία

παρακολούθησης πολλαπλών αντιδράσεων (MRM), ενώ οι παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν για τη μετάδοση των ιόντων  $[M-K]^-$  ή  $[M-H]^-$ . Οι στήλες ανταλλαγής ιόντων έχουν ανώτερες ιδιότητες συγκράτησης για πιο υδρόφιλες ουσίες, καθώς τα πιο αδύναμα οξέα εκλούνται πρώτα.

Η παρούσα αναλυτική μέθοδος αποδείχτηκε ικανή να μετρήσει τα PFA, μακράς και βραχείας αλυσίδας, σε συγκεντρώσεις κάτω από  $ng\ L^{-1}$ . Οι υπερφθοριωμένες ενώσεις θεωρήθηκαν ως θετικά ταυτοποιημένες στα δείγματα, εφόσον είχαν ταυτόσημους χρόνους κατακράτησης, παρόμοια αναλογία ιόντων, ίδιο πραγματικό ψευδομοριακό ιόν ( $[M-H]^-$ ) και ταυτόσημα χαρακτηριστικά ιόντα προϊόντος.<sup>[52-56]</sup>

Η παρούσα πειραματική ανάλυση βασίστηκε στις παραπάνω αναφορές ερευνών. Η μέθοδος που φορτώθηκε στο HPLC ήταν μέθοδος αρνητικού ιοντισμού με διαλύτες τη μεθανόλη και το ακετονιτρίλιο. Η συνθήκη βαθμίδωσης ήταν 10% μεθανόλη αυξημένη σε 100% και 100% ακετονιτρίλιου σε 0% μέσα σε 5 λεπτά. Ο ρυθμός ροής κινητής φάσης ήταν 500 L/min. Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η στήλη Pursuit 5 C18 S50 x 2.0 (2008) και το όργανο της υγρής χρωματογραφίας ήταν το Varian 500-MS. Τα ψευδομοριακά ιόντα στα οποία εστίαζε η μέθοδος ήταν το 69 + 113, τα οποία αντιστοιχούν στο ιόν του TFA πλην της καρβοξυλομάδας και στο κατιόν του TFA.



Εικόνα 22 : Ιόντα εστίασης στο HPLC-MS

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4.1 Στόχος Διπλωματικής Εργασίας

Ύστερα από βιβλιογραφική ανασκόπηση παρατηρήθηκε, ότι σε διάφορες μελέτες προκειμένου να εφαρμοστούν προηγμένες τεχνικές αποδόμησης (AOPs) (Advanced Oxidation Processes) υγρών τοξικών ατμοσφαιρικών ρύπων χρησιμοποιήθηκαν η τεχνολογία και οι ιδιότητες του πλάσματος με σκοπό τη θεραπεία τους. Αντικείμενο έρευνας και στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ποσοτική μελέτη αποδόμησης ενός τοξικού υγρού ρύπου, του trifluoroacetic acid (TFA), με τη χρήση της τεχνολογίας ατμοσφαιρικού πλάσματος εφαρμοσμένη σε υγρά δείγματα.

Ακολουθώντας αυτές τις μελέτες στο εργαστήριο LIMT, ερευνήθηκε η ανάκτηση του TFA από το φυσικό του διαλύτη – το νερό - και η ποσοτική αποδόμηση του με τη βοήθεια της τεχνολογίας πλάσματος. Τα αποτελέσματα σχετικά με την διάσπαση του ρύπου, κατόπιν της επεξεργασίας πλάσματος στην οποία υποβλήθηκε, συνίσταται να ληφθούν με τη βοήθεια του οργάνου της υγρής χρωματογραφίας, η οποία συνδεδεμένη με έναν φασματογράφο μάζας είναι μια αναλυτική μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού συστατικών υγρών μειγμάτων με μεγάλη ακρίβεια.

Για να εισαχθεί όμως το υγρό TFA στον υγρό χρωματογράφο και στον φασματογράφο μάζας και να φανούν ευκρινώς οι κορυφές του στον υπολογιστή, έτσι ώστε να είναι σωστή η μέτρηση, πρέπει ο διαλύτης του TFA να μην είναι το νερό αλλά η μεθανόλη, καθώς τότε αποδίδονται τα καλύτερα αποτελέσματα μετρήσεων, όπως εξηγείται παρακάτω. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, σύμφωνα με τις έρευνες που έχουν δημοσιευτεί, γίνεται χρήση της μεθόδου εκχύλισης στερεάς φάσης με τη βοήθεια ειδικών στηλών SPE (Solid Phase Extraction).

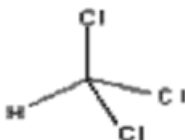
Στο εργαστήριο προτού ακολουθηθούν οι προαναφερόμενες συστάσεις, εξερευνήθηκαν κι άλλοι τρόποι διαχωρισμού της υπό μελέτης ουσίας από το νερό, με το βασικό ενδιαφέρον να στρέφεται στην μέθοδο διαχωρισμού της εκχύλισης υγρής από υγρή φάση (Liquid-Liquid phase Extraction – LLE). Εφόσον πραγματοποιήθηκαν αρκετά πειράματα αλλάζοντας διαφορετικές παραμέτρους στην LLE και συγκεντρώθηκε ένα σεβαστό ποσοστό αποτελεσμάτων, ακολουθήθηκε η ενδεδειγμένη μέθοδος ανάκτησης και διαχωρισμού του TFA από το νερό με τη χρήση των στηλών SPE.

Στο τέλος κάθε διαχωρισμού, τα ποσοτικά αποτελέσματα ανάκτησης του TFA υπολογίζονταν και συλλέγονταν με τη βοήθεια της μεθόδου της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography - HPLC) συνδεδεμένη με το όργανο φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry – MS), όπως προαναφέρθηκε, και συγκρίνονταν με την αρχική καμπύλη αναφοράς που είχε κατασκευαστεί.

## 4.2 Αντιδραστήρια και όργανα

### Χλωροφόρμιο

Το χλωροφόρμιο, με μοριακό τύπο  $\text{CHCl}_3$ , είναι ένα καθαρό, διάφανο, πτητικό υγρό με αιθερική οσμή. Η μοριακή του μάζα ισούται με 119.4 g/mol και ο στερεοχημικός του τύπος παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 23 : Στερεοχημικός τύπος χλωροφορμίου

Ορισμένες φυσικές ιδιότητες του αναφέρονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 1 : Φυσικές και χημικές ιδιότητες χλωροφορμίου

Property	Value <sup>a</sup>
Boiling point (°C) at 101.3 kPa	61.3
Vapour pressure (kPa) at 20 °C	21.3
Water solubility (g/litre) at 25 °C	7.2–9.3
Density (g/cm <sup>3</sup> ) at 25 °C	1.48
Henry's law constant (Pa·m <sup>3</sup> /mol) at 20 °C	304
Log $K_{ow}$	1.97
Log $K_{oc}$	1.44–2.79

<sup>a</sup> Data listed in source document (Environment Canada & Health Canada, 2001).

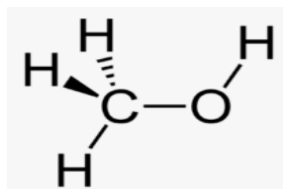
Το χλωροφόρμιο είναι ένας κοινός διαλύτης στα εργαστήρια, επειδή είναι ένα σχετικά αδρανές, αναμίξιμο με τα περισσότερα οργανικά υγρά, μη εύφλεκτο και πτητικό υγρό. Στην καθημερινότητά μας το συναντάμε στα καθαριστικά που περιέχουν χλωρίνη. Εξατμίζεται εύκολα από τα στερεά και την επιφάνεια του νερού και υφίσταται διάσπαση στον αέρα. Ορισμένα από τα παράγωγά του είναι το διχλωρομεθάνιο, το μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα και το υδροχλώριο.

Το καθαρό χλωροφόρμιο προκαλεί ευαισθησία στα μάτια και κατά την εισπνοή του προκαλείται λιποθυμία. Δεν βιοσυσσωρεύεται σε μεγάλες ποσότητες στους υδρόβιους οργανισμούς και στην ατμόσφαιρα συνήθως συναντάται σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες των 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ενώ στο πόσιμο νερό έρευνες αποδεικνύουν, ότι εντοπίζεται σε συγκεντρώσεις 10-90  $\mu\text{g}/\text{l}$ .<sup>[57]</sup>

Το χλωροφόρμιο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας έρευνας είναι το Chloroform Analytical reagent grade, καθαρότητας 99%, πυκνότητας παρασκευασμένο από την εταιρεία Fisher Chemical με μοριακό βάρος 119.38 g/mol.

## Μεθανόλη

Σε συνθήκες περιβάλλοντος, η μεθανόλη, με μοριακό τύπο CH<sub>3</sub>OH, είναι ένα υγρό με σχετικά υψηλή πολικότητα και μέτρια πίεση ατμών. Είναι άχρωμη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οργανικός διαλύτης, καθώς είναι ικανή να διαλύει ουσίες με υψηλή και μέση πολικότητα. Η μοριακή της μάζα ισούται με 32.04 g/mol και ο στερεοχημικός της τύπος παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 24 : Στερεοχημικός τύπος μεθανόλης

Αναμιγνύεται με το νερό, τις αλκοόλες και διάφορους οργανικούς διαλύτες, ενώ η ανάμιξή της με έλαια και λίπη είναι περιορισμένης έκτασης. Περισσότερες φυσικές ιδιότητες της αναφέρονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 2 : Φυσικές ιδιότητες μεθανόλης

Property	Value	Conditions
Molar mass, g/mol	32.042	
Density, kg/m <sup>3</sup>	786.68	298.15 K
T <sub>bp</sub> , K	337.8	ambient
T <sub>mp</sub> , K	175.27	
Viscosity, mPas	0.5513	298 K, liquid
T <sub>crit</sub> , K	513	
p <sub>crit</sub> , MPa	8.1	
ρ <sub>crit</sub> , mol/L	8.51	
V <sub>crit</sub> , cm <sup>3</sup> /mol	116	
ΔH <sub>f</sub> <sup>o</sup> , kJ/mol	-205	273.15 K, 101.3 kPa
C <sub>p</sub> , J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	42.59	273.15 K, 1 bar, gas
	80.9	298.15 K, 101.3 kPa, liquid
Thermal conductivity, mW m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	190.16	298.15 K, liquid
Dielectric constant	32.65	298.15 K
Flash point, K	288.75	DIN 51 755
Ignition temperature, K	743.15	DIN 51 794
Explosion limits, vol%	6.72–36.50	
Explosion group	II B, T1	
Heating value, MJ/kg	22.693	298.15 K
Antoine equation parameters	log(p) = 5.15853–(1569.613/(T–34.846))	353.4–512.63 K
	2 log(p) = 5.20409–(1581.341/(T–33.50))	288.0–356.83 K

Όντας η απλούστερη αλειφατική αλκοόλη, ονομάζεται επίσης και μεθυλική αλκοόλη ή καρβινόλη. Η αντιδραστικότητά της καθορίζεται από τη λειτουργική ομάδα υδροξυλίου και κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων της παρατηρείται η διάσπαση του CO ή του OH. Οι πιο συχνές αντιδράσεις της είναι η αφυδρογόνωση, η καρβονυλίωση, η εστεροποίηση και η αιθεροποίηση και η αντικατάσταση των υδροξυλομάδων.

Η μεθανόλη έχει τη μεγαλύτερη παραγωγή στον κόσμο σε σχέση με τα υπόλοιπα χημικά. Αρχικά, η φυσική πηγή της μεθανόλης ήταν το ξύλο μέσω της καταστροφικής απόσταξης του. Πλέον παράγεται από διάφορες πηγές (όπως το φυσικό αέριο, ο άνθρακας, η βιομάζα, το πετρέλαιο) μέσα από διάφορες διεργασίες.

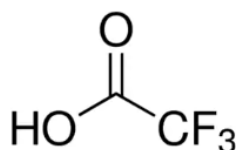
Σταδιακά, η μεθανόλη έγινε πολύ σημαντική στη χημική βιομηχανία, στην οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως πρώτη ύλη, είτε ως διαλύτης για σύνθεση. Επιπλέον, έχει πολλές εφαρμογές στον τομέα των καυσίμων και της ενέργειας.

Η μεθανόλη βιοδιασπάται εύκολα είτε με τη βοήθεια μικροοργανισμών, είτε στα βιολογικά στάδια μονάδων επεξεργασίας λυμάτων. Οι εκπομπές που εμφανίζονται κατά τη βιομηχανική χρήση είναι τόσο μικρές, ώστε μπορούν να αγνοηθούν οι επιβλαβείς επιδράσεις. Όσον αφορά τη παραγωγή της πρέπει να αναφερθεί, ότι δεν σχηματίζονται γενικά υπολείμματα που παρουσιάζουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα και όλα τα υποπροϊόντα της χρησιμοποιούνται όταν είναι δυνατόν. Επομένως, δεν υπάρχει κίνδυνος συσσώρευσής της στην ατμόσφαιρα, το νερό ή το έδαφος.<sup>[58]</sup>

Η μεθανόλη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας έρευνας στο κομμάτι των διεργασιών του πλάσματος είναι η Methanol HPLC grade, καθαρότητας 99.9%, παρασκευασμένο από την εταιρεία Fisher Chemical με μοριακό βάρος 32,04 g/mol.

### Τριφθοροξικό οξύ - TFA

Ο υγρός ατμοσφαιρικός ρύπος Trifluoroacetic Acid (TFA), με μοριακό τύπο  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , είναι το PFA με τη μικρότερη αλυσίδα άνθρακα. Είναι ένα πτητικό αδιάφανο υγρό με πυκνότητα ίση με  $1.480 \text{ kg/m}^3$ .<sup>[25]</sup> Περισσότερα σχετικά με τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά και ιδιότητές του αναφέρθηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια.



Εικόνα 25 : Στερεοχημικός τύπος TFA

Το TFA που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτής της έρευνας είναι καθαρότητας 99%, παρασκευασμένο από την εταιρεία SIGMA-ALDRICH ReagentPlus<sup>®</sup>, με μοριακό βάρος 114,02 g/mol.



Εικόνα 26 : Κύρια αντιδραστήρια έρευνας

### Νερό Απεσταγμένο

Το απεσταγμένο νερό είναι νερό που παράγεται μέσω της διεργασίας της απόσταξης, προκειμένου να απομακρύνει τις περισσότερες ακαθαρσίες του. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει βραστό νερό για την παραγωγή ατμού και κατόπιν ψύξη, για να ληφθεί νερό. Ως εκ τούτου, το απεσταγμένο νερό είναι μια μορφή νερού που είναι απαλλαγμένο από ρύπους, τοξίνες, απόβλητα, βακτήρια και φυσικά μέταλλα, εφόσον αυτά τα συστατικά παραμένουν στον πυθμένα του δοχείου εξαιτίας των διαφορετικών σημείων βρασμού τους από το νερό.

### Απιονισμένο Νερό

Το απιονισμένο νερό είναι μια μορφή νερού που είναι βαθιά απομεταλλωμένη. Κατά την παραγωγή απιονισμένου νερού, χρησιμοποιείται μία μικτή κλίνη ανταλλαγής ιόντων. Αυτή η ιοντοανταλλαγή αποτελείται από θετικά και αρνητικά φορτία. Η ιοντοανταλλακτική ρητίνη περιέχει  $H^+$  ιόντα και  $OH^-$  ιόντα. Αυτά τα ιόντα μπορούν να ανταλλαγούν με κατιόντα και ανιόντα στο νερό. Ωστόσο, η απιοντοποίηση δεν μπορεί να απομακρύνει αφόρτιστα σωματίδια και μόρια από το νερό.



Συνεπώς, η διαφορά μεταξύ αποσταγμένου και απιονισμένου νερού είναι η μέθοδος παραγωγής τους.

### Χλωριούχο Νάτριο - NaCl

Το χλωριούχο νάτριο (NaCl) που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας έρευνας είναι το στερεό κοκκοποιημένο αλάτι εμπορίου παρασκευασμένο από την εταιρεία «Κάλας», με μοριακό βάρος ίσο με 58,44 g/mol και βαθμό καθαρότητας 99.9%.

### Μεθανόλη στο HPLC

Η μεθανόλη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας έρευνας στο κομμάτι των αναλύσεων μέσω του HPLC-MS είναι η Methanol LC-MS Grade, καθαρότητας 99.9%, παρασκευασμένο από την εταιρεία Fisher Chemical με μοριακό βάρος 32,04 g/mol.

### Ακετονιτρίλιο στο HPLC

Το ακετονιτρίλιο είναι ένας υγρός άχρωμος διαλύτης με μοριακό τύπο  $\text{CH}_3\text{CN}$  και μέση πολικότητα, το οποίο χρησιμοποιείται συχνά ως εκλούτης στην υγρή χρωματογραφία, εφόσον έχει υψηλή σταθερότητα, ισχύ έκλουσης και μειωμένο ιξώδες. Χαρακτηρίζεται από μικρή ικανότητα να «δωρίζει» ηλεκτρόνια και δεν δέχεται εύκολα δεσμούς υδρογόνου.

Το ακετονιτρίλιο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας έρευνας είναι το Acetonitrile HPLC Gradient Grade, καθαρότητας 99.9%, παρασκευασμένο από την εταιρεία Fisher Chemical με μοριακό βάρος 41,05 g/mol.

### Υδροξείδιο του Νατρίου – NaOH

Το υδροξείδιο του νατρίου ή αλλιώς καυστικό νάτριο, είναι μια λευκή κρυσταλλική πολύ υγροσκοπική ουσία με μοριακό τύπο NaOH. Είναι μια ισχυρή βάση και χαρακτηρίζεται ως ιοντική ένωση. Η εμπορική του μορφή είναι στερεή και κοκκώδης, ενώ αποθηκεύεται σε δοχεία αεροστεγή, εφόσον απορροφά διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Όταν αντιδράσει με το νερό, καθώς είναι μια διαλυτή ένωση σε αυτό, παράγεται θερμότητα από την εξώθερμη αντίδραση που πραγματοποιείται.

Το καυστικό νάτριο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας έρευνας είναι ένα στερεό καθαρότητας  $\geq 98\%$ , παρασκευασμένο από την εταιρεία Sigma-Aldrich με μοριακό βάρος 39,997 g/mol.

### Όργανα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα εξής όργανα:

- Αναλυτικός ζυγός
- Υπέρسونικοί υπέρηχοι
- Rotary Evaporator
- Αντιδραστήρας πλάσματος
- Αντλία κενού
- HPLC-MS
- Πεχάμετρο

## 4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στόχος αυτής της διπλωματικής εργασίας, όπως προαναφέρθηκε, είναι η αποδόμηση ενός τοξικού υγρού ρύπου, του TFA, κάνοντας χρήση της τεχνολογίας πλάσματος και εφαρμόζοντάς την σε υγρά δείγματα. Αξιοποιώντας τα όργανα και τα υλικά που προσφέρονταν από το εργαστήριο LIMT και τη σχολή των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, προγραμματίστηκε η ροή της έρευνας και οι μέθοδοι που θα ακολουθηθούν, έτσι ώστε να επιτευχθούν επιθυμητά αποτελέσματα.

### 4.3.1 Διαδικασία καμπύλης βαθμονόμησης

Προκειμένου να υπάρχουν μετρήσιμα αποτελέσματα και να μπορούμε να προσδιορίσουμε το ποσοστό αποδόμησης του ρύπου από το πλάσμα μετά το πέρας της διεργασίας, έπρεπε να κατασκευαστεί μια καμπύλη βαθμονόμησης. Οι ποσοτικές μετρήσεις των πειραμάτων που διεξήχθησαν λαμβάνονταν μέσω του οργάνου της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης συνδεδεμένου με το φασματογράφο μάζας (HPLC-MS/MS).

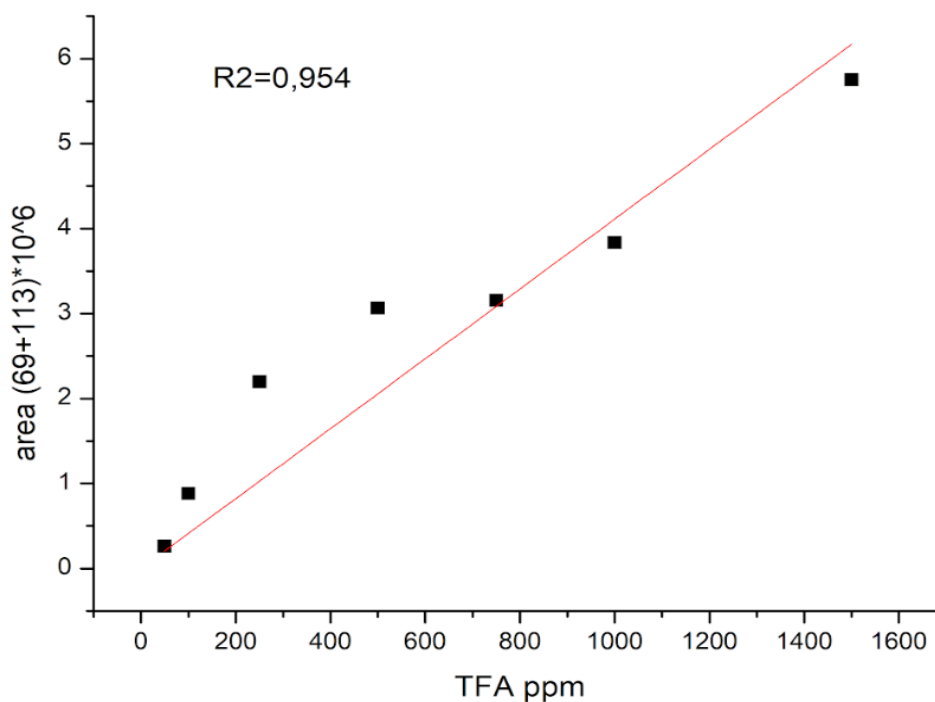
Αρχικά, για να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της υγρής χρωματογραφίας για το TFA, έπρεπε να επιλεγεί η κατάλληλη χρωματογραφική στήλη. Από τις διαθέσιμες επιλογές, χρησιμοποιήθηκε η στήλη Pursuit 5 C18 S50 x 2.0 (2008), η οποία είναι μια πολική στήλη και μπορεί να διαχωρίσει χημικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από μέχρι και 18 άτομα άνθρακα στην ίδια αλυσίδα.

Υστερα από βιβλιογραφική έρευνα των ιδιοτήτων του TFA και δοκιμές με διάφορους διαλύτες, παρατηρήθηκε, ότι πιο εύκολα μετρήσιμα και αποδεκτά αποτελέσματα, πιο ευκρινείς κορυφές και πιο σύντομη μέθοδος ήταν η εφαρμογή του αρνητικού ιοντισμού στο HPLC για το TFA, με διαλύτες έκλουσης της μεθόδου το ακετονιτρίλιο και τη μεθανόλη με συνθήκη βαθμίδωσης μεθανόλης 100% μέχρι 10% και ακετονιτρίλιου να ξεκινάει με 0% έως 100%, ενώ ο ρύπος εισαγόταν στο όργανο διαλυμένος σε μεθανόλη. Ο χρόνος έκλουσης της ουσίας από την στήλη ήταν περίπου ένα λεπτό, ενώ η μέθοδος φορτώνονταν για πέντε λεπτά. Τα φορτία που ανιχνεύονταν μετά την ανάλυση του ρύπου, για να γίνει η βελτιστοποίηση της μέτρησης, ήταν τα 69 και 113, τα οποία αντιστοιχούν στο ιόν του TFA μείον την καρβοξυλομάδα και στο κατιόν του TFA αντίστοιχα.

Για τη δημιουργία μιας σωστής καμπύλης βαθμονόμησης, δημιουργήθηκαν 7 διαλύματα TFA-MeOH διαφορετικών συγκεντρώσεων, ξεκινώντας από τα 50 ppm μέχρι τα 1500ppm. Αυτό το εύρος συγκεντρώσεων επιλέχθηκε για τρεις σημαντικούς λόγους. Πρώτος στόχος ήταν η πλησιέστερη αναπαράσταση των συγκεντρώσεων TFA που εντοπίζονται στο περιβάλλον. Δεύτερος στόχος ήταν η προσοχή της στήλης – μη «μπουκώσει» εξαιτίας μεγαλύτερης εισαγόμενης

συγκέντρωσης της ουσίας. Τρίτος και τελευταίος λόγος που έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην απόφαση των ορίων συγκέντρωσης, ήταν ο έλεγχος των ορίων ανίχνευσης του TFA από την στήλη, έτσι ώστε στην περίπτωση μέγιστης αποδόμησης και μη αποδεχτού αποτελέσματος, οι ερευνητές να μπορούν να σχολιάσουν σωστά το πείραμά τους και την αποδόμηση του ρύπου (LOD και LOQ).

Όντας μηχανικοί ερευνητές και αποφεύγοντας τις υπερβολές, επιλέξαμε η καμπύλη βαθμονόμησης να πραγματοποιηθεί με 7 διαφορετικά σημεία (διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων) έτσι ώστε το ποσοστό σφάλματος δημιουργίας της να μειωθεί σε σχέση με μικρότερο αριθμό σημείων και ταυτόχρονα να μην γίνει κατάχρηση των αντιδραστηρίων πραγματοποιώντας μεγαλύτερο αριθμό μετρήσεων. Τα σημεία επιλογής ήταν αυτά των 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, 500ppm, 750ppm, 1000ppm και 1500ppm. Η καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάστηκε με την εισαγωγή των σημείων-διαστάσεων στο υπολογιστικό πρόγραμμα OriginPro 8 και η εξίσωσή της εξήχθη με τη χρήση της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Η χαρακτηριστική εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης πρέπει να περνάει από την αρχή των αξόνων (0,0), να είναι linear – δηλαδή της μορφής  $ax + b$  και η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων να δίνει  $R > 90\%$ . Στη συνέχεια παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης που δημιουργήθηκε από τις μετρήσεις.



Εικόνα 27 : Καμπύλη βαθμονόμησης TFA

Η ευθεία της καμπύλης βαθμονόμησης που κατασκευάστηκε χαρακτηρίζεται από την εξίσωση:

$$y = 0,0041 * x + 0$$

#### 4.3.2 Παρασκευή διαλυμάτων

Κατά την παρασκευή διαλυμάτων TFA – MeOH αξιοποιήθηκαν γνώσεις αναλυτικής χημείας. Αρχικά, τα σκεύη και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: μια ογκομετρική φιάλη για κάθε διάλυμα (τα ml της οποίας καθορίζονται από τις μετέπειτα αραιώσεις που έγιναν), έναν ογκομετρικό κύλινδρο, έναν υδροβολέα και έναν αναλυτικό ζυγό ευαισθησίας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.

Για λόγους ευκολίας, παρασκευάστηκε πρώτα η μεγαλύτερη συγκέντρωση (1500 ppm) και οι υπόλοιπες κατασκευάστηκαν μέσω της διαδικασίας της αραιώσης, σύμφωνα με το νόμο της αραιώσης:  $C_1 * V_1 = C_2 * V_2$ , όπου  $C_x$  οι συγκεντρώσεις της ουσίας και  $V_x$  οι όγκοι παρασκευής.

Για μία ογκομετρική φιάλη των 50 ml χρειάζονται 75,0 mg = 0,0750 g TFA, έτσι ώστε να σχηματιστεί διάλυμα 1500 ppm TFA – MeOH. Ζυγίστηκαν 0,0723 g = 72,3 mg TFA τα οποία ισούνται με 1446 ppm. Οι υπολογισμοί της συγκέντρωσης γίνονται ως εξής:

$$\frac{72,3 \text{ mg}}{50 \text{ ml}} = 1,446 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} = 1446 * 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{ml}} = 1446 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} = 1446 \text{ ppm}$$

Αυτά τα g TFA ζυγίστηκαν στον αναλυτικό ζυγό μέσα στην ογκομετρική φιάλη των 50 ml και είχε δοθεί ιδιαίτερη προσοχή κατά και στη διάρκεια της μέτρησης, καθώς το TFA είναι αρκετά πτητικό και η απώλειά του λόγω εξάτμισης θα δημιουργούσε σφάλμα στη μέτρηση. Για αυτό το λόγο, αμέσως μετά τη μέτρηση του αναλυτικού ζυγού, η ογκομετρική φιάλη πωματίζοταν αμέσως. Στη συνέχεια, μεταφερόταν στον απαγωγό του εργαστηρίου και συμπληρωνόταν μέχρι ένα σημείο με MeOH με τη βοήθεια του υδροβολέα, πωματίζοταν ξανά και ανακινούταν – έτσι ώστε να αναμιχθεί καλά το διάλυμα. Μετά το πέρας ενός περιπού λεπτού σε ησυχία, το διάλυμα συμπληρωνόταν μέχρι τη χαραγή με MeOH.

Προκειμένου να παρασκευαστούν και τα υπόλοιπα διαλύματα, αξιοποιήθηκε ο νόμος της αραιώσης. Για την παρασκευή 50 ml των 750 ppm ελήφθησαν 25 ml από το διάλυμα των 1500 ppm και τοποθετήθηκαν σε μια ογκομετρική φιάλη των 50 ml στην οποία και αραιώθηκαν, όπως πριν, μέχρι τη χαραγή με MeOH.

Για χάρη ευκολίας θα αναφερθεί ο πρώτος υπολογισμός που έγινε, με σκοπό να βρεθούν τα αρχικά ml των 1500 ppm που πρέπει να ληφθούν και στη συνέχεια

θα ακολουθήσει μια σύντομη αναφορά στις ποσότητες από τις οποίες κατασκευάστηκαν και όλα τα υπόλοιπα διαλύματα. Ο υπολογισμός για τη λήψη 25 ml των 1500 ppm έγινε ως εξής:

Για την παρασκευή 50 ml 750 ppm ισχύει:

$$1500 \text{ ppm} * x \text{ ml} = 750 \text{ ppm} * 50 \text{ ml}$$

$$x \text{ ml} = \frac{750 \text{ ppm} * 50 \text{ ml}}{1500 \text{ ppm}} = 25 \text{ ml}$$

Για την παρασκευή 25 ml 1000 ppm ελήφθησαν 17,5 ml από το διάλυμα των 1500 ppm και αραιώθηκαν με MeOH σε μια ογκομετρική φιάλη των 25 ml. Είναι εφικτό να ληφθούν 17,5 ml διαλύματος, εφόσον η μέτρηση πραγματοποιείται με έναν ογκομετρικό κύλινδρο αντίστοιχης διαβάθμισης.

Για την παρασκευή 25 ml 500 ppm ελήφθησαν 12,5 ml από το διάλυμα των 1000 ppm και αραιώθηκαν με MeOH σε μια ογκομετρική φιάλη των 25 ml.

Για την παρασκευή 25 ml 250 ppm ελήφθησαν 12,5 ml από το διάλυμα των 500 ppm και αραιώθηκαν με MeOH σε μια ογκομετρική φιάλη των 25 ml.

Για την παρασκευή 25 ml 100 ppm ελήφθησαν 2,5 ml από το διάλυμα των 1000 ppm και αραιώθηκαν με MeOH σε μια ογκομετρική φιάλη των 25 ml.

Για την παρασκευή 25 ml 50 ppm ελήφθησαν 12,5 ml από το διάλυμα των 100 ppm και αραιώθηκαν με MeOH σε μια ογκομετρική φιάλη των 25 ml.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την παρασκευή διαλυμάτων TFA με απιονισμένο νερό, τα οποία είναι αυτά που θα εισαχθούν στη διεργασία αποδόμησης του ρύπου με την τεχνολογία πλάσματος οξυγόνου εφόσον έχουν χρησιμοποιηθεί νωρίτερα στη μελέτη ανάκτησης του ρύπου από το νερό.

Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν, πωματίστηκαν, σφραγίστηκαν με παραφίλμ και τοποθετήθηκαν σε ψυγείο. Παρατηρήθηκε, ότι με τη μείωση της θερμοκρασίας, ο όγκος των διαλυμάτων TFA με απιονισμένο νερό μειωνόταν, ενώ όταν το διάλυμα επανερχόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποκτούσε ξανά τον αρχικό του όγκο.

### 4.3.3 Ανάκτηση TFA από το νερό μέσω LLE

Το TFA συναντάται στο περιβάλλον σε υδατικά διαλύματα. Για να προσεγγιστεί όσο το δυνατόν περισσότερο η πραγματικότητα, το TFA πρέπει να εισαχθεί στο πλάσμα διαλυμένο σε νερό. Ωστόσο, στη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται, όταν εισάγεται διάλυμα TFA με μεθανόλη. Για το λόγο αυτό η διαδικασία διαχωρισμού του TFA από το νερό κρίνεται απαραίτητη. Αυτό το αποτέλεσμα επιτυγχάνεται μέσω των στηλών SPE. Παρόλα αυτά, για ερευνητικούς λόγους αλλά και λόγους οικονομίας, επιχειρήθηκαν εναλλακτικοί τρόποι ανάκτησης βασισμένοι στη διαδικασία εκχύλισης υγρού-υγρού.

#### 4.3.3.1 Επιλογή διαλύτη

Στην εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE) ο στόχος είναι η μεταφορά του διαλυμένου ρύπου από το νερό στον άλλο διαλύτη, ο οποίος θα είναι διαλύτης επιλογής με ιδιότητες που ευνοούν τις επερχόμενες διεργασίες. Σε αυτή την περίπτωση είναι επιθυμητό ο διαλύτης επιλογής να είναι αναμίξιμος με το TFA και άμικτος με το νερό, να προτιμάται από το TFA σε σχέση με το νερό (να χαρακτηρίζεται δηλαδή από μεγαλύτερο ποσοστό διαλυτότητας στο TFA σε σχέση με την διαλυτότητα του ρύπου στο νερό), να έχει σημείο βρασμού χαμηλότερο από αυτό του ρύπου ( $T_{b,TFA} = 72,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) και να είναι οικονομικός και διαθέσιμος στις εργαστηριακές μονάδες. Σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα αναμιξιμότητας διαλυτών και τις ιδιότητες του TFA, που αναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι διαλύτες που έχουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά είναι το χλωροφόρμιο και ο οξικός αιθυλεστέρας. Εξαιτίας της άμεσης διαθεσιμότητας και της οικονομικότερης τιμής του χλωροφορμίου έναντι του οξικού αιθυλεστέρα, η διαδικασία του LLE πραγματοποιήθηκε ανάμεσα στο αρχικό υδατικό διάλυμα TFA και στο χλωροφόρμιο.



**Solvent Miscibility Table**

Legend:  
 = immiscible  
 = miscible

**Εικόνα 28 : Πίνακας αναμιξιμότητας διαλυτών**

### 4.3.3.2 Ανάδευση με υπερήχους

Προκειμένου να επιτευχθεί η καλή ανάμιξη του διαλύματος TFA –  $\text{CHCl}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  και να μεταφερθεί το TFA από το νερό στο χλωροφόρμιο, χρησιμοποιήθηκαν οι υπερσωνικοί υπέρηχοι. Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν και εισήχθησαν στους υπερήχους, σε μια τρίλαιμη σφαιρική φιάλη βυθισμένη σε ένα μπολ γεμάτο πάγο (για ρύξη της θερμοκρασίας), υποβλήθηκαν σε αυτούς για 10 λεπτά στο 80% της έντασης. Η θερμοκρασία του διαλύματος κατά τη διάρκεια λειτουργίας των υπερήχων σημειώνονταν και δεν ξεπερνούσε τους  $20^\circ\text{C}$ . Έπειτα, μεταφέρθηκαν σε μια διαχωριστική χοάνη και ύστερα από ολιγόλεπτη αναμονή, οι δυο φάσεις διαχωρίστηκαν εφόσον δημιουργήθηκε ανάμεσά τους η διαχωριστική διεπιφάνεια. Ανοίγοντας τη στρόφιγγα αφαιρέθηκε η από κάτω φάση της διαχωριστικής χοάνης η οποία ήταν το μείγμα του  $\text{CHCl}_3$  με το TFA. Στη συνέχεια, το περισσευούμενο νερό εισάγονταν ξανά στους υπερήχους στις ίδιες συνθήκες με νέα ποσότητα χλωροφορμίου με σκοπό την ανάκτηση επιπλέον TFA, καθώς η επιλογή του διαλύτη δεν ήταν άριστη λόγω των συνθηκών εκλεκτικότητας και διαλυτότητας του TFA (διαλυτότητα TFA στο  $\text{CHCl}_3 = 60\%$ ). Στη συνέχεια, επαναλήφθηκε η διαδικασία του διαχωρισμού. Συνολικά, η διαδικασία αυτή έγινε τρεις φορές για κάθε διάλυμα.

Εφόσον έχουν συλλεχθεί όλες οι κάτω φάσεις  $\text{CHCl}_3$  – TFA σε μια κοινή ογκομετρική φιάλη, τοποθετούνται στο Rotary Evaporator με σκοπό να εξατμιστεί το χλωροφόρμιο από το διάλυμα και να συλλεχθεί με μεθανόλη το περισσευούμενο TFA. Η διαδικασία της εξάτμισης διήρκεσε 4-5 ώρες και οι συνθήκες στις οποίες

λειτουργούσε το όργανο ήταν περίπου 100 στροφές με τη θερμοκρασία του υδατόλουτρου να φτάνει αυστηρά μέχρι τους 64<sup>0</sup>C (θερμοκρασία εξάτμισης TFA : 72,4 <sup>0</sup>C).

Στόχος ήταν η μελέτη των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων TFA και η ανάκτησή τους από το νερό, έτσι ώστε να μη διακινδυνεύσουν οι στήλες SPE να «μπουκώσουν» εισάγοντας υψηλές συγκεντρώσεις. Για το λόγο αυτό η διαδικασία της ανάκτησης του TFA από το νερό άρχισε να εφαρμόζεται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, όπως αυτή των 750 ppm.

#### **4.3.3.3 Μηχανική ανάδευση**

Κατά τη μηχανική ανάδευση, η ανάμιξη των TFA-CHCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O πραγματοποιήθηκε μέσα στη διαχωριστική χοάνη. Σε μια στερεωμένη διαχωριστική χοάνη εισήχθη το διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O, που παρασκευάστηκε και στη συνέχεια προστέθηκε μια συγκεκριμένη ποσότητα χλωροφορμίου. Έχοντας κλειστή τη στρόφιγγα και όντας πωματισμένη, η φιάλη αφαιρούνταν από τη διάταξη στερέωσής της και ανακινούνταν πάνω κάτω με γρήγορο ρυθμό από τον ερευνητή. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, η φιάλη αναποδογυριζόταν και άνοιγε η στρόφιγγα, έτσι ώστε να εξισορροπηθεί η πίεση εντός και εκτός του διαλύματος. Η διαδικασία ανακίνησης συνεχίζονταν έως ότου να μην παρατηρείται έντονη διαφορά πίεσης με το άνοιγμα της στρόφιγγας. Έπειτα, η φιάλη στερεωνόταν ξανά στη διάταξη, αφαιρούνταν το πώμα της και παρέμενε σε ηρεμία για λίγα λεπτά, μέχρι να δημιουργηθεί ευκρινώς η ενδιάμεση διεπιφάνεια των δύο φάσεων. Στη συνέχεια, όπως και με την ανάδευση υπερήχων, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία διαχωρισμού. Για το κάθε διάλυμα, η διαδικασία της μηχανικής ανάδευσης και ανακίνησης επαναλήφθηκε τρεις φορές συνολικά. Οι κάτω φάσεις που περιείχαν CHCl<sub>3</sub> – TFA συλλέγονταν σε μια ογκομετρική φιάλη και έπειτα οδηγούνταν στο Rotary Evaporator, όπου και ακολουθούσαν την ίδια διεργασία, με τα διαλύματα ανάδευσης με υπερήχους, στις ίδιες συνθήκες.

#### **4.3.3.4 Πρώτα πειράματα ανάκτησης TFA από το νερό**

Από ερευνητικό ενδιαφέρον και για συγκριτικούς σκοπούς, το πρώτο διάλυμα που παρασκευάστηκε με σκοπό την ανάκτηση του περιεχόμενου TFA χρησιμοποιήθηκε και στις δύο μεθόδους ανάμιξης. Παρασκευάστηκε ένα διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O των 710 ppm, εφόσον μετρήθηκαν 0,0355 g = 35,5 mg TFA και αραιώθηκαν σε μια ογκομετρική φιάλη των 50 ml.

Γνωρίζοντας ότι η αναλογία διαλύματος - χλωροφορμίου ενδέχεται να επηρεάσει τη διαδικασία της εκχύλισης, αποφασίστηκε τα πρώτα πειράματα να πραγματοποιηθούν σε αναλογία 1:2. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 15 ml

διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O και 30 ml CHCl<sub>3</sub> για το πείραμα με την ανάδευση με υπερήχους (**Πείραμα 1<sup>ο</sup>**) και άλλα τόσα για το πείραμα της έντονης μηχανικής ανάδευσης (**Πείραμα 2<sup>ο</sup>**). Τα ml του διαλύματος εισάγονταν είτε στη τρίλιμη σφαιρική φιάλη, είτε στη διαχωριστική χοάνη, ανάλογα με τη μέθοδο ανάμιξης που επιλεγόταν κάθε φορά και προστίθεντο 10 ml CHCl<sub>3</sub>. Το νέο διάλυμα αναδεύονταν με τον τρόπο της κάθε μεθόδου και μετά διαχωριζόταν στη χοάνη. Στη συνέχεια, στο υπολειπόμενο διάλυμα νερού με υπολείμματα TFA, όπως θεωρείτο, προστίθεντο για ακόμα μια φορά 10 ml CHCl<sub>3</sub> και αναδεύονταν αντίστοιχα πριν τον δεύτερο διαχωρισμό. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε ακόμα μια φορά (συνολικά 3 επαναλήψεις) πριν μεταφερθούν οι συλλεγμένες κάτω φάσεις της κάθε διαδικασίας ξεχωριστά στο επόμενο βήμα του Rotary Evaporator, στον οποίο και παρέμειναν 3,5 h αυτές των υπερήχων και 4,5 h αυτές της έντονης μηχανικής ανάδευσης. Η διαδικασία της περιστροφικής εξάτμισης σταματούσε όποτε ο ερευνητής έκρινε ότι είχε πραγματοποιηθεί εξ ολοκλήρου η εξάτμιση του χλωροφορμίου. Τέλος, τα TFA τα οποία παρέμειναν στην περιστρεφόμενη σφαιρική φιάλη του Rotary συλλέγονταν με μεθανόλη. Τα ml TFA από την ανάδευση με υπερήχους συλλέχθηκαν με 50 ml MeOH δημιουργώντας ένα διάλυμα 53ml και αυτά της έντονης μηχανικής ανάδευσης συλλέχθηκαν με 25 ml MeOH δημιουργώντας ένα διάλυμα 27 ml.

Μετά το τέλος του Rotary Evaporator τα διαλύματα MeOH-TFA μεταφέρονταν στο όργανο HPLC-MS/MS για την ποσοτική τους ανάλυση. Λαμβάνοντας κάθε φορά τα αποτελέσματα των μετρήσεων από την υγρή χρωματογραφία, διάφορες πειραματικές συνθήκες τροποποιούνταν προκειμένου να βελτιωθεί το αποτέλεσμα ανάκτησης που λαμβάνονταν.

Μετά τα πρώτα δύο πειράματα, επιχειρήθηκε η αύξηση της αναλογίας διαλύματος – χλωροφορμίου σε 1:50 στην μέθοδο ανάδευσης με υπερήχους λαμβάνοντας 2 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O 710 ppm και 100 ml διαλύματος CHCl<sub>3</sub>. Σε αυτή την περίπτωση, πραγματοποιήθηκαν 5 επαναλήψεις στις οποίες κάθε φορά προστίθεντο 20 ml CHCl<sub>3</sub> στα 2 ml διαλύματος στη σφαιρική φιάλη, τοποθετούνταν στους υπερήχους για 15 λεπτά σε 80% ένταση και έπειτα διαχωρίζονταν στη χοάνη. Στο τέλος συλλέχθηκαν 100 ml CHCl<sub>3</sub>-TFA τα οποία μεταφέρθηκαν για περίπου 5h στο Rotary Evaporator. Μετά τη συλλογή του εναπομείναντος TFA στη σφαιρική φιάλη του Rotary με 25 ml MeOH δημιουργώντας ένα διάλυμα 27 ml, το τελικό διάλυμα TFA – MeOH εισήχθη στο HPLC-MS/MS με σκοπό την ποσοτική του μέτρηση (**Πείραμα 3<sup>ο</sup>**).

Παράλληλα, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της αύξησης της αναλογίας και στη μηχανική ανάδευση, διεξήχθη ένα πείραμα μηχανικής ανάδευσης με αναλογία διαλύματος – χλωροφορμίου 1:25 λαμβάνοντας 2 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O 710 ppm και 49,5 ml διαλύματος CHCl<sub>3</sub>. Σε αυτή την

περίπτωση, πραγματοποιήθηκαν 33 επαναλήψεις στις οποίες κάθε φορά προστίθεντο 1,5 ml  $\text{CHCl}_3$  στα 2 ml διαλύματος στη διαχωριστική χοάνη και ανακινούνταν έντονα. Μετά τη διαδικασία διαχωρισμού, συλλέχθηκαν περίπου 50 ml  $\text{CHCl}_3$ -TFA τα οποία μεταφέρθηκαν για 3,5 h στο Rotary Evaporator. Μετά τη συλλογή του εναπομείναντος TFA στη σφαιρική φιάλη του Rotary με 25 ml MeOH δημιουργώντας ένα διάλυμα 26 ml, το τελικό διάλυμα TFA – MeOH εισήχθη στο HPLC-MS/MS με σκοπό την ποσοτική του μέτρηση (**Πείραμα 4<sup>ο</sup>**).

Αρχικός στόχος αυτού του πειράματος (**Πείραμα 4<sup>ο</sup>**) ήταν να πραγματοποιηθεί το πείραμα αναλογίας 1:50. Ωστόσο μετά τις 33 μηχανικές αναδεύσεις δεν παρατηρήθηκε οπτικά καμία διαφορά κατά την ανακίνηση. Για παράδειγμα, μετά την ανακίνηση η υδατική φάση δεν παρουσιάζονταν πιο θολή σχετικά με τη φάση του χλωροφορμίου.

Τελευταίο πείραμα που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας αυτούς τους τρόπους ανάκτησης του TFA από το νερό, είναι η ήπια μηχανική ανάδευση 2 ml διαλύματος TFA- $\text{H}_2\text{O}$  710 ppm με 1 ml διαλύματος  $\text{CHCl}_3$  20 φορές (**Πείραμα 5<sup>ο</sup>**). Η αναλογία διαλύματος – χλωροφορμίου σε αυτή την περίπτωση είναι 1:10. Μετά τις 20 ήπιες μηχανικές αναδεύσεις με τις παραπάνω αναλογίες, οι κάτω φάσεις από κάθε ανάδευση που περιείχαν διάλυμα  $\text{CHCl}_3$ -TFA συλλέχθηκαν σε μια ογκομετρική φιάλη των 50 ml και μεταφέρθηκαν στο Rotary Evaporator. Στις ίδιες συνθήκες παρέμειναν εκεί για 5 h και το υπολειπόμενο TFA συλλέχθηκε με 25 ml MeOH δημιουργώντας ένα διάλυμα 26 ml. Το τελικό διάλυμα TFA – MeOH μεταφέρθηκε στο όργανο HPLC-MS/MS για την ποσοτική του ανάλυση.

#### 4.3.4 Ανάκτηση TFA από το νερό μέσω SPE

Μη παρατηρώντας ουσιαστική βελτίωση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων εφαρμόζοντας τις αλλαγών των συνθηκών, αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν οι στήλες SPE. Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τύπου CHROMABOND® HR-P polypropylene columns, 6 ml, 500 mg, REF 730111, της εταιρείας Macherey Nagel. Η διαδικασία που υποδεικνύονταν ήταν η εξής:

- Αρχικά, έπρεπε να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος που θα εισαχθεί στην στήλη με τιμή ίση με  $\text{pH}=9$  με τη βοήθεια ενός πολύ βασικού διαλύματος  $\text{NaOH}$  10 mol/L = 10 M, η παρασκευή του οποίου θα αναλυθεί στη συνέχεια, και του πεχάμετρου που παρεχόταν από το εργαστήριο.
- Έπειτα, έπρεπε να ρυθμιστεί η στήλη διαβρέχοντας το πληρωτικό υλικό που περιέχει, με ένα διάλυμα το οποίο αποτελούνταν από 2 ml μεθανόλης, 2 ml ακετονιτριλίου και 2 ml υδατικού διαλύματος  $\text{NaOH}$  συγκέντρωσης  $10^{-5}$  mol/L =  $10^{-5}$  M. Στα πειράματα που ακολουθούν στη θέση των 2 ml ακετονιτριλίου προστίθενται άλλα 2 ml μεθανόλης εξαιτίας των χαμηλών

εργαστηριακών αποθεμάτων του ακετονιτριλίου και της ελάχιστης επίδρασης αυτής της αντικατάστασης.

\*Η παρασκευή του υδατικού διαλύματος  $\text{NaOH } 10^{-5} \text{ mol/L}$  θα αναλυθεί παρακάτω.

- Στη συνέχεια, έπρεπε να εισαχθούν 6 ml από το δείγμα του διαλύματος προς ανάλυση, τα οποία θα διαπερνούσαν τη στήλη με ήπια ροή.
- Επόμενο βήμα σε αυτή τη διαδικασία ήταν το ξέπλυμα της στήλης με 2 ml απεσταγμένου νερού, έτσι ώστε να παρασυρθούν και να απομακρυνθούν τα ανεπιθύμητα ιόντα που κατακρατήθηκαν στο πληρωτικό υλικό της στήλης, και μετά να τοποθετηθεί η στήλη για 5 λεπτά σε συνθήκες κενού στην αντλία κενού που παρεχόταν από το εργαστήριο LIMT.
- Τέλος, το δείγμα συλλέχθηκε από τη στήλη, εφόσον αυτή είχε εκλουστεί τρεις φορές από ένα διάλυμα το οποίο αποτελείται από 1 ml διαλύματος μεθανόλης – ακετονιτριλίου αναλογίας 1:1.

\*Και σε αυτό το βήμα, το 1 ml ακετονιτρίλιο αντικαταστάθηκε από 1 ml μεθανόλης.

Προτού οι στήλες SPE χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση του TFA μετά την κατεργασία του από το πλάσμα, πραγματοποιήθηκαν μερικά τυφλά πειράματα, έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί το ποσοστό ανάκτησης του ρύπου από το νερό. Το πρώτο τυφλό πείραμα που πραγματοποιήθηκε ήταν συγκέντρωσης περίπου 750 ppm (**Πείραμα 6<sup>ο</sup>**).



Εικόνα 29 : Διαβρεγμένο και στεγνό πληρωτικό υλικό στήλης SPE

Ζυγίστηκαν 0,0371 g = 37,1 mg TFA τα οποία αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι τα 50 ml σε μια ογκομετρική φιάλη. Η τελική συγκέντρωση του διαλύματος ήταν τα 742 ppm. Στη φιάλη εισήχθησαν 0,0433 g NaCl έτσι ώστε το διάλυμα να αποκτήσει μια αγωγιμότητα περίπου ίση με 2000  $\mu\text{S/cm}$ , ιδιότητα, η οποία ευνοεί την αποδόμηση μέσω της τεχνολογίας ατμοσφαιρικού πλάσματος. Έπειτα, το

διάλυμα ρυθμίστηκε στο  $\text{pH}=9$  με τη βοήθεια του πεχάμετρου και του διαλύματος  $\text{NaOH}$  10 M. Εφόσον το διάλυμα είναι έτοιμο, ακολουθήθηκε η διαδικασία εκχύλισης SPE που αναφέρθηκε παραπάνω κάνοντας χρήση των στηλών SPE.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για ένα διάλυμα TFA συγκέντρωσης περίπου 250 ppm (**Πείραμα 7'**). Η μόνη διαφορά ήταν ότι για να παρασκευαστεί το διάλυμα TFA- $\text{H}_2\text{O}$ , σύμφωνα με το νόμο της αραιώσης λήφθηκαν 15 ml διαλύματος TFA- $\text{H}_2\text{O}$  συγκέντρωσης 742 ppm και αραιώθηκαν μέχρι τα 45 ml, έτσι ώστε να δημιουργήσουν διάλυμα TFA- $\text{H}_2\text{O}$  συγκέντρωσης 247 ppm. Αναγωγικά, προκειμένου να επιτευχθεί και σε αυτό το διάλυμα η επιθυμητή αγωγιμότητα των 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , προστέθηκαν 0,03897 g  $\text{NaCl}$ .

Τα διαλύματα έκλουσης που παραλήφθηκαν και από τα δυο προαναφερθέντα πειράματα, οδηγήθηκαν στο HPLC-MS/MS με σκοπό την ποσοτικοποίηση της ανάκτησης του ρύπου TFA από το νερό μέσω των στηλών SPE στα τυφλά πειράματα.



Εικόνα 30 : Διαδικασία SPE



#### 4.3.4.1 Παρασκευή διαλυμάτων NaOH 10 M και 10<sup>-5</sup> M

Στο εργαστήριο που διεξήχθη αυτή η διπλωματική εργασία υπήρχε διαθέσιμο το αντιδραστήριο NaOH σε στερεά μορφή με μοριακό βάρος 39,99 g/mol. Για την παρασκευή υδατικού διαλύματος NaOH 10 M χρειάστηκαν:

$$10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 39,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 399,9 \frac{\text{g}}{\text{L}}.$$

Με τη μέθοδο των τριών υπολογίζεται, ότι για την παρασκευή 50 ml διαλύματος NaOH 10 M χρειάζεται να διαλυθούν σε απεσταγμένο νερό 19,995 g NaOH. Συνεπώς, εφόσον μετρήθηκαν στον αναλυτικό ζυγό 19,995 g NaOH σε ένα τρυβλίο πετρί, μεταφέρθηκαν σε ένα ποτήρι ζέσεως στο οποίο προστίθετο σταδιακά ποσότητα απεσταγμένου νερού και το διάλυμα ανακατευόταν με μια γυάλινη ράβδο. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιούνταν αργά, καθώς ήταν εξώθερμη και ο όγκος του διαλύματος αυξάνονταν κατά τη διάρκειά της. Εφόσον διαλύθηκε όλο το στερεό NaOH, το διάλυμα μεταφέρθηκε σε μια ογκομετρική φιάλη των 50 ml στην οποία και παρέμεινε σε συνθήκες ηρεμίας για λίγα λεπτά. Προϋποθέτοντας ότι μετά το πέρας αυτών των λεπτών δεν παρατηρούνταν καμία αλλαγή του όγκου του διαλύματος και η θερμοκρασία του έφτασε ξανά τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, αυτό συμπληρώθηκε με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

Για την παρασκευή του διαλύματος NaOH 10<sup>-5</sup> M, αξιοποιήθηκε ο νόμος της αραιώσης. Για λόγους ευκολίας και οικονομίας αντιδραστηρίων, παρασκευάστηκε πρώτα το διάλυμα NaOH 10<sup>-2</sup> M. Σύμφωνα με τον νόμο της αραιώσης, παραλήφθηκαν 0,1 ml διαλύματος NaOH 10 M τα οποία τοποθετήθηκαν σε μία ογκομετρική φιάλη των 100 ml, και αραιώθηκαν μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό. Κατά αυτόν τον τρόπο παρασκευάστηκαν 100 ml διαλύματος NaOH 10<sup>-2</sup> M. Προκειμένου να παρασκευάσουμε το επιθυμητό διάλυμα NaOH 10<sup>-5</sup> M, υπολογίστηκε με τον νόμο της αραιώσης ότι χρειάζεται να παραληφθούν 0,1 ml διαλύματος NaOH 10<sup>-2</sup> M, τα οποία τοποθετήθηκαν σε μια ογκομετρική φιάλη των 100 ml και στη συνέχεια αραιώθηκαν μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό. Κατά αυτόν τον τρόπο παρασκευάστηκαν 100 ml διαλύματος NaOH 10<sup>-5</sup> M.

Τα διαλύματα NaOH 10 M και 10<sup>-5</sup> M χρησιμοποιήθηκαν για τη ρύθμιση του pH των υδατικών διαλυμάτων TFA που θα εισαγόταν στο πλάσμα και στις στήλες SPE για την ανάκτηση του ρύπου, και για την αρχική ρύθμιση των στηλών SPE, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.



#### 4.3.4.2 Έλεγχος πολλαπλότητας χρήσεων των στηλών SPE

Για ερευνητικούς σκοπούς, ελέγχθηκε η πολλαπλότητα χρήσεων των στηλών SPE. Στο **Πείραμα 7** που διεξήχθη είχε χρησιμοποιηθεί μια στήλη SPE προκειμένου να αναγνωρισθεί το ποσοστό ανάκτησης του ρύπου TFA μέσω αυτής της διαδικασίας. Προκειμένου να αποδειχθεί η πολλαπλότητα χρήσεων και το εάν οι στήλες φθίνουν κατά τη χρήση τους, πραγματοποιήθηκε ένα νέο πείραμα (**Πείραμα 8<sup>ο</sup>**), κατά το οποίο ποσότητα του διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O συγκέντρωσης 247 ppm, που είχε παρασκευαστεί για το **Πείραμα 7**, περάστηκε για δύο φορές από την ίδια στήλη SPE ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Αρχικά, το διάλυμα ήταν ρυθμισμένο στο pH=9 και επειδή χρησιμοποιήθηκε καινούρια στήλη SPE, στην αρχή ρυθμίστηκε το πληρωτικό υλικό της περνώντας από αυτό, το διάλυμα που προβλεπόταν. Στο πρώτο πέρασμα του διαλύματος από την καινούρια στήλη, ακολουθήθηκε επακριβώς η διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω σχετικά με τη χρήση των στηλών. Τη δεύτερη φορά απλά επαναλήφθηκαν τα βήματα της εισαγωγής του δείγματος στη στήλη, την έκπλυση τυχόν ιόντων με νερό, την εισαγωγή της στήλης επί πέντε λεπτά στην αντλία κενού και την έκπλυση του διαλύματος με 3 ml MeOH. Στο τέλος, το εκλούμενο διάλυμα μεταφέρθηκε στο HPLC-MS/MS για την ποσοτική του μέτρηση και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του με αυτά του **Πειράματος 7**.

#### 4.3.4.3 Επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις ίδιου επεξεργασμένου διαλύματος από την ίδια στήλη SPE

Προκειμένου να ερευνηθεί το εάν βελτιώνεται το ποσοστό ανάκτησης του ρύπου από το νερό μέσω των πολλών διαδοχικών περασμάτων του ίδιου διαλύματος από την ίδια στήλη SPE, πραγματοποιήθηκαν 6 συνολικά επαναλαμβανόμενα περάσματα του διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O συγκέντρωσης 247 ppm, που είχε παρασκευαστεί για το **Πείραμα 7**, από την ίδια στήλη SPE του πειράματος 7 (**Πείραμα 9<sup>ο</sup>**). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε δεν διαφέρει πολύ από αυτή του **Πειράματος 7**. Αρχικά, το διάλυμα ήταν ρυθμισμένο στο pH=9. Στο πρώτο πέρασμα του διαλύματος από την καινούρια στήλη, δηλαδή την δεύτερη ουσιαστικά επανάληψη, ακολουθήθηκε επακριβώς η διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω σχετικά με τη χρήση των στηλών. Στις επόμενες 4 επαναλήψεις, το πρώτο βήμα της ρύθμισης της στήλης SPE παραλειπόταν, καθώς το πληρωτικό υλικό της είχε ήδη διαβρεχθεί ξανά από τις ουσίες που χρειαζόταν. Στο τέλος κάθε επανάληψης, το εκλούμενο διάλυμα (TFA-MeOH) συλλεγόταν και μεταφέρονταν στο HPLC-MS/MS για την ποσοτική του μέτρηση. Στη στήλη το διάλυμα που περνούσε πολλές φορές ήταν το αρχικό διάλυμα-δείγμα που διέβρεχε τη στήλη κάθε δεύτερο βήμα της διαδικασίας, όπως αναφέρθηκε στην αρχική της χρήση, δηλαδή το διάλυμα του δείγματος TFA-H<sub>2</sub>O συγκέντρωσης 247 ppm.

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για το διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O συγκέντρωσης 742 ppm με 6 συνολικές διαβροχές (**Πείραμα 10<sup>ο</sup>**). Στο τέλος αυτών των πειραμάτων των επαναλήψεων, μεταφέρθηκαν και μετρήθηκαν στο HPLC-MS/MS συνολικά 12 δείγματα.

#### 4.3.5 Παραλαβή μετρήσεων από το HPLC-MS/MS

Όλα τα δείγματα των διαλυμάτων, τα οποία μετά την επεξεργασία τους μεταφέρονταν στο HPLC-MS/MS για ποσοτικό προσδιορισμό της ανάκτησης του ρύπου TFA από το νερό, ακολουθούσαν την ίδια διαδικασία. Αρχικά, φορτωνόταν στον συνδεδεμένο με το HPLC-MS/MS υπολογιστή η μέθοδος του αρνητικού ιοντισμού που είχε κατασκευαστεί για τις μετρήσεις της παρούσας διπλωματικής. Έπειτα, λαμβάνονταν με μια σύριγγα των 5 ml λίγη ποσότητα από το προς ανάλυση διάλυμα κάθε φορά. Η ποσότητα αυτή έπρεπε να ξεπερνάει το 1 ml. Η σύριγγα με το διάλυμα μεταφέρονταν και εισάγονταν στο HPLC στην βαλβίδα εισόδου. Επιλέγοντας στον υπολογιστή τη λειτουργία “Inject”, ονομάζοντας το πώς θα αποθηκευτεί το αναλυόμενο δείγμα και περιμένοντας το όργανο να ετοιμαστεί για την εισαγωγή του δείγματος προς ανάλυση εμφανίζοντας την ένδειξη “Waiting”, πιεζόταν το κουμπί “Valve” και εισάγονταν το δείγμα στη βαλβίδα εισόδου. Η σύριγγα πατιόταν μια φορά αποβάλλοντας περίπου 0,5 ml διαλύματος από τη σύριγγα, καθάριζε το Iσορ του HPLC από τις προηγούμενες χρήσεις και ξαναγέμιζε για την επιθυμητή μέτρηση. Στη συνέχεια, ξεκινούσε η μέτρηση τη στιγμή που πιεζόταν από τον αναλυτή το κουμπί “LOAD” που αντιστοιχούσε στη φόρτωση του δείγματος στο όργανο. Έπειτα, υπήρχε αναμονή έως ότου να ολοκληρωθεί η έκλυση του εισαγόμενου διαλύματος από το HPLC-MS/MS και να ολοκληρωθεί η μέτρηση. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται τρεις φορές, έτσι ώστε να μειωθεί το σφάλμα του οργάνου εξάγοντας τον μέσο όρο των τριών μετρήσεων.

Επόμενο βήμα του αναλυτή ήταν η επεξεργασία της κάθε μέτρησης, διαδικασία η οποία εξαρτάται μόνο από την εμπειρία του. Ανοίγοντας τα δεδομένα της μέτρησης στον συνδεδεμένο υπολογιστή και εστιάζοντας στα επιθυμητά ιόντα (69+113 όπως έχει ήδη αναφερθεί) εμφανίζονται κάποιες γραφικές παραστάσεις, οι οποίες αντιστοιχούν στη ποσότητα των εστιασμένων ιόντων που εκλούστηκαν κατά τη διάρκεια της μέτρησης στους συγκεκριμένους χρόνους. Επιλέγοντας την πρώτη και μεγαλύτερη κορφή με τη λειτουργία του “Integrate”, ο υπολογιστής ολοκληρώνει τη συνάρτηση και εμφανίζει την τιμή του εμβαδού αυτής της γραμμοσκιασμένης περιοχής. Αυτός ο αριθμός εισάγεται στην εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης στη θέση του  $y$  και η εξίσωση λύνεται ως προς  $x$ . Το  $x$  αντιστοιχεί στα ppm που ανακτήθηκαν από τη στήλη SPE.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αντιπροσωπεύει μια πρωτοπόρα έρευνα. Για αυτό το λόγο τα πειράματα που διεξήχθησαν ήταν ερευνητικού χαρακτήρα και τα αποτελέσματα των προηγούμενων έθεταν τις βάσεις και τις αλλαγές που έπρεπε να επιβληθούν στα επόμενα. Στη συνέχεια παρουσιάζονται επιγραμματικά όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της έρευνας αυτής, καθώς και τα βασικά χαρακτηριστικά τους. Στη συνέχεια του κεφαλαίου, θα αναλυθούν, θα υπολογιστούν και θα σχολιασθούν τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από το εκάστοτε πείραμα και η συλλογιστική πορεία σκέψης που οδήγησε στο επόμενο.

Πίνακας 3 : Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων που διεξήχθησαν

Πείραμα 1 <sup>ο</sup>	<p>Ανάκτηση TFA από το νερό με ανάδευση με υπερήχους  διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O των 710 ppm  αναλογία διαλύματος - χλωροφορμίου 1:2  15ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O και 30 ml CHCl<sub>3</sub>  Υπέρηχοι: 10', 80% ένταση  Rotary Evaporator: 3,5 h  διάλυμα MeOH-TFA 53 ml</p>
Πείραμα 2 <sup>ο</sup>	<p>Ανάκτηση TFA από το νερό με μηχανική ανάδευση  διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O των 710 ppm  αναλογία διαλύματος - χλωροφορμίου 1:2  2 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O και 20 ml CHCl<sub>3</sub>  Rotary Evaporator: 4,5 h  διάλυμα MeOH-TFA 27 ml</p>
Πείραμα 3 <sup>ο</sup>	<p>Ανάκτηση TFA από το νερό με ανάδευση με υπερήχους  διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O των 710 ppm  αναλογία διαλύματος - χλωροφορμίου 1:50  15ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O και 30 ml CHCl<sub>3</sub>  Υπέρηχοι: 15', 80% ένταση  Rotary Evaporator: 5 h  διάλυμα MeOH-TFA 27 ml</p>
Πείραμα 4 <sup>ο</sup>	<p>Ανάκτηση TFA από το νερό με μηχανική ανάδευση  διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O των 710 ppm</p>

	<p>αναλογία διαλύματος - χλωροφορμίου 1:25  2 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O και 49,5 ml CHCl<sub>3</sub>  Rotary Evaporator: 3,5 h  διάλυμα MeOH-TFA 26 ml</p>
Πείραμα 5 <sup>ο</sup>	<p>Ανάκτηση TFA από το νερό με μηχανική ανάδευση  διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O των 710 ppm  αναλογία διαλύματος - χλωροφορμίου 1:10  2 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O και 20 ml CHCl<sub>3</sub>  Rotary Evaporator: 5 h  διάλυμα MeOH-TFA 26 ml</p>
Πείραμα 6 <sup>ο</sup>	<p>Ανάκτηση TFA από το νερό με στήλες SPE  διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O των 742 ppm, 6 ml  0,0433 g NaCl, αγωγιμότητα: 2000 μS/cm  διάλυμα MeOH-TFA 3 ml</p>
Πείραμα 7 <sup>ο</sup>	<p>Ανάκτηση TFA από το νερό με στήλες SPE  διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O των 247 ppm , 6 ml  0,03897 g NaCl, αγωγιμότητα: 2000 μS/cm  διάλυμα MeOH-TFA 3 ml</p>
Πείραμα 8 <sup>ο</sup>	<p>Ανάκτηση TFA από το νερό με στήλες SPE  διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O των 247 ppm, 6 ml  0,03897 g NaCl, αγωγιμότητα: 2000 μS/cm  Διαλύματα MeOH-TFA 3 ml  χρησιμοποιήθηκε η ίδια στήλη με το Πείραμα 7</p>
Πείραμα 9 <sup>ο</sup>	<p>Ανάκτηση TFA από το νερό με στήλες SPE  διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O των 247 ppm, 6 ml  0,03897 g NaCl, αγωγιμότητα: 2000 μS/cm  Διαλύματα MeOH-TFA 3 ml  συνολικά 6 επαναλήψεις</p>
Πείραμα 10 <sup>ο</sup>	<p>Ανάκτηση TFA από το νερό με στήλες SPE</p>

διάλυμα TFA-H<sub>2</sub>O των 742 ppm, 6 ml  
0,0433 g NaCl, αγωγιμότητα: 2000 μS/cm  
Διαλύματα MeOH-TFA 3 ml  
συνολικά 6 επαναλήψεις

Όλα τα παραπάνω δείγματα που λαμβάνονταν από κάθε πείραμα μεταφέρονταν στο HPLC-MS/MS με σκοπό την ποσοτικοποίηση του TFA σε αυτά. Το κάθε δείγμα εισαγόταν στον υγρό χρωματογράφο τρεις φορές και λαμβάνονταν από το σύστημα του ανιχνευτή (MS/MS) και του καταγραφικού τρεις μετρήσεις. Οι υπολογισμοί των συγκεντρώσεων και των ποσοστών ανάκτησης έγιναν με το μέσο όρο των μετρήσεων που λήφθηκαν από το HPLC-MS/MS, ο οποίος θα είναι και ο αριθμός που θα αναφέρεται σαν μέτρηση από αυτό το όργανο.

Οι υπολογισμοί και η διαδικασία εύρεσης του αποτελέσματος θα καταγραφούν αναλυτικά μια φορά για κάθε διαφορετική περίπτωση πειραμάτων, ενώ στις ταυτόσημες διαδικασίες θα αναφέρονται επιγραμματικά τα αποτελέσματα που έχουν ενδιαφέρον.

Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής, άρχισαν όπως αναφέρθηκε, κάνοντας χρήση της μεθόδου της εκχύλισης διαλύτη. Ο διαλύτης που επιλέχτηκε για ανάκτηση του TFA ήταν το χλωροφόρμιο και οι μέθοδοι ανάδευσης των ουσιών ήταν η ανάδευση με υπερσωνικούς υπερήχους και η μηχανική ανάδευση. Προκειμένου να εξεταστούν όσες περισσότερες περιπτώσεις γινόταν, επιλέχθηκε για την αρχή των πειραμάτων μία μέση συγκέντρωση ρύπου, περίπου στα 750 ppm, και εξετάστηκε ταυτόχρονα και στις δύο μεθόδους ανάδευσης.

**Πείραμα 1<sup>ο</sup> :** Διάλυμα 710 ppm, ανάδευση με υπερήχους, αναλογία 1:2

Το εμβαδόν της ποσότητας του TFA που μετρήθηκε από το HPLC-MS/MS ήταν ίσο με  $31397 \cdot 10^{-6}$  μονάδες. Αυτή η τιμή αντιστοιχεί στη μεταβλητή  $y$  της εξίσωσης της καμπύλης βαθμονόμησης που κατασκευάστηκε στην αρχή των πειραμάτων. Εφόσον οι συγκεντρώσεις που επιλέγονταν ήταν εντός των ορίων των συγκεντρώσεων με τις οποίες είχε δημιουργηθεί η καμπύλη βαθμονόμησης, η μεταβλητή  $x$ , η οποία αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του ρύπου TFA σε ppm, θα πρέπει να υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης της ευθείας, η οποία βρέθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ( $y = 0,0041 \cdot x + 0$ ) και να είναι εντός των ορίων της καμπύλης. Συγκρίνοντας την θεωρητική-εισαγόμενη ποσότητα TFA στα διαλύματα με αυτή που υπολογίζεται από την εξίσωση, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του HPLC-MS/MS, βρίσκεται το ποσοστό ανάκτησης του ρύπου.

Συνεπώς για το πείραμα 1<sup>ο</sup> μετρήθηκε:  $31397 * 10^{-6} = 0,0041 * x + 0$

που δίνει τιμή  $x = 7,66$  ppm.

7,66 ppm σημαίνει ότι υπάρχουν 7,66 mg TFA σε 1L = 1000 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O 710 ppm.

Συνεπώς, στα 53 ml διαλύματος MeOH-TFA υπάρχουν

$$\frac{7,66 \text{ mg} * 53 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,406 \text{ mg TFA.}$$

Στο αρχικό διάλυμα προς ανάλυση υπήρχαν 710 ppm, δηλαδή 710 mg TFA σε 1L = 1000 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O.

Από αυτό το διάλυμα χρησιμοποιήθηκαν 15 ml. Συνεπώς, στα 15 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O υπάρχουν  $\frac{710 \text{ mg} * 15 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 10,65 \text{ mg TFA.}$

Το ποσοστό ανάκτησης του TFA από το νερό στο διάλυμα των 710 ppm με ανάδευση με υπερήχους και αναλογία διαλύματος - χλωροφορμίου 1:2, ήταν

$$\frac{0,406 \text{ mg}}{10,65 \text{ mg}} * 100\% = \mathbf{3,8 \%}$$

**Πείραμα 2<sup>ο</sup>** : Διάλυμα 710 ppm, μηχανική ανάδευση, αναλογία 1:2

Από το HPLC-MS/MS μετρήθηκε  $y = 56049 * 10^{-6} = 0,056049$  μονάδες. Αυτή η μέτρηση ισούται με  $x = 13,67$  ppm.

Στα 27 ml διαλύματος MeOH-TFA υπάρχουν  $\frac{13,67 \text{ mg} * 27 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,369 \text{ mg TFA.}$

Από το αρχικό διάλυμα των 710 ppm χρησιμοποιήθηκαν τα 2 ml. Συνεπώς, στα 2 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O υπάρχουν  $\frac{710 \text{ mg} * 2 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1,42 \text{ mg TFA.}$

Το ποσοστό ανάκτησης του TFA από το νερό στο διάλυμα των 710 ppm με μηχανική ανάδευση και αναλογία διαλύματος - χλωροφορμίου 1:2, ήταν

$$\frac{0,369 \text{ mg}}{1,42 \text{ mg}} * 100\% = \mathbf{25,98 \%}$$

Συγκρίνοντας τα δύο ποσοστά ανάκτησης του ρύπου παρατηρείται ότι στη μηχανική ανάδευση είχαμε καλύτερη ανάκτηση του TFA από το νερό. Παρόλο που το ποσοστό ανάκτησης δεν θεωρείτο ιδανικό για τη συνέχεια των πειραμάτων υπό τις ίδιες συνθήκες, κατέστη εμφανές με την ερευνητική



διαδικασία που ακολουθήθηκε, ότι πιθανότητα η μηχανική ανάδευση είναι προτιμότερη μέθοδος ανάκτησης.

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί αυτό το συμπέρασμα, πραγματοποιήθηκαν δύο επιπλέον πειράματα αξιοποιώντας για ακόμα μια φορά και τους δύο τρόπους ανάδευσης στο ίδιο διάλυμα. Η διαφοροποίηση των επόμενων πειραμάτων έγκειται στην αναλογία του υδατικού διαλύματος TFA με το χλωροφόρμιο. Στόχοι της διεξαγωγής αυτών των πειραμάτων ήταν:

A. Η παρατήρηση της επίδρασης της αναλογίας του υδατικού διαλύματος TFA με το χλωροφόρμιο στο ποσοστό ανάκτησης και

B. Ο έλεγχος της καλύτερης απόδοσης των μηχανικών αναδεύσεων έναντι αυτών των υπερήχων, στα συγκεκριμένα πειράματα.

**Πείραμα 3<sup>ο</sup> :** Διάλυμα 710 ppm, ανάδευση με υπερήχους, αναλογία 1:50

Το HPLC-MS/MS δεν έδωσε καθαρές μετρήσιμες κορυφές. Συνεπώς, θεωρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων στα οποία εστίαζε η μέθοδος ήταν πολύ χαμηλές, μη ανιχνεύσιμες και το ποσοστό ανάκτησης μηδαμινό.

**Πείραμα 4<sup>ο</sup> :** Διάλυμα 710 ppm, μηχανική ανάδευση, αναλογία 1:25

Όπως συνέβη και στο πείραμα 3, το HPLC-MS/MS δεν έδωσε καθαρές και μετρήσιμες κορυφές. Συνεπώς, θεωρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων στα οποία εστίαζε η μέθοδος ήταν πολύ χαμηλές, μη ανιχνεύσιμες και το ποσοστό ανάκτησης μηδαμινό.

Οι μετρήσεις των πειραμάτων 3 και 4 δεν έδωσαν μετρήσιμα αποτελέσματα, γεγονός που θεωρείται περίεργο, καθώς με την αύξηση της αναλογίας της εκχύλισης και με τις αλληπάλληλες επαναλήψεις και εκχυλίσεις του χλωροφορμίου αναμένονταν μεγαλύτερη δέσμευση του TFA από αυτό, συνεπώς και μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης.

Για τη συνέχεια των πειραμάτων, αποφασίστηκε να ερευνηθεί μόνο η μηχανική ανάδευση με συνθήκες ήπιας ανάδευσης, μεγαλύτερης αναλογίας υδατικού διαλύματος TFA με το χλωροφόρμιο και περισσότερο χρόνο ηρεμίας μετά την ανάδευση για τον καλύτερο διαχωρισμό των φάσεων.

**Πείραμα 5<sup>ο</sup> : Διάλυμα 710 ppm, μηχανική ανάδευση, αναλογία 1:10**

Από το HPLC-MS/MS μετρήθηκε  $y = 56436 * 10^{-6} = 0,056436$  μονάδες. Αυτή η μέτρηση ισούται με  $x = 13,76$  ppm.

Στα 27 ml διαλύματος MeOH-TFA υπάρχουν  $\frac{13,76 \text{ mg} * 26 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,358 \text{ mg TFA}$ .

Από το αρχικό διάλυμα των 710 ppm χρησιμοποιήθηκαν τα 2 ml. Συνεπώς, στα 2 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O υπάρχουν  $\frac{710 \text{ mg} * 2 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1,42 \text{ mg TFA}$ .

Το ποσοστό ανάκτησης του TFA από το νερό στο διάλυμα των 710 ppm με μηχανική ανάδευση και αναλογία διαλύματος - χλωροφορμίου 1:10, ήταν  $\frac{0,358 \text{ mg}}{1,42 \text{ mg}} * 100\% = \mathbf{25,21 \%}$

Αυξάνοντας το χρόνο διαχωρισμού και την αναλογία διαλυτών της εκχύλισης σε σχέση με το πρώτο μετρήσιμο πείραμα παρατηρήθηκε, ότι το ποσοστό ανάκτησης του TFA από το χλωροφόρμιο δεν μεταβλήθηκε. Φαίνεται, ότι αλλάζοντας τους πιο συνηθισμένους παράγοντες της εκχύλισης διαλύτη δεν παρατηρείται καμία αισθητή διαφορά. Παρόλα αυτά θα μπορούσε να ειπωθεί ότι τα δύο μετρήσιμα ποσοστά της μηχανικής ανάδευσης είναι σχεδόν ταυτόσημα, γεγονός που θέτει τις βάσεις για την ιδιότητα της επαναληψιμότητας του πειράματος.

Ανεξάρτητα από τις παρατηρήσεις που προαναφέρθηκαν, θεωρήθηκε σωστό να διεξαχθούν ορισμένα τυφλά πειράματα χρησιμοποιώντας τις στήλες SPE προκειμένου να υπάρξει μια ένδειξη ανάκτησης του ρύπου μέσω μιας διαφορετικής διαδικασίας.

Τα πειράματα με τα οποία ξεκίνησε αυτή η διερεύνηση ήταν τυφλά πειράματα μικρής συγκέντρωσης, δηλαδή χωρίς την εισαγωγή του υδατικού διαλύματος TFA στο πλάσμα με σκοπό την αποδόμησή του, προκειμένου να διερευνηθεί η αποδοτικότητα των στηλών.

### **Πείραμα 6<sup>ο</sup> : Διάλυμα 742 ppm**

Από το HPLC-MS/MS μετρήθηκε  $\gamma = 55904 * 10^{-6} = 0,055904$  μονάδες. Αυτή η μέτρηση ισούται με  $x = 13,64$  ppm.

Στα 3 ml διαλύματος MeOH-TFA υπάρχουν  $\frac{13,64 \text{ mg} * 3 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,040 \text{ mg TFA}$ .

Από το αρχικό διάλυμα των 742 ppm χρησιμοποιήθηκαν τα 6 ml. Συνεπώς, στα 2 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O υπάρχουν  $\frac{742 \text{ mg} * 6 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 4,45 \text{ mg TFA}$ .

Το ποσοστό ανάκτησης του TFA από το νερό στο διάλυμα των 742 ppm με χρήση των στηλών SPE ήταν :

$$\frac{0,040 \text{ mg}}{4,45 \text{ mg}} * 100\% = \mathbf{0,90 \%}$$

Οι μετρήσεις που λήφθηκαν από το HPLC-MS/MS ήταν πολύ μικρής απόδοσης. Αυτό θεωρήθηκε, ότι οφείλεται στην πιθανή εισαγωγή μεγάλης ποσότητας TFA στη στήλη με αποτέλεσμα να μην μπορεί να τη συγκρατήσει εξολοκλήρου. Το επόμενο πείραμα που διεξήχθη ήταν η εισαγωγή διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O μικρότερης συγκέντρωσης σε καινούρια στήλη SPE με σκοπό να επιβεβαιωθεί το παραπάνω συμπέρασμα.

### **Πείραμα 7<sup>ο</sup> : Διάλυμα 247 ppm**

Από το HPLC-MS/MS μετρήθηκε  $\gamma = 40824 * 10^{-6} = 0,040824$  μονάδες. Αυτή η μέτρηση ισούται με  $x = 9,96$  ppm.

Στα 3 ml διαλύματος MeOH-TFA υπάρχουν  $\frac{9,96 \text{ mg} * 3 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,030 \text{ mg TFA}$ .

Από το αρχικό διάλυμα των 247 ppm χρησιμοποιήθηκαν τα 6 ml. Συνεπώς, στα 6 ml διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O υπάρχουν  $\frac{247 \text{ mg} * 6 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1,482 \text{ mg TFA}$ .

Το ποσοστό ανάκτησης του TFA από το νερό στο διάλυμα των 247 ppm με χρήση των στηλών SPE ήταν :

$$\frac{0,030 \text{ mg}}{1,482 \text{ mg}} * 100\% = \mathbf{2,02 \%}$$

Εισάγοντας μικρότερη συγκέντρωση TFA σε καινούρια στήλη SPE παρατηρήθηκε μια ελάχιστη αύξηση του ποσοστού ανάκτησης, όμως ούτε αυτό μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητικό. Επιδιώκοντας τη βελτίωση των αποτελεσμάτων ανάκτησης, ερευνήθηκε η πολλαπλή έκλουση του TFA από τη στήλη μέσω επαναλήψεων. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιήθηκε και στις δύο συγκεντρώσεις (742 ppm και 247 ppm). Όπως είχε αναφερθεί το πρώτο βήμα διαβροχής της στήλης με διάλυμα MeOH-NaOH πραγματοποιήθηκε μία φορά στην αρχή της πρώτης μέτρησης. Για τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι ήδη χρησιμοποιημένες στήλες SPE της αντίστοιχης συγκέντρωσης, καθώς ενδέχεται ο ρύπος να είχε δεσμευτεί στο πληρωτικό τους υλικό και να μην είχε εκλουστεί ολόκληρη η ποσότητα.

Επιπλέον, αφού ολοκληρώθηκαν οι επαναλαμβανόμενες εκλούσεις του διαλύματος των 742 ppm, τα δείγματα αφέθηκαν για 24 ώρες μη πωματισμένα προκειμένου να εξατμιστεί ποσότητα MeOH και να ληφθεί μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης TFA.

Ένα ακόμα πείραμα που θεωρήθηκε σημαντικό να πραγματοποιηθεί ήταν ο έλεγχος της επαναληψιμότητας της στήλης SPE. Για ακόμα μια φορά το διάλυμα των 247 ppm εισήχθη σε καινούρια στήλη SPE ακολουθώντας ολόκληρη τη διαδικασία της εκχύλισης στερεάς φάσης με τη στήλη και κρατώντας σε ένα φιαλίδιο το εκλουόμενο δείγμα, ενώ το διάλυμα που είχε περάσει από τη στήλη ήδη μια φορά ξαναπέρασε και αποθηκεύτηκε πάλι η δεύτερη έκλουση.

#### **Πείραμα 8<sup>ο</sup> : Διάλυμα 247 ppm**

Δυστυχώς, το πείραμα της επαναληψιμότητας των στηλών SPE ήταν το τελευταίο στη σειρά που θα μεταφερόταν στο HPLC-MS/MS και δεν μετρήθηκε, διότι προέκυψαν ελλείψεις στα αντιδραστήρια του οργάνου και η λειτουργία του κατέστη αδύνατη.

#### **Πείραμα 9<sup>ο</sup> : Διάλυμα 247 ppm**

Από το τα 6 ml του διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O των 247 ppm πραγματοποιήθηκαν 6 συνολικά επαναλήψεις έκλουσής του από την στήλη SPE. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται τα ppm του διαλύματος έκλουσης που συλλέχθηκαν από κάθε επανάληψη και το αντίστοιχο ποσοστό ανάκτησής τους.

Πίνακας 4 :Αποτελέσματα πειραμάτων 6 επαναλήψεων του υδατικού διαλύματος TFA 247 ppm

Επαναλήψεις στην SPE	ppm διαλύματος που ανακτήθηκαν σε κάθε επανάληψη	Ποσοστό ανάκτησης TFA από κάθε επανάληψη
1	10	2,00%
2	4,9	0,98%
3	1,9	0,38%
4	3,4	0,68%
5	1,9	0,38%
6	1,5	0,30%
Συνολικά	23,6	<b>4,72%</b>

Μετά το πέρας των 6 επαναλήψεων υπολογίστηκαν τα ποσοστά ανάκτησης του ρύπου και προστέθηκαν μεταξύ τους. Η συνολική ανάκτηση δεν υπερέβαινε το 5% γεγονός, το οποίο θέτει τις βάσεις περαιτέρω διερεύνησης και αναζήτησης της υπόλοιπης ποσότητας του TFA, η οποία δεν έχει εμφανιστεί στις μετρήσεις.

**Πείραμα 10<sup>ο</sup> :** Διάλυμα 742 ppm

Από το τα 6 ml του διαλύματος TFA-H<sub>2</sub>O των 742 ppm πραγματοποιήθηκαν 6 συνολικά επαναλήψεις έκλουσής του από την στήλη SPE. Στον κάτωθι πίνακα αναφέρονται τα ppm του διαλύματος έκλουσης που συλλέχτηκαν από κάθε επανάληψη και το αντίστοιχο ποσοστό ανάκτησής τους.

Πίνακας 5 : Αποτελέσματα πειραμάτων 6 επαναλήψεων του υδατικού διαλύματος TFA 742 ppm

Επαναλήψεις στην SPE	ppm διαλύματος που ανακτήθηκαν σε κάθε επανάληψη	Ποσοστό ανάκτησης TFA από κάθε επανάληψη
1	28,45	1,90%
2	18,32	1,22%
3	10,32	0,69%
4	10,38	0,69%
5	8,60	0,57%
6	3,40	0,23%
Συνολικά	79,47	<b>5,30%</b>

Μετά το πέρας των 6 επαναλήψεων και των 24 ωρών εξάτμισης των διαλυμάτων, υπολογίστηκαν τα ποσοστά ανάκτησης του ρύπου του διαλύματος των 742 ppm και προστέθηκαν μεταξύ τους. Η συνολική ανάκτηση και σε αυτή την

περίπτωση υπολογίστηκε κατά προσέγγιση στο περίπου 5%. Από τη διεξαγωγή αυτού του πειράματος αποδείχτηκε, ότι η εξάτμιση της μεθανόλης από τα δείγματα πριν την εισαγωγή τους στην υγρή χρωματογραφία αυξάνει το ποσοστό ανάκτησης του TFA. Αυτό το συμπέρασμα εξάγεται από την επανάληψη Νο1, η οποία είναι το ήδη υπάρχον δείγμα έκλουσης από το πείραμα 6 και μετά την εξάτμιση το ποσοστό ανάκτησης του TFA αυξήθηκε από 0,90% σε 1,90%. Τέλος, το γεγονός ότι η ανάκτηση έφτασε ξανά μέχρι το 5% αποδεικνύει, ότι τα πειράματα είναι επαναλήψιμα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΕΙΑ

Συγκεντρώνοντας και συγκρίνοντας όλα τα ποσοστά ανάκτησης του TFA μεταξύ τους εξάγεται το συμπέρασμα, ότι οι πιο αποτελεσματικές ανακτήσεις ήταν εκείνες στις οποίες το TFA διαχωρίστηκε από το νερό μέσω φυσικών διεργασιών. Πιο συγκεκριμένα, η ανάκτησή του με τη μέθοδο εκχύλισης υγρού-υγρού με μηχανική ανάδευση είχε το καλύτερο συγκριτικά ποσοστό ανάκτησης της τάξεως του 25%. Δεύτερη σε σειρά αποτελεσματικότητας κρίνεται η ανάκτηση του TFA με τη μέθοδο εκχύλισης υγρού-υγρού με ανάδευση με υπερσωνικούς υπερήχους, στην οποία τα αποτελέσματα ήταν της τάξεως του 2%. Λιγότερο αποτελεσματικές κρίθηκαν οι στήλες SPE για την ανάκτηση του ρύπου, καθώς τα μεμονωμένα πειράματα έδιναν ποσοστά ανάκτησης σχεδόν 1%.

Συγκρίνοντας τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν ως προς την επαναληψιμότητά τους, παρατηρήθηκε ότι παρά την αλλαγή της αναλογίας του υδατικού διαλύματος TFA με το χλωροφόρμιο και τις επαναλαμβανόμενες αναδεύσεις, τα ποσοστά ανάκτησης δεν βελτιώθηκαν και σε ορισμένες περιπτώσεις (ανάδευση με υπερήχους) μειώθηκαν δραματικά. Αντίθετα, η επανάληψη του πειράματος χρησιμοποιώντας τις στήλες SPE έδειξε, ότι οι πολλαπλές εκλούσεις του υδατικού διαλύματος TFA από το πληρωτικό υλικό της στήλης αυξάνει το ποσοστό ανάκτησης χωρίς όμως να υπερβαίνει αθροιστικά τιμές της τάξεως του 5%.

Μετά το πέρας των πειραμάτων, παρατηρήθηκε ότι και στην ανάκτηση του TFA από το νερό μέσω της εκχύλισης υγρού-υγρού με μηχανική ανάδευση αλλά και στην χρήση των στηλών SPE, τα ποσοστά ανάκτησης, αν και ήταν διαφορετικής τάξης μεγέθους (25% και 5%), έδειξαν, ότι φτάνουν ασυμπτωτικά σε ένα όριο μέγιστης ανάκτησης. Αυτό το γεγονός αποδεικνύει ότι τα πειράματα είναι επαναλήψιμα, δηλαδή εάν και εφόσον βελτιωθεί το ποσοστό ανάκτησης ενός πειράματος τροποποιώντας έναν παράγοντα και επαναληφθεί αυτούσιο το πείραμα, θα ληφθεί ξανά το ίδιο βελτιωμένο αποτέλεσμα.

Σε γενικές γραμμές, παρόλο που τα αποτελέσματα και οι μετρήσεις των ποσοστών ανάκτησης του TFA δεν θεωρήθηκαν ικανοποιητικά, δεν αποκλείεται το γεγονός επίδρασής θετικών ή και αρνητικών σφαλμάτων πάνω τους. Εξαιρώντας τα σφάλματα των αναλυτικών οργάνων και των ογκομετρικών σκευών που χρησιμοποιήθηκαν, εξίσου σημαντική πηγή σφαλμάτων μπορεί να θεωρηθεί και η εμπειρία του αναλυτή. Ενδέχεται στη μέθοδο εκχύλισης υγρού-υγρού κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού των φάσεων να διαπερνούσαν στο δοχείο συλλογής του δείγματος χλωροφορμίου-TFA και ίχνη νερού, συνεπώς να άλλαζε αυξητικά το ποσοστό δέσμευσης του ρύπου από το χλωροφόρμιο. Ένα ακόμα πιθανό



παράδειγμα μετρητικού σφάλματος μπορεί να συνέβη κατά τη διαδικασία της περιστροφικής εξάτμισης. Δεδομένης της βαρύτητας της εμπειρίας του αναλυτή στη διεξαγωγή της συγκεκριμένης μεθόδου, μικρές χρονικές διαφορές στο χρόνο ολοκλήρωσης της εξάτμισης μπορεί να σημαίνουν ουσιαστικές διαφορές στα αποτελέσματα, καθώς μερική εξάτμιση της διαλυμένης ουσίας ταυτόχρονα με την εξάτμιση του διαλύτη συνεπάγεται αρνητικό σφάλμα μέτρησης, ενώ παραμονή ποσότητας διαλύτη στην αρχική φιάλη και συλλογής του μαζί με τη διαλυμένη ουσία για την οδήγησή τους στην υγρή χρωματογραφία, ενδέχεται να συνεπάγεται παρεμβολές στις μετρήσεις του οργάνου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΕΙΑ

Παρόλα αυτά, τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής διεξήχθησαν με τη δέουσα προσοχή και πραγματοποιήθηκαν έμπρακτες προσπάθειες αποφυγής των περισσότερων εργαστηριακών σφαλμάτων. Τα πειράματα της παρούσας εργασίας διακόπηκαν απότομα εξαιτίας ελλείψεων εργαστηριακών αντιδραστηρίων, αν και είχε προγραμματιστεί σειρά πειραμάτων με τροποποιήσεις συνθηκών και παραγόντων, προκειμένου να βελτιωθούν οι αποδόσεις ανάκτησης του TFA. Ενδιαφερόμενοι ερευνητές θα μπορούσαν να συνεχίσουν την έρευνα αυτή εισάγοντας σε στήλη SPE ποσότητα υδατικού διαλύματος TFA συγκέντρωσης 100 ppm εφαρμόζοντας και επαναλήψεις των διαβροχών με στόχο να αυξηθεί η ανάκτηση του ρύπου. Ένα άλλο ουσιαστικό πείραμα θα ήταν η χρήση μιας καινούριας στήλης SPE στην οποία αντί να περαστεί δείγμα υδατικού διαλύματος TFA, να περάσει το απορριπτόμενο νερό από το τρίτο στάδιο της διαδικασίας της εκχύλισης στερεάς φάσης, έτσι ώστε να ερευνηθεί το ενδεχόμενο απόρριψης του ρύπου μέσω της έκπλυσης της στήλης. Τέλος, μια σημαντική πειραματική δοκιμή θα αποτελούσε η επανάληψη ενός πειράματος ανάκτησης του TFA από υδατικό διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης μέσω στηλών SPE απορρίπτοντας εντελώς το στάδιο έκπλυσης της στήλης SPE και της μεταφοράς της στην αντλία κενού. Τα τελευταία αποτελέσματα θα πρέπει να συγκριθούν με αυτά του πειράματος ίδιας συγκέντρωσης και επακριβούς διεξαγωγής της ολοκληρωμένης διαδικασίας εκχύλισης στερεάς φάσης.

Δεδομένου ότι με τις τροποποιήσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω θα υπάρξει μεγάλη βελτίωση των ποσοστών ανάκτησης του TFA από τα υδατικά διαλύματα, το επόμενο βήμα της έρευνας που προτείνεται είναι η εισαγωγή των διαλυμάτων αυτών στον αντιδραστήρα πλάσματος που κατασκευάστηκε με σκοπό τη μελέτη αποδόμησης του TFA. Έπειτα, εφόσον οι συνθήκες αποδόμησης βελτιωθούν και αγγίξουν ένα ικανοποιητικό ερευνητικό ποσοστό αποδόμησης, αναλυτές μπορούν να διερωτηθούν και να μελετήσουν τα θραύσματα στα οποία σπάει το TFA κατά την αποδόμησή του και το κατά πόσο αυτά τα προϊόντα είναι όντως λιγότερο τοξικά και επιβλαβή στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον και εν τέλει, εάν αξίζει η διαδικασία αποδόμησης του TFA ή πρέπει να ληφθούν διαφορετικά μέτρα αντιμετώπισης της μελλοντικής συσσώρευσής του.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. Ghisi, T. Vamerali, and S. Manzetti, "Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review," *Environmental research*, vol. 169, pp. 326-341, 2019.
- [2] M. L. Brusseau, R. H. Anderson, and B. Guo, "PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites," *Science of the Total environment*, vol. 740, p. 140017, 2020.
- [3] J. L. Domingo, "Health risks of dietary exposure to perfluorinated compounds," *Environment international*, vol. 40, pp. 187-195, 2012.
- [4] J. L. Domingo and M. Nadal, "Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: a review of the recent scientific literature," *Environmental research*, vol. 177, p. 108648, 2019.
- [5] P. Logeshwaran, A. K. Sivaram, A. Surapaneni, K. Kannan, R. Naidu, and M. Megharaj, "Exposure to perfluorooctanesulfonate (PFOS) but not perfluorooctanoic acid (PFOA) at ppb concentration induces chronic toxicity in *Daphnia carinata*," *Science of The Total Environment*, vol. 769, p. 144577, 2021.
- [6] M. Russo, G. Iervolino, V. Vaiano, and V. Palma, "Non-Thermal Plasma Coupled with Catalyst for the Degradation of Water Pollutants: A Review," *Catalysts*, vol. 10, 2020.
- [7] I. A. Ololade, N. A. Oladoja, O. O. Ololade, F. F. Oloye, A. O. Adeola, A. B. Alabi, *et al.*, "Geographical distribution of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in selected rivers from Nigeria," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 4061-4069, 2018.
- [8] E. Gagliano, M. Sgroi, P. P. Falciglia, F. G. A. Vagliasindi, and P. Roccaro, "Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration," *Water Research*, vol. 171, p. 115381, 2020/03/15/ 2020.
- [9] A. F. Ojo, C. Peng, and J. C. Ng, "Assessing the human health risks of per- and polyfluoroalkyl substances: A need for greater focus on their interactions as mixtures," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 407, p. 124863, 2021.
- [10] E. R. Knight, J. Bräunig, L. J. Janik, D. A. Navarro, R. S. Kookana, J. F. Mueller, *et al.*, "An investigation into the long-term binding and uptake of PFOS, PFOA and PFHxS in soil-plant systems," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 404, p. 124065, 2021.
- [11] H. Gardener, Q. Sun, and P. Grandjean, "PFAS concentration during pregnancy in relation to cardiometabolic health and birth outcomes," *Environmental Research*, vol. 192, p. 110287, 2021.
- [12] R. O. Abdel Rahman, H. Ibrahim, and Y.-T. Hung, "Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review," *Water*, vol. 3, pp. 551-565, 12/01 2011.
- [13] T. Sidnell, R. J. Wood, J. Hurst, J. Lee, and M. J. Bussemaker, "Sonolysis of per- and poly fluoroalkyl substances (PFAS): A meta-analysis," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 87, p. 105944, 2022/06/01/ 2022.
- [14] H. N. Phong Vo, H. H. Ngo, W. Guo, T. M. Hong Nguyen, J. Li, H. Liang, *et al.*, "Poly- and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: A comprehensive review from sources to remediation," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 36, p. 101393, 2020.
- [15] D. M. Wanninayake, "Comparison of currently available PFAS remediation technologies in water: A review," *J Environ Manage*, vol. 283, p. 111977, Apr 1 2021.
- [16] T. Sidnell, R. James Wood, J. Hurst, J. Lee, and M. J. Bussemaker, "Sonolysis of Per- And Poly Fluoroalkyl Substances (PFAS): A meta-analysis," *Ultrasonics Sonochemistry*, p. 105944, 2022.

- [17] G. K. Longendyke, S. Katel, and Y. Wang, "PFAS fate and destruction mechanisms during thermal treatment: a comprehensive review," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 24, pp. 196-208, 2022.
- [18] K. H. Kucharzyk, R. Darlington, M. Benotti, R. Deeb, and E. Hawley, "Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review," *J Environ Manage*, vol. 204, pp. 757-764, Dec 15 2017.
- [19] S. Huang and P. R. Jaffe, "Defluorination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by Acidimicrobium sp. Strain A6," *Environ Sci Technol*, vol. 53, pp. 11410-11419, Oct 1 2019.
- [20] B. D. Turner, S. W. Sloan, and G. R. Currell, "Novel remediation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from contaminated groundwater using Cannabis Sativa L. (hemp) protein powder," *Chemosphere*, vol. 229, pp. 22-31, Aug 2019.
- [21] H. Cao, W. Zhang, C. Wang, and Y. Liang, "Sonochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances - A review," *Ultrason Sonochem*, vol. 69, p. 105245, Dec 2020.
- [22] A. Maroudas, P. K. Pandis, A. Chatzopoulou, L. R. Davellas, G. Sourkouni, and C. Argiris, "Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction," *Ultrason Sonochem*, vol. 71, p. 105367, Mar 2021.
- [23] A. Poulia, P. M. Sakkas, D. G. Kanellopoulou, G. Sourkouni, C. Legros, and C. Argiris, "Preparation of metal-ceramic composites by sonochemical synthesis of metallic nano-particles and in-situ decoration on ceramic powders," *Ultrason Sonochem*, vol. 31, pp. 417-22, Jul 2016.
- [24] K. R. Solomon, G. J. M. Velders, S. R. Wilson, S. Madronich, J. Longstreth, P. J. Aucamp, *et al.*, "Sources, fates, toxicity, and risks of trifluoroacetic acid and its salts: Relevance to substances regulated under the Montreal and Kyoto Protocols," *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, vol. 19, pp. 289-304, 2016/10/02 2016.
- [25] S. E. López and J. Salazar, "Trifluoroacetic acid: Uses and recent applications in organic synthesis," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 156, pp. 73-100, 2013/12/01/ 2013.
- [26] O. J. Nielsen, B. F. Scott, C. Spencer, T. J. Wallington, and J. C. Ball, "Trifluoroacetic acid in ancient freshwater," *Atmospheric Environment*, vol. 35, pp. 2799-2801, 2001/06/01/ 2001.
- [27] I. Nahrungbauer, J. O. Lundgren, and E. K. Andersen, "Trifluoroacetic acid," *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 35, pp. 508-510, 1979.
- [28] B. R. Kim, M. T. Suidan, T. J. Wallington, and X. Du, "Biodegradability of trifluoroacetic acid," *Environmental engineering science*, vol. 17, pp. 337-342, 2000.
- [29] J. C. Boutonnet, P. Bingham, D. Calamari, C. d. Rooij, J. Franklin, T. Kawano, *et al.*, "Environmental Risk Assessment of Trifluoroacetic Acid," *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, vol. 5, pp. 59-124, 1999/01/01 1999.
- [30] A. Fridman, *Plasma chemistry*: Cambridge university press, 2008.
- [31] Z. Wang, Y. Zhang, E. C. Neyts, X. Cao, X. Zhang, B. W. L. Jang, *et al.*, "Catalyst Preparation with Plasmas: How Does It Work?," *ACS Catalysis*, vol. 8, pp. 2093-2110, 2018/03/02 2018.
- [32] D. A. b. Frank-Kamenetskii, *Plasma: the fourth state of matter*: Macmillan International Higher Education, 1972.
- [33] H. Conrads and M. Schmidt, "Plasma generation and plasma sources," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 9, pp. 441-454, 2000/10/31 2000.
- [34] F. K. Mehmood, T.; Ashraf, U. Generation and Applications of Plasma (An Academic Review). Preprints 2018, 2018100061

- [35] A. Karengin, O. Shakhmatova, A. Karengin, and N. Novikova, "Plasma utilization of Liquid Radioactive Waste," in *2012 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST)*, 2012, pp. 1-4.
- [36] H. Zhang, W. Wang, X. Li, L. Han, M. Yan, Y. Zhong, *et al.*, "Plasma activation of methane for hydrogen production in a N<sub>2</sub> rotating gliding arc warm plasma: a chemical kinetics study," *Chemical Engineering Journal*, vol. 345, pp. 67-78, 2018.
- [37] H. D. Stryczewska, "Supply Systems of Non-Thermal Plasma Reactors. Construction Review with Examples of Applications," *Applied Sciences*, vol. 10, 2020.
- [38] M. Biset-Peiró, R. Mey, J. Guilera, and T. Andreu, "Adiabatic plasma-catalytic reactor configuration: Energy efficiency enhancement by plasma and thermal synergies on CO<sub>2</sub> methanation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 393, p. 124786, 2020/08/01/ 2020.
- [39] G. Iervolino, V. Vaiano, and V. Palma, "Enhanced removal of water pollutants by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor," *Separation and Purification Technology*, vol. 215, pp. 155-162, 2019/05/15/ 2019.
- [40] N. Bali, C. A. Aggelopoulos, E. D. Skouras, C. D. Tsakiroglou, and V. N. Burganos, "Modeling of a DBD plasma reactor for porous soil remediation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 373, pp. 393-405, 2019/10/01/ 2019.
- [41] C. A. Aggelopoulos, D. Tataraki, and G. Rassias, "Degradation of atrazine in soil by dielectric barrier discharge plasma – Potential singlet oxygen mediation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 347, pp. 682-694, 2018/09/01/ 2018.
- [42] H. Zhang, D. Ma, R. Qiu, Y. Tang, and C. Du, "Non-thermal plasma technology for organic contaminated soil remediation: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 313, pp. 157-170, 2017.
- [43] C. A. Aggelopoulos, A. Gkelios, M. I. Klapa, C. Kaltsonoudis, P. Svarnas, and C. D. Tsakiroglou, "Parametric analysis of the operation of a non-thermal plasma reactor for the remediation of NAPL-polluted soils," *Chemical Engineering Journal*, vol. 301, pp. 353-361, 2016/10/01/ 2016.
- [44] D. F. Othmer, R. E. White, and E. Trueger, "Liquid-Liquid Extraction Data," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 33, pp. 1240-1248, 1941/10/01 1941.
- [45] J. Zhang and B. Hu, "Liquid-Liquid Extraction (LLE)," *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*, pp. 61-78, 2013/02/11 2013.
- [46] M. D. Luque de Castro and F. Priego-Capote, "Ultrasound assistance to liquid–liquid extraction: A debatable analytical tool," *Analytica Chimica Acta*, vol. 583, pp. 2-9, 2007/01/30/ 2007.
- [47] M. D. Erickson, M. T. Giguere, and D. A. Whitaker, "Comparison of Common Solvent Evaporation Techniques in Organic Analysis," *Analytical Letters*, vol. 14, pp. 841-857, 1981/01/01 1981.
- [48] H.-J. Kang and J.-H. Kim, "Removal of residual chloroform from amorphous paclitaxel pretreated by alcohol," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 36, pp. 1965-1970, 2019/12/01 2019.
- [49] S. Ötles and C. Kartal, "Solid-Phase Extraction (SPE): Principles and applications in food samples," *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, vol. 15, pp. 5-15, 2016.
- [50] A. Żwir-Ferenc and M. Biziuk, "Solid Phase Extraction Technique--Trends, Opportunities and Applications," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 15, 2006.
- [51] B. Buszewski and M. Szultka, "Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 42, pp. 198-213, 2012/07/01 2012.

- [52] S. Taniyasu, K. Kannan, L. W. Y. Yeung, K. Y. Kwok, P. K. S. Lam, and N. Yamashita, "Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2–C4) in precipitation by liquid chromatography–tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5–C18)," *analytica chimica acta*, vol. 619, pp. 221-230, 2008.
- [53] O. S. Arvaniti, E. I. Ventouri, A. S. Stasinakis, and N. S. Thomaidis, "Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid–water distribution coefficients," *Journal of hazardous materials*, vol. 239, pp. 24-31, 2012.
- [54] S. Barreca, M. Busetto, M. Vitelli, L. Colzani, L. Clerici, and P. Dellavedova, "Online solid-phase extraction LC-MS/MS: A rapid and valid method for the determination of perfluorinated compounds at sub ng· L<sup>-1</sup> Level in natural water," *Journal of Chemistry*, vol. 2018, 2018.
- [55] D. A. Ellis, C. A. Moody, and S. A. Mabury, "Trifluoroacetic acid and longer chain perfluoro acids-sources and analysis," in *Organofluorines*, ed: Springer, 2002, pp. 103-120.
- [56] R. Enevoldsen and R. K. Juhler, "Perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater and aqueous soil extracts: using inline SPE-LC-MS/MS for screening and sorption characterisation of perfluorooctane sulphonate and related compounds," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 398, pp. 1161-1172, 2010.
- [57] P. Watts, G. Long, and M. E. Meek, *Chloroform*: World Health Organization, 2004.
- [58] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, *et al.*, "Methanol," *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 2000.