



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΑΛΙΕΙΑΣ ΚΑΙ  
ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ  
ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ/ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ  
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΡΟΣ 2»**

**ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΜΠΕΚΙΑΡΗ ΒΛΑΣΟΥΛΑ**

**ΜΕΣΟΛΟΓΓΙ 2020**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της πτυχιακής εργασίας:

Στην επιβλέπουσα της πτυχιακής αυτής εργασίας κ. Βλασούλα Μπεκιάρη για την συνολική βοήθεια της και τον χρόνο που αφιέρωσε σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων.

Στα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής κ. Ράμφο Αλέξιο και κ. Πόυλο Κωνσταντίνο για τη συμμετοχή τους στην επιτροπή και τις υποδείξεις τους.

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ποιότητα του νερού έχει απασχολήσει πολλές φορές το χώρο της επιστημονικής κοινότητας και κυρίως οι τεχνικές απορρύπανσης αυτού. Στην επεξεργασία του νερού δοκιμάζονται συνεχώς νέες τεχνικές, έτσι ώστε να αντικαταστήσουν τις παλαιότερες, με σκοπό τη μικρότερη περιβαλλοντική και οικονομική επιβάρυνση καθώς και την ασφάλεια.

Αντικείμενο μελέτης της πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη πολυμερικών υλικών για την απομάκρυνση οργανικού φορτίου από υδατικά συστήματα.

Επιπλέον μελετήθηκε η αποδέσμευση βιοστατικού υλικού από πολυμερικές μήτρες.

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	2
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ .....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: «ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ».....	6
1.1 Υδροηλεκτρόλυση.....	<b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>
1.1.1 Χρωστικές ουσίες.....	6
1.1.2 Βαθμός διόγκωσης.....	6
1.1.3 Μελέτη προσρόφησης χρωστικών ουσιών.....	7
1.2 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΜΕ ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΡΑΣΗ.....	<b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>
1.2.1 Μικροοργανισμοί .....	7
1.2.2 Πολυμερικά υλικά .....	7
1.2.3 Ακίνησια πολυμερών.....	8
1.2.4 Βιοαπόθεση .....	8
1.2.5 Αποδέσμευση ενεργών ουσιών και πολυμερικές μήτρες.....	9
2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: «ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ» .....	11
2.1 Φασματοφωτομετρία Απορρόφησης Υπεριώδους - Ορατού .....	11
2.2 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC) .....	<b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>
2.3 Ολικό Άζωτο (TN) .....	12
3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: «ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ».....	14
3.1 Πειράματα Προσρόφησης των Οργανικών Χρωστικών.....	<b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>
3.2 Πειράματα Αποδέσμευσης Βιοστατικού Υλικού.....	<b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	24
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	24

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη πολυμερικών υλικών με εφαρμογή στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων από υδατικά συστήματα.

Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο τα: «Πολυμερικά Υλικά» παρουσιάστηκαν γενικά στοιχεία, ο βαθμός διόγκωσης, η μελέτη προσρόφησης πρότυπων χρωστικών ουσιών και η αντιμικροβιακή δράση πολυμερικών μήτρων .

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο οι: «Αναλυτικές Τεχνικές» καταγράφεται η φασματοφωτομετρία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού, ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) και το ολικό άζωτο (TN).

Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο η: «Πειραματική Διαδικασία» περιγράφηκε η αποδέσμευση βιοστατικού υλικού από πολυμερικές μήτρες καθώς και η προσρόφηση πρότυπων οργανικών χρωστικών από χημικά υδροπηκτώματα.

# 1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: «ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ»

## 1.1 Υδροπηκτώματα

Με τον όρο υδροπηκτώματα ορίζονται τα διασταυρωμένα τρισδιάστατα δίκτυα υδρόφιλων πολυμερών. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η ελαστικότητα που έχουν σαν σύστημα καθώς απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού. Ουσιαστικά τα υδροπηκτώματα είναι μια κατάσταση της ύλης ανάμεσα στην υγρή και την στερεά κατάσταση.

Η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα των υδροπηκτωμάτων είναι η διόγκωσή τους παρουσία νερού και η συρρίκνωσή τους απουσία του, όπου διατηρούν το σχήμα τους ανέπαφο (Θηβαίος, 2008).

Τα υδροπηκτώματα μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω δυο κατηγορίες:

- **Φυσικώς διασυνδεδεμένα υδροπηκτώματα**
- **Χημικώς διασυνδεδεμένα υδροπηκτώματα**

Τα τελευταία χρόνια για την σύνθεση χημικών υδροπηκτωμάτων χρησιμοποιούνται συμπολυμερή που συνδυάζουν τις ιδιότητες των κατάλληλα επιλεγμένων μονομερών. Σημαντικό ρόλο στις τελικές ιδιότητες σε αυτές τις περιπτώσεις, παίζει και η δομή των υδροπηκτωμάτων. Για παράδειγμα τα συμπολυμερή του DMAM με το NIPAM στο Σχήμα 1.3, παρουσιάζονται διάφορες πιθανές δυνατότητες συνδυασμού των μονομερών για την παρασκευή χημικών υδροπηκτωμάτων διαφόρων αρχιτεκτονικών.

### 1.1.1 Χρωστικές ουσίες

Η δέσμευση χρωστικών ουσιών από χημικά πηκτώματα, οργανικής ή ανόργανης φύσης αποτελεί έναν ερευνητικό τομέα με σημαντικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον.

Μερικά παραδείγματα χρωστικών είναι οι Methylene Blue Hydrate, Crystal Violet, Basic Blue 41 & Acridine Orange Base.

### 1.1.2 Βαθμός διόγκωσης

Ο τύπος που ακολουθεί δίνει τον προσδιορισμό του βαθμού διόγκωσης  $S$ , χημικού υδροπηκτώματος:  $S_d = (W_s - W_d) / W_d$  .

όπου  $W_s$  είναι το βάρος του διογκωμένου υδροπηκτώματος και  $W_d$  είναι το βάρος του ξηρού υδροπηκτώματος στην ίδια θερμοκρασία.

### **1.1.3 Μελέτη προσρόφησης χρωστικών ουσιών**

Για τη μελέτη προσρόφησης των χρωστικών ουσιών σε P(DMAM-co-ANax) (gel) και P(DMAM-co-APTACx) (gel) χρησιμοποιήθηκαν οι χρωστικές Methylene Blue Hydrate, Crystal Violet, Basic Blue & Acridine Orange Base. Κατόπιν, τοποθετήθηκαν στο κάθε διάλυμα προζυγισμένες ποσότητες ξηρού δείγματος P(DMAM-co-ANax) (gel) και P(DMAM-co-APTACx) (gel) τα οποία αφέθηκαν να ισορροπήσουν σε σταθερή θερμοκρασία.

Μετά την απομάκρυνση των gel τα διαλύματα που προέκυπταν τοποθετούνταν σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού προκειμένου να προσδιοριστεί ακριβώς η συγκέντρωσή τους. Κατόπιν παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα και από τις δύο χρωστικές, μετρήθηκε η απορρόφησή τους και τέλος, κατασκευάστηκαν πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης (Λόλλης, 2006).

## **1.2 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΜΕ ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΡΑΣΗ**

### **1.2.1 Μικροοργανισμοί**

Στη ζωή ενός ανθρώπου βασικό κομμάτι αποτελούν οι μικροοργανισμοί που μπορούν να επηρεάζουν το περιβάλλον στο οποίο αναπτύσσονται. Είναι αξιοσημείωτη η χρήση τους σαν εμβόλια για τη θεραπεία και την πρόληψη των μολυσματικών ασθενειών (Κορομηλάς, 2016).

Εκτός βέβαια από τα οφέλη, οι μικροοργανισμοί κυρίως έχουν αρνητικό αντίκτυπο. Για παράδειγμα, ασθένειες σε ζώα και φυτά προκαλούνται από ορισμένα παθογόνα μικρόβια και είναι φορείς αλλοίωσης και αποσύνθεσης οποιασδήποτε οργανικής ουσίας. Οι κύριοι μικροβιακοί παράγοντες αποσύνθεσης σε αερόβιο περιβάλλον είναι οι μύκητες και τα βακτήρια, ενώ μόνο τα βακτήρια μπορούν να δρουν σε αναερόβια μέσα. (Κορομηλάς, 2016).

### **1.2.2 Πολυμερικά υλικά**

Αρκετά μειονεκτήματα παρουσιάζονται και στους συμβατικούς αντιμικροβιακούς παράγοντες χαμηλού μοριακού βάρους, όπως η μόλυνση του περιβάλλοντος και η

τοξικότητα στο ανθρώπινο σώμα. Επίσης, είναι μη πτητικά, χημικά σταθερά και δεν διαπερνούν το δέρμα. (Κορομηλάς, 2016).

### **1.2.3 Ακινήσια πολυμερών**

Τα μικροβιακά κύτταρα που συνδέονται με οποιαδήποτε τεχνητή επιφάνεια σε ένα υγρό περιβάλλον μπορούν να επιβιώσουν και να πολλαπλασιαστούν. Όταν ο αριθμός των κυττάρων αυξάνει, δημιουργείται στην επιφάνεια ένα βιοϋμένιο, που αποτελείται από μία μήτρα πολυσακχαρίτη με ενσωματωμένα κύτταρα. Έτσι, ένα από τα βασικά ζητήματα στην επιστήμη των υλικών και στην ιατρική είναι ο έλεγχος της μικροβιακής ανάπτυξης σε επιφάνειες (Κορομηλάς, 2016).

Ένας από τους πιο ενδεδειγμένους τρόπους για την αποφυγή μόλυνσης της επιφάνειας είναι η αποστείρωση του περιβάλλοντος με τη χρήση απολυμαντικών. (Κορομηλάς, 2016).

Ο καλύτερος τρόπος για την αποφυγή εξάπλωσης των ασθενειών είναι η πρόληψη του σχηματισμού των βιοϋμενίων από εναλλακτικές αντιμικροβιακές πολυμερικές επιφάνειες.

### **1.2.4 Βιοαπόθεση**

Η ανεπιθύμητη συσσώρευση μικροοργανισμών, φυτών και ζώων στην επιφάνεια τεχνητών θαλάσσιων κατασκευών χαρακτηρίζεται με τον όρο «θαλάσσιες βιολογικές αποθέσεις» ή «θαλάσσιες βιοαποθέσεις» (marine biofouling) (Οικονόμου, 2009).

## **1. Βιοστατικά υφαλοχρωμάτων**

Ποικίλες βιοστατικές ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί στα βιοστατικά υφαλοχρώματα. Ενδιαφέρουσα δράση ως βιοστατικά έχουν τα μεταλλικά άλατα πολυσθενών ιόντων. Ο χαλκός κατέχει μια από τις πρώτες θέσεις ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα που έχουν χρησιμοποιηθεί σαν βιοστατικά. (Οικονόμου, 2009).

## **2. Χρώματα αδιάλυτων μητρών**

Σε αυτού του είδους χρώματα χρησιμοποιούνται συνθετικές μήτρες υψηλού μοριακού βάρους. Τέτοιες είναι πολυακρυλικές, βινυλικές και χλωριωμένες μήτρες αδιάλυτες στο νερό. Η αντοχή των πολυμερικών αυτών μητρών στην οξειδωση και τη φωτοοξειδωση βελτιώνει τις δυνατότητές τους. (Οικονόμου, 2009).



### **3. Σύγχρονες προσεγγίσεις**

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες με σκοπό την αντικατάσταση των TBT-SPCs χρωμάτων με κάποιο εξίσου αποτελεσματικό χρώμα.

Μια σύγχρονη προσέγγιση του προβλήματος είναι η χρήση μικρών ινιδίων. Οι ίνες μετά από την επικάλυψη της επιφάνειας με ένα εποξειδικό κολλητικό υλικό φορτίζονται ηλεκτροστατικά. Κατόπιν εφαρμόζονται στην επιφάνεια με ψεκασμό για να προσαρμοστούν κάθετα στην επιφάνεια πριν στεγνώσει το κολλητικό υλικό.

### **4. Χαρακτηριστικά της θάλασσας**

Το χαρακτηριστικό του θαλασσινού νερού είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι το οποίο βρίσκεται σε πολύπλοκο διάλυμα που φέρει την πλειοψηφία των γνωστών στοιχείων.

Διαλυμένα αέρια μπορούν να επιδράσουν στο ρυθμό διάβρωσης και στην ανάπτυξη βιοαποθέσεων. Μια βασική υπόθεση είναι ότι το νερό στην επιφάνεια είναι κορεσμένο σε αέρια όπως  $O_2$ ,  $N_2$ , και  $CO_2$ . Τα χρώματα που έχουν οξειδία του χαλκού επηρεάζονται από την παρουσία οξυγόνου.

#### **1.2.5 Αποδέσμευση ενεργών ουσιών και πολυμερικές μήτρες**

Φαινόμενα ανάπτυξης μικροοργανισμών σε πολυμερικές επιφάνειες που εκτίθενται σε συνθήκες υγρασίας ή μολυσματικές συνθήκες αντιμετωπίζονται επιτυχώς με την ανάπτυξη πολυμερικών υλικών με αντιμικροβιακές ιδιότητες.

Η αντιμικροβιακή δράση των συστημάτων αυτών εξαρτάται από την ικανότητα του βιοκτόνου να έρθει σε επαφή με το κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών. Τα πολυμερή που φέρουν ομάδες τεταρτοταγούς αμμωνίου και φωσφονίου αποτελούν το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων πολυμερών.

Πολλά πλεονεκτήματα εμφανίζονται στα συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης. Εκτός από τη δυνατότητα ελέγχου της συγκέντρωσης που αποδεσμεύεται σημαντικό πλεονέκτημα είναι και η προστασία της ουσίας που φέρεται. (Οικονόμου, 2009).

Τα αντιμικροβιακά πολυμερή με την εκτενέστερη χρήση είναι τα άλατα αμμωνίου (QAs) και φωσφονίου.

#### **1. Άλατα αμμωνίου**

Αποτελούνται από υδρόφιλη κεφαλή και μια αλειφατική αλυσίδα τουλάχιστον 8 ατόμων άνθρακα, γνωστά για την αντιμικροβιακή τους δράση.

## **2. Άλατα φωσφονίου**

Μεγάλη αντιμικροβιακή δράση έχουν τα πολυμερικά άλατα φωσφονίου σε σχέση με τα αντίστοιχα μονομερή αλλά και με τα αντίστοιχα άλατα του αμμωνίου.

## 2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: «ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ»

### 2.1 Φασματοφωτομετρία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού

Η φασματοφωτομετρία απορρόφησης Υπεριώδους – Ορατού βασίζεται στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή μήκους κύματος 160 ως 780 nm.

Η φασματοσκοπία στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας,  $T$ , ή της απορρόφησης,  $A$ , διαλυμάτων που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής  $b$  cm. Η συγκέντρωση,  $C$ , ενός διαλύματος που απορροφά συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση σύμφωνα με την εξίσωση (Γραμμική σύνδεση της συγκέντρωσης  $C$ , ενός διαλύματος με την απορρόφηση (νόμος του Beer)):

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon b C$$

όπου,

- $A$ : η απορρόφηση  $\log P_0/P$
- $T$ : η διαπερατότητα  $P_0/P$
- $P_0$ : η ακτινοβολούμενη ισχύς
- $P$ : η ισχύς μετά της απορρόφησης
- $\epsilon$ : η γραμμομοριακή απορροφητικότητα
- $b$ : το μήκος της διαδρομής ακτινοβολίας (μήκος κυψελίδας)
- $C$ : η συγκέντρωση της ουσίας που απορροφά.

Με την παραπάνω εξίσωση περιγράφεται ο νόμος του Beer και βρίσκει εφαρμογή σε υλικά με περισσότερα από ένα απορροφούντα συστατικά. Αν δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφόρων συστατικών του μίγματος η ολική απορρόφηση ενός τέτοιου συστήματος, δίνεται από την σχέση (Η ολική απορρόφηση συστήματος όπου δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφόρων συστατικών του μίγματος):

$$A_{ολική} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon b C_1 + \epsilon b C_2 + \dots + \epsilon b C_n$$

όπου οι δείκτες 1,2,3,...,n αναφέρονται στα επιμέρους συστατικά του μίγματος.

## **2.2 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)**

Σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις μέσα από μια ποικιλία οργανικών συμπλόκων που σχηματίζει συναντάται ο οργανικός άνθρακας στο νερό και στα απόβλητα. Το TOC δεν έχει να κάνει με την οξειδωτική κατάσταση του οργανικού φορτίου και δεν μετρά άλλα οργανικώς δεσμευμένα στοιχεία.

Τα οργανικά μόρια για τον προσδιορισμό της ποσότητας του οργανικώς δεσμευμένου άνθρακα, πρέπει να σπάσουν και να μετατραπούν σε ένα απλό μοριακό είδος το οποίο να μπορεί να προσδιορίζεται ποσοτικά (Ξένος, 2002).

### **1. Μέθοδος υψηλής θερμοκρασίας με καύση**

Παρακάτω δίνονται τα αρκτικόλεξα/ορισμοί:

- TC= Total Carbon: Ολικός Άνθρακας
- TOC= Total Organic Carbon: Ολικός Οργανικός Άνθρακας
- IC= Inorganic Carbon: Ανόργανος Άνθρακας

Το πεδίο εφαρμογής της δοκιμής είναι φυσικά υδάτινα δείγματα και η περιοχή εργασίας είναι 5-100 mg C/L (Skoog, Holler, & Crouch, 2014), (Ξένος, 2002).

### **2. Αρχή Προσδιορισμού του Ολικού Άνθρακα**

Σε έναν θάλαμο αντίδρασης διοχετεύεται κατάλληλη μικροποσότητα του δείγματος υπό θέρμανση παρουσία ενός οξειδωτικού καταλύτη. Το νερό εξατμίζεται και ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Το CO<sub>2</sub> μεταφέρεται μέσω ρεύματος αερίου (υπερκάθαρος αέρας) σε έναν αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Κατόπιν, το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μία παγίδα αλογόνων για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer). (Skoog, Holler, & Crouch, 2014), (Ξένος, 2002).

### **3. Αρχή Προσδιορισμού του Ανόργανου Άνθρακα**

Ο ανόργανος άνθρακας αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα και στα όποια ανθρακικά άλατα περιέχονται στο δείγμα. Όλα τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα οξινίζοντας το δείγμα με υδροχλωρικό οξύ (HCl) σε pH χαμηλότερο από 3. Κατόπιν διαβιβάζεται από το δείγμα το φέρον αέριο

(υπερκάθαρος αέρας), οπότε το διοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε και το διοξείδιο του άνθρακα που υπήρχε διαλυμένο.

#### **4. Αρχή Προσδιορισμού του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)**

Ο ολικός οργανικός άνθρακας προσδιορίζεται με τον παρακάτω τρόπο:

$$\text{TOC}=\text{TC}-\text{IC}$$

### **2.3 Ολικό Άζωτο (TN)**

Στην περιοχή συγκεντρώσεων 0.5 έως 1000 mg/L η παρακάτω μέθοδος καλύπτει τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου σε υδατικά δείγματα (Skoog, Holler, & Crouch, 2014), (Ξένος, 2002).

#### **1. Μέθοδος υψηλής θερμοκρασίας με καύση**

Παρακάτω δίνονται τα αρκτικόλεξα/ορισμοί:

TN= Total Nitrogen: Ολικό Άζωτο

Το πεδίο εφαρμογής της δοκιμής είναι φυσικά υδάτινα δείγματα και η περιοχή εργασίας είναι 1-100 mg N/L.

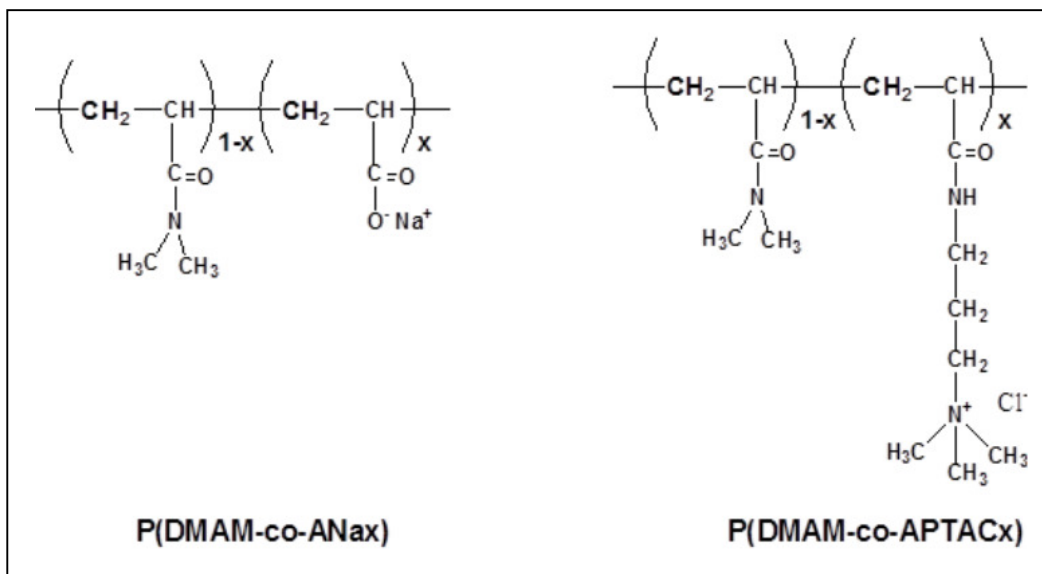
#### **2. Αρχή Προσδιορισμού του Ολικού Αζώτου**

Κατάλληλη μικροποσότητα του δείγματος διοχετεύεται σε ένα θάλαμο αντίδρασης υπό θέρμανση, παρουσία ενός οξειδωτικού καταλύτη. Το νερό εξατμίζεται και το χημικά διασυνδεδεμένο άζωτο οξειδώνεται σε NO. Στη συνέχεια το NO μεταφέρεται μέσω ρεύματος αερίου (υπερκάθαρος αέρας) σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Κατόπιν, το φέρον αέριο φέρει σε επαφή το παραγόμενο NO με όζον (O<sub>3</sub>) με αποτέλεσμα την παραγωγή μετασταθούς διοξειδίου του αζώτου (NO<sub>2</sub>\*). Καθώς το NO<sub>2</sub>\* αποδιεγείρεται εκπέμπει φως το οποίο καταγράφεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή. Το παραγόμενο σήμα εκπομπής φωτός αποτελεί μέτρο του ολικά χημικά διασυνδεδεμένου αζώτου στο δείγμα (Skoog, Holler, & Crouch, 2014), (Ξένος, 2002).

### 3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: «ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ»

#### 3.1 Πειράματα Προσρόφησης των Οργανικών Χρωστικών Basic Blue 41 και Acridine Orange base από Χημικά Υδροπηκτώματα

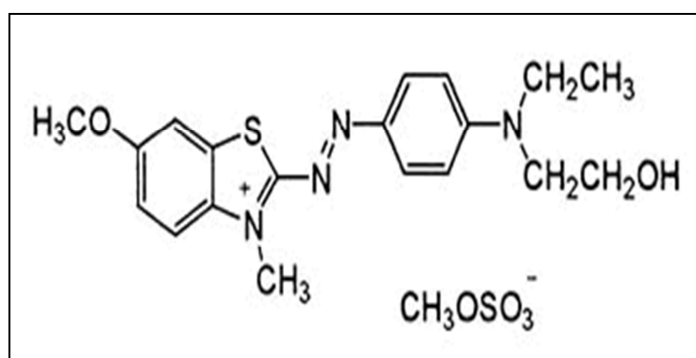
Χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω χημικά υδροπηκτώματα.



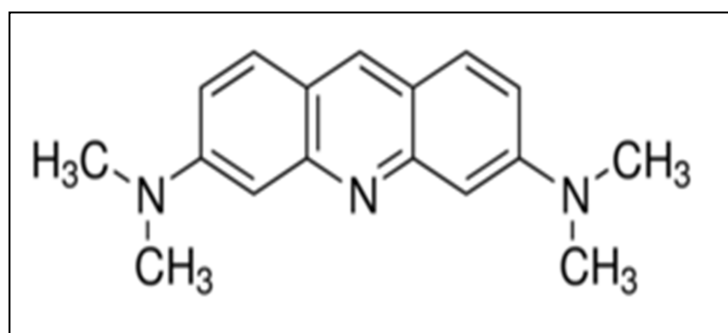
Στον Πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται το είδος και το ποσοστό του φορτίου για κάθε τύπο χημικού υδροπηκτώματος που χρησιμοποιήθηκε στις παρούσες μελέτες προσρόφησης.

Συμβολισμός	Φορτίο	x
A4	-	0.10
A6	-	0.20
A7	-	0.30
A8	+	0.50
A9	+	0.25
A10	+	0.75
A11	+	1

Στα Σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι χημικοί τύποι των δύο οργανικών χρωστικών που μελετήθηκαν.



Basic Blue-41



Acridine Orange Base

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται οι αρχικές μάζες των υδροπηκτωμάτων που ζυγίστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση διαλυμάτων όγκου 20mL και συγκέντρωσης  $10^{-5}$ M.

Το αρχικό βάρος, δηλαδή στεγνών, gels.

	Basic Blue 41	Acridine Orange base
	m(g)	m(g)
<b>A4</b>	0,021	0,021
<b>A6</b>	0,021	0,020
<b>A7</b>	0,017	0,018
<b>A8</b>	-	0,023
<b>A9</b>	-	0,020

<b>A10</b>	-	0,022
<b>A11</b>	-	0,022

Έπειτα από τρεις μέρες προσρόφησης τα υδροπηκτώματα απομακρύνθηκαν από τα διαλύματα, ξηράθηκαν και επαναζυγίστηκαν. Τα αποτελέσματα των ζυγίσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα που ακολουθεί:

	<b>Basic Blue 41</b>	<b>Acridine Orange base</b>
	<b>m(g)</b>	<b>m(g)</b>
<b>A4</b>	0,024	0,024
<b>A6</b>	0,025	0,024
<b>A7</b>	0,018	0,018
<b>A8</b>	-	0,022
<b>A9</b>	-	0,022
<b>A10</b>	-	0,021
<b>A11</b>	-	0,022

Από τους δύο Πίνακες αυτούς υπολογίστηκε η ποσότητα των χρωστικών που προσροφήθηκε σε κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα που ακολουθεί:

	<b>Basic Blue 41</b>	<b>Acridine Orange base</b>
	<b><math>\Delta m(g)</math></b>	<b><math>\Delta m(g)</math></b>
<b>A4</b>	0,003	0,003
<b>A6</b>	0,004	0,004
<b>A7</b>	0,001	0
<b>A8</b>	-	0
<b>A9</b>	-	0,020
<b>A10</b>	-	0
<b>A11</b>	-	0



Μετά την απομάκρυνση των υδροπηκτωμάτων μετρήθηκαν με φασματοφωτομετρία απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού τα διαλύματα των χρωστικών.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στο φασματοφωτόμετρο πριν και μετά τη διαδικασία της προσρόφησης παρουσιάζονται για την κάθε μία χρωστική στους Πίνακες που ακολουθούν. Ο πρώτος Πίνακας παρουσιάζει τις τιμές απορρόφησης της χρωστικής για τα μήκη κύματος που καταγράφονται τα μέγιστα των κορυφών. Ο δεύτερος Πίνακας παρουσιάζει τις τιμές της απορρόφησης στα μήκη κύματος που καταγράφονται τα μέγιστα των κορυφών μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας της προσρόφησης.

#### **Basic Blue 41**

<b>Wavelength</b>	<b>Abs</b>
<b>591,50</b>	2,734
<b>412,00</b>	0,108
<b>340,50</b>	0,140

#### **A4 - A6**

<b>Wavelength</b>	<b>Abs</b>
<b>598,50</b>	2,657
<b>412,50</b>	0,141
-	-

#### **A7**

<b>Wavelength</b>	<b>Abs</b>
<b>608,50</b>	0,993
<b>414,50</b>	0,051
-	-

Τα αποτελέσματα από τη φασματοφωτομετρία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού μας δείχνουν ότι για την περίπτωση των υδροπηκτωμάτων A4 και A6 δεν υπάρχει σημαντική

ικανότητα προσρόφησης της μελετούμενης χρωστικής, ενώ στην περίπτωση του υδροπηκτώματος A7 η προσρόφηση ήταν της τάξης του 64%.

Ομοίως ακολουθούν η παρουσίαση των αποτελεσμάτων για τη δεύτερη μελετούμενη χρωστική.

#### **Acridine Orange**

<b>Wavelength</b>	<b>Abs</b>
<b>489,00</b>	2,012
<b>469,50</b>	2,076
<b>340,50</b>	0,020

#### **A4**

<b>Wavelength</b>	<b>Abs</b>
<b>489,50</b>	1,562
<b>471,00</b>	1,546
<b>340,50</b>	0,050

#### **A6**

<b>Wavelength</b>	<b>Abs</b>
<b>490,50</b>	0,424
<b>333,00</b>	0,031
-	-

#### **A7**

<b>Wavelength</b>	<b>Abs</b>
<b>473,00</b>	0,153

**A8**

<b>Wavelength</b>	<b>Abs</b>
<b>489,50</b>	1,977
<b>470,00</b>	2,036
<b>340,50</b>	0,016

**A9 - A10 - A11**

<b>Wavelength</b>	<b>Abs</b>
<b>489,00</b>	2,012
<b>469,50</b>	2,076
<b>340,50</b>	0,020

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης για όλα τα υδροπηκτώματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη συγκεκριμένη χρωστική παρουσιάζονται στον Πίνακα που ακολουθεί

	<b>Basic Blue 41</b>	<b>Acridine Orange base</b>
	<b>% Removal</b>	<b>% Removal</b>
<b>A4</b>	2,8	22,36
<b>A6</b>	2,8	78,92
<b>A7</b>	63,67	92,39
<b>A8</b>	-	1,73
<b>A9</b>	-	0
<b>A10</b>	-	0
<b>A11</b>	-	0

### **3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΠΟΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΒΙΟΣΤΑΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΑΠΟ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ**

Στη διαδικασία της μελέτης για την αποδέσμευση βιοστατικού υλικού από πολυμερικές μήτρες, χρησιμοποιήσαμε μετρήσεις Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) και Ολικού Αζώτου (TN).

Σε προκαθορισμένα τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιήθηκαν οι κατάλληλες μετρήσεις. Για να ξεκινήσουμε το πείραμα πήραμε υπερκαθαρό νερό.

Ο σκοπός του πειράματος ήταν να μετρήσουμε το νερό όπως ήταν αρχικά και στην συνέχεια να προσθέσουμε ένα κομματάκι από την πολυμερική μήτρα στο δείγμα του νερού ώστε να δούμε την διαφορά που θα παρουσιαζόταν σε ότι αφορά τις μετρήσεις Ολικού Οργανικού Άνθρακα και Ολικού Αζώτου. Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις (4) διαφορετικές πολυμερικές μήτρες με διαφορετικό ποσοστό βιοστατικού υλικού:

1. Η πρώτη ήταν η (P50 10%) με βάρος 0,659 g.
2. Η δεύτερη μήτρα ήταν η (P58 5%) με βάρος 0,687 g.
3. Η Τρίτη μήτρα ήταν η (P58 10%) με βάρος 0,665 g.
4. Τέλος ήταν η μήτρα (P58 20%) με βάρος 0,695 g.

Η διαδικασία λοιπόν που έπρεπε να γίνει ήταν να πάρω ένα δείγμα μήτρας από κάθε μία και να την βάλω στο υπερκαθαρό νερό και να το αφήσω μέσα 10 μέρες ώστε να δω τα αποτελέσματα και την διαφορά που θα παρουσιαζόταν στο νερό. Στο μεταξύ έπρεπε να κάνω μετρήσεις στο κάθε δείγμα ξεχωριστά. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν πρώτα στη μισή ώρα μετά από την προσθήκη της μήτρας στο νερό. Έπειτα η δεύτερη μέτρηση έγινε στην μια ώρα, η τρίτη στις δύο ώρες, η τέταρτη στις δύο μέρες και η τελευταία μέτρηση έγινε μετά την πάροδο δύο εβδομάδων που είναι και η τελευταία μέρα του πειράματος.

Το πείραμα αυτό έγινε με ένα δείγμα από κάθε μια μήτρα, όπως και προαναφέρθηκε. Κόψαμε λοιπόν την μήτρα σε έξι (6) κομματάκια ζυγίζοντας τα για να βρούμε την μάζα τους. Επιλέγουμε ένα από τα κομματάκια το οποίο είναι πιο κοντά στο βάρος των 0,100 g. Στη συνέχεια χρησιμοποιούμε φιάλες στις οποίες βάζουμε εκατό (100) ml νερού και τα βάζουμε να αναδεύονται με μαγνητάκια στους αναδευτήρες.

Για την μέτρηση των δειγμάτων στο μηχάνημα του TOC-analyzer παίρνουμε δείγμα 1 ml και το βάζουμε σε δοκιμαστικό σωλήνα όπου προηγουμένως έχουμε προσθέσει 9 ml

υπερκάθαρου νερού. Έπειτα για να μείνει η φιάλη στα εκατό (100) ml προσθέτουμε 1 ml υπερκάθαρου νερού πίσω στην φιάλη.

**1. Μάζα δειγμάτων μήτρων: (P50 10%)**

<b>P50 10%</b>
<b>m= 0,093 g</b>

P50 (10%)	TC(mgC/L)	IC(mgC/L)	TN (mgN/L)	TOC (mgC/L)
20m	3.026	1.503	0	1.523
30m	0.8	0.339	0	0.461
2h	1.032	0.444	0.132	0.589
4d	2.12	0.865	0.267	1.254
6d	1.349	0.592	0.1	0.757
10d	1.807	0.539	0.125	1.268
<b>2w</b>	<b>2.248</b>	<b>0.693</b>	<b>0.237</b>	<b>2.255</b>

**2. Μάζα δειγμάτων μήτρων: (P58 5%)**

<b>P58 5%</b>
<b>m= 0,126 g</b>

P58 (5%)	TC(mgC/L)	IC(mgC/L)	TN(mgN/L)	TOC(mgC/L)
30m	2.263	0.429	0	1.834

1h	1.016	0.433	0	0.582
2h	1.36	0.464	0.385	0.896
2d	2.098	0.71	0.217	1.387
10d	1.147	0.49	0	0.658
<b>2w</b>	<b>5.706</b>	<b>0.604</b>	<b>0.233</b>	<b>5.103</b>

### 3. Μάζα δειγμάτων μήτρων: (P58 10%)

<b>P58 10%</b>
<b>m= 0,114 g</b>

(P58 10%)	TC(mgC/L)	IC(mgC/L)	TN(mgN/L)	TOC(mgC/L)
30m	1.206	0.469	0.118	0.744
1h	1.04	0.438	0	0.602
2h	1.958	1.064	0.271	0.894
2d	1.502	0.525	0.256	0.977
10d	10.35	0.38	0.465	9.97
<b>2w</b>	<b>12.85</b>	<b>0.43</b>	<b>1.163</b>	<b>12.42</b>

### 4. Μάζα δειγμάτων μήτρων: (P58 20%)

<b>P58 20%</b>
<b>m= 0,119 g</b>

<b>(P58 20%)</b>	<b>TC(mgC/L)</b>	<b>IC(mgC/L)</b>	<b>TN(mgN/L)</b>	<b>TOC(mgC/L)</b>
30m	3.165	0.438	0.466	2.727
1h	3.343	0.681	1.401	2.662
2h	6.504	3.799	0.594	2.705
2d	6.303	0.633	0.878	5.75
10d	4.321	0.333	0.902	3.988
<b>2w</b>	<b>5.267</b>	<b>0.42</b>	<b>1.007</b>	<b>5.225</b>

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η θετικά φορτισμένη χρωστική Basic Blue-41 προσροφήθηκε αποτελεσματικά μόνο από τα αρνητικά φορτισμένα χημικά υδροπηκτώματα λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Η προσρόφησης της αυξήθηκε με την αύξηση του ποσοστού του αρνητικού φορτίου του χημικού υδροπηκτώματος
- Η χρωστική Acridine Orange Base παρουσίασε επίσης υψηλή προσρόφηση στα αρνητικά φορτισμένα υδροπηκτώματα λόγω της ανάπτυξης δεσμών των ατόμων N με τις καρβοξυλομάδες.
- Η προκαταρκτική μελέτη της αποδέσμευσης του βιοστατικού υλικού από τις πολυμερικές μήτρες έδειξε μία σταδιακή αύξηση με το χρόνο υποδεικνύοντας ότι τα συγκεκριμένα υλικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές fouling release (FR).



## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2014). *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης* (6th edition εκδ.). (Μ. Καραγιάννης, & Κ. Ευσταθίου, Μεταφρ.) Αθήνα: ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ.
- Θηβαίος, Γ. (2008). ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΥΔΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΩΝ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ Ν,N-ΔΙΜΕΘΥΛΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟ ΚΑΙ Ν-ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟ ΣΕ ΜΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ - ΤΕΤΡΑΪΔΡΟΦΟΥΡΑΝΙΟΥ. *ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ-ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ-ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ*. ΠΑΤΡΑ: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ.
- Κορομηλάς, Ν. (2016). ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΥ ΦΕΡΟΥΝ ΒΙΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ. *ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ-ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ-ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ-ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ*. ΠΑΤΡΑ: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ.
- Λόλης, Μ. (2006). ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ (ΗΜΙ)ΔΙΑΠΛΕΚΟΜΕΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΥΔΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΩΝ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ Ν-ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟ Η/ΚΑΙ Ν,N-ΜΕΘΥΛΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟ. *ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ-ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ*. ΠΑΤΡΑ: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ.
- Ξένος, Κ. (2002). *Αναλυτική χημεία*. Αθήνα: Μακεδονικές Εκδόσεις.
- Οικονόμου, Ε. (2009). ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΣΥΜΛΟΚΑ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΜΕ ΑΝΤΙΘΕΤΑ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ. *ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ-ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ*. ΠΑΤΡΑ: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ.
- Πούλος, Κ. (2016). *Department of Aquaculture Laboratory of Fish Pathology*. Μεσολόγγι: ΤΕΙ Δυτικής Ελλάδας.