

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ: Η ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΚΑΙ Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΜΕ ΤΟ ΜΕΘΥΛΕΝΟΧΛΩΡΙΔΙΟ ΩΣ ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΠΙΔΕΙΞΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΤΟΥ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΑΛΟΓΟΝΟΜΕΝΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.

Α. Μαρούλης, Κ. Χατζηαντωνίου, Λ. Κεφαλά, Μ. Μπαγανά

Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 54124, email: apm@auth.gr

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το όζον είναι ένα φυσικό συστατικό της ατμόσφαιρας, που παράγεται στα ψηλότερα στρώματά της, δηλαδή στη στρατόσφαιρα, με την επίδραση του υπεριώδους τμήματος της ηλιακής ακτινοβολίας σε μόρια οξυγόνου. Η στιβάδα (ή στρώμα) του όζοντος της ανώτερης ατμόσφαιρας προστατεύει τη γήινη ζωή από την υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου, που είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη για τους οργανισμούς.

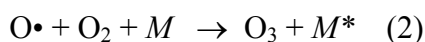
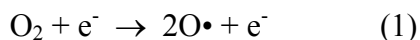
Σκοπός αυτού του πειράματος είναι να κατανοήσουν οι μαθητές / φοιτητές τη σημασία της στοιβάδας του όζοντος και τα καταστροφικά αποτελέσματα που έχουν σ' αυτήν τα πτητικά αλογονοπαράγωγα των υδρογονανθράκων. Επιπρόσθετα, στοχεύει να τους εξοικειώσει με ορισμένες αντιδράσεις που σχετίζονται με το όζον.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Επιλογή μεθόδου παρασκευής όζοντος

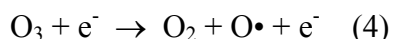
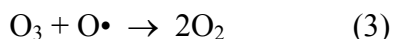
2.1.1. Μέθοδοι

α. Με ηλεκτρική εκκένωση: Είναι η μέθοδος παράγωγής όζοντος που χρησιμοποιείται στην κατεργασία του νερού. Κατά τη διεργασία αυτή, το όζον παράγεται σε μία ειδική συσκευή, τον οζονιστήρα, από ξηρό και φιλτραρισμένο ατμοσφαιρικό αέρα ή από καθαρό οξυγόνο με ηλεκτρική εκκένωση ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια τάσης 10 έως 20 kV. Με την δημιουργία ηλεκτρικής εκκένωσης, τα μόρια του οξυγόνου (O_2) διασπώνται σε $O\bullet$, που ενώνονται με άλλα μόρια O_2 δίνοντας O_3 σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:



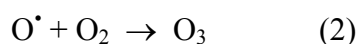
όπου το M παριστάνει ένα μόριο ενός ενεργοποιημένου αδρανούς αερίου (π.χ. N_2), που απορροφά το πλεόνασμα ενέργειας που εκλύεται (**acquired**) κατά τον σχηματισμό του μορίου του όζοντος.

Ταυτόχρονα όμως με την παραγωγή όζοντος γίνεται και διάσπασή του, επειδή το ατομικό οξυγόνο ή τα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια αντιδρούν με το μόριο του όζοντος σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:

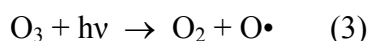


Έτσι, σύμφωνα με τους παραπάνω μηχανισμούς, η απόδοση της μεθόδου είναι αποτέλεσμα του ανταγωνισμού ανάμεσα στα στάδια (1) - (2) και (3) - (4). Η απόδοση αυτή, όταν χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας ως πηγή οξυγόνου κυμαίνεται γύρω στο 5%, ενώ όταν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο κυμαίνεται από 5 έως 16%. Επίσης, από την βιβλιογραφία φαίνεται ότι η απόδοση επηρεάζεται από: τη θερμοκρασία των εισαγομένων αερίων, την περιεκτικότητά τους σε οξυγόνο (**oxygen content**), την παρουσία ξένων προσμίξεων (**contaminants**) στην αέρια φάση, την ηλεκτρική ενέργεια (**power**) και τη ροή των αερίων (**gas flow**).

β. Φωτοχημικά: Κατά την μέθοδο αυτή, το όζον παράγεται με μία διεργασία παρόμοια με αυτή που σχηματίζεται στη στρατόσφαιρα. Έτσι, μία ποσότητα οξυγόνου ή ξηρού αέρα ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία μήκους κύματος, λ, μικρότερου από 242 nm. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας που μπορεί να διασπαστεί τα μόρια του οξυγόνου σε άτομα οξυγόνου. Κάθε άτομο οξυγόνου μπορεί στη συνέχεια να συνδυαστεί με ένα γειτονικό μόριο O₂ παράγοντας ένα μόριο όζοντος:



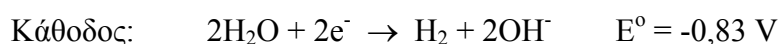
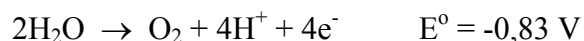
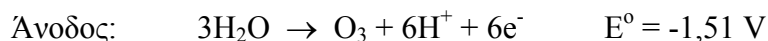
Πρακτικά είναι πολύ δύσκολο να παράγουμε φως με το κατάλληλο μήκος κύματος (λ ≅ 242 nm) για την παράγωγή όζοντος από το οξυγόνο χωρίς την ταυτόχρονη παρουσία μικρότερων ή μεγαλύτερων μηκών κύματος όπου γίνεται φωτόλυση του όζοντος (200 ≤ λ ≤ 308 nm) σύμφωνα με την αντίδραση:



Συγκριτικά με τη μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης, η φωτοχημική μέθοδος έχει πολύ μικρή απόδοση, χρησιμοποιείται όμως για την παραγωγή μικρών ποσοτήτων όζοντος για εργαστηριακούς σκοπούς, την απομάκρυνση οσμών, κ.ά.

γ. Με ηλεκτρόλυση του νερού: Οι χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος που δίνουν η μέθοδος της ηλεκτρικής εκκένωσης και η φωτοχημική μέθοδος δεν επιτρέπουν την χρήση του σε πολλές πράσινες χημικές διεργασίες, όπου είναι απαραίτητες μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος (π.χ. την διάσπαση των ανθεκτικών οργανικών ρύπων). Αντιθέτως, η παραγωγή όζοντος με ηλεκτροχημικές διεργασίες και πιο συγκεκριμένα με ηλεκτρόλυση του νερού επιτρέπει τη λήψη ποσοτήτων ικανών να χρησιμοποιηθούν σε παρόμοιες διεργασίες.

Κατά την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού, το όζον παράγεται στην άνοδο, ενώ στην κάθοδο εκλύεται υδρογόνο. Παράλληλα όμως με το όζον στην άνοδο εκλύεται και οξυγόνο. Έτσι, οι αντιδράσεις που γίνονται κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή του όζοντος είναι:



Για τα ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται Pt, βοριούχος άνθρακας (**glassy carbon**), **boron doped-diamond**, PbO₂ και PbO₂/Ebonex (το Ebonex είναι ένα εμπορικό υλικό που βασίζεται στα υποξείδια του τιτανίου), ενώ ως ηλεκτρολύτες υδατικά διαλύματα H₂SO₄, HClO₄ ή H₃PO₄.

Για έναν δεδομένο συνδυασμό ηλεκτρολύτη / ηλεκτροδίου η απόδοση της μεθόδου εξαρτάται από την πυκνότητα του ρεύματος και τη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη. Όσο

μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα του ρεύματος και μικρότερη η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, ιδιαίτερα γύρω από την περιοχή της ανόδου, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση της μεθόδου. Στις βέλτιστες συνθήκες, η απόδοση αυτή, δηλαδή ο λόγος του παραγόμενου όζοντος προς το οξυγόνο, που επίσης παράγεται στην άνοδο, μπορεί να φτάσει μέχρι και το 30%.

Τα **πλεονεκτήματα** της παραγωγής του όζοντος με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης του νερού απέναντι στις άλλες μεθόδους (μέθοδος της ηλεκτρικής εκκένωσης και φωτοχημική μέθοδος) είναι ότι:

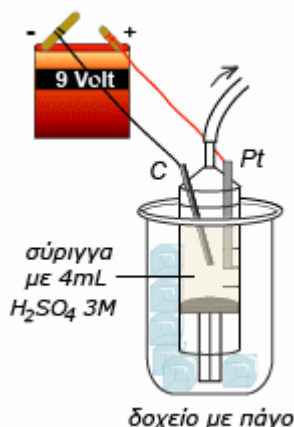
1. οι συγκεντρώσεις του όζοντος που λαμβάνονται είναι κατά πολύ υψηλότερες
2. το παραγόμενο όζον είναι απολύτως καθαρό, ενώ το όζον που λαμβάνεται με τη μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης, όταν χρησιμοποιείται αέρας ως πρώτη ύλη, περιέχει σωματίδια και οξείδια του αζώτου (NO_x).
3. οι ταχύτητες των οξειδώσεων με το ηλεκτρολυτικώς παραγόμενο όζον μπορεί να είναι σημαντικά υψηλότερες από αυτές που επιτυγχάνονται με το όζον που παράγεται πηγές όζοντος

Το βασικό **μειονέκτημα** της ηλεκτρολυτικής παραγωγής του όζοντος σε ευρεία κλίμακα, είναι το υψηλό κόστος της. Προς το παρόν, είναι 2 με 5 φορές πιο ακριβή από την μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης εξαιτίας της μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας και της ανάγκης μεταφοράς των οξέων. Η ανάπτυξη νέων ηλεκτροδίων και μεμβρανών προς τα οποία στρέφεται σήμερα η έρευνα πιστεύεται ότι θα ελαττώσει το κόστος παραγωγής και θα επιτρέψει την ευρύτερη εφαρμογή της μεθόδου.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Επιλογή μεθόδου - Συσκευή

Ως μέθοδος παραγωγής του όζοντος επιλέχθηκε η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης του νερού. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την παραγωγή ποσοτήτων όζοντος ικανών να χρησιμοποιηθούν σε πολλές πράσινες χημικές διεργασίες. Επιπλέον η ηλεκτρολυτική μέθοδος, αν και σε ευρύτερη κλίμακα είναι ακριβότερη της μεθόδου ηλεκτρικής εκκένωσης, σε εργαστηριακό επίπεδο αποδεικνύεται κατά πολύ φθηνότερη. Μια απλή ηλεκτρολυτική συσκευή, όπως αυτή που χρησιμοποιήσαμε, μπορεί να κατασκευαστεί πολύ εύκολα με απλά υλικά που υπάρχουν σε κάθε χημικό εργαστήριο.



Σε αυτό το πείραμα, η ηλεκτρολυτική συσκευή αποτελείται από μία κοινή πλαστική σύριγγα των 10mL, στην οποία έχουν προσαρτηθεί, ως ηλεκτρόδια, μία μύτη μολυβιού από γραφίτη (ηλεκτρόδιο άνθρακα) και ένα μικρό και μακρόστενο πλακίδιο από λευκόχρυσο (ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου). Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα H_2SO_4 3M, ενώ ως πηγή ηλεκτρικού ρεύματος δύο μπαταρίες των 4,5V συνδεδεμένες σε σειρά. Η σύνδεση με την πηγή ρεύματος γίνεται έτσι, ώστε το ηλεκτρόδιο άνθρακα να αποτελεί την κάθοδο της ηλεκτρολυτικής συσκευής και το ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου την άνοδο.

Επειδή η ποσότητα του όζοντος, που παράγεται, εξαρτάται και από την θερμοκρασία στην περιοχή της ανόδου, η συσκευή τοποθετείται σε ένα

δοχείο με πάγο. Σύμφωνα με τους Ibanez et al. (2005) μία παρόμοια συσκευή ηλεκτρόλυσης μπορεί να παράγει συνολικά 7-8mL αερίων ανά λεπτό από τα οποία το όζον αποτελεί το 0,25% (2500ppm).

3.2. Απαιτούμενα αντιδραστήρια

• Διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4), 3M • Αραιό διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) • Διάλυμα ιωδιούχου καλίου (KI) 0,001 M • Διάλυμα θειοθειικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,005M (πρότυπο διάλυμα).	• Διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) • Διάλυμα αμύλου • Πάγος • Βαμβάκι
---	--

Επειδή τα διαλύματα του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ είναι ασταθή απαιτείται η τιτλοδότησή τους κατά την ημέρα της χρήσης τους. Η τιτλοδότηση αυτή έγινε με πρότυπο διάλυμα ιωδικού καλίου (KIO_3) 0,004M.

Επιλογή οργανοχλωριομένου διαλύτη: Ως οργανοχλωριομένος διαλύτης επιλέχθηκε το διχλωρομεθάνιο (μεθυλενοχλωρίδιο, CH_2Cl_2). Τα κριτήρια επιλογής του έχουν σχέση τόσο με την ασφάλεια και τις επιπτώσεις στην υγεία όσο και με το γεγονός ότι είναι ένας κοινός οργανικός διαλύτης που μπορεί να βρεθεί σε κάθε χημικό εργαστήριο.

Στον πίνακα 1 αναγράφονται σχετικές τιμές για ορισμένους κοινούς οργανοχλωριομένους διαλύτες που δίνει το Εθνικό Ινστιτούτο για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) του Καναδά κατόπιν σύγκρισης στοιχείων που προέρχονται από διεθνείς οργανισμούς, όπως για παράδειγμα ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας. Όπως φαίνεται το διχλωρομεθάνιο δεν είναι εύφλεκτο και παρουσιάζει συγκριτικά τις μεγαλύτερες ή μία από τις μεγαλύτερες τιμές όσον αφορά στα διάφορα όρια, γεγονός που δικαιολογεί την επιλογή του. Να αναφέρουμε επίσης ότι η άμεσα επιβλαβής για τη ζωή και την υγεία συγκέντρωση (IDLH) για το όζον είναι 5 ppm.

ΔΙΑΛΥΤΗΣ	Flash Point (°F)	Odor Threshold (ppm)	PEL (ppm)	STEL (ppm)	IDLH (ppm)
1,1-διχλωροαιθένιο	56	26	1	2	50
1,1,2,2-τετραχλωροαιθένιο	-	72	1, S	(-)	100
1,1,1-τριχλωροαιθένιο	-	390	350	450	100
1,1,2-τριχλωροαιθένιο	-	(-)	10, S	(-)	100
1,2,3-τρίχλωροπροπάνιο	164	(-)	10	(-)	100
τετραχλωροαιθένιο	-	47	25	(-)	150
τετραχλωράνθρακας	-	250	2	(-)	200
χλωροφόρμιο	-	192	2	(-)	500
τριχλωροαιθένιο	-	82	50	200	1000
1,2-διχλωροαιθένιο	37	(-)	200	(-)	1000
διχλωρομεθάνιο	-	160	500	1000	2300
1,1-διχλωροαιθένιο	17	445	100	(-)	3000

S (skin): η ουσία αναφέρεται ως άμεσα απορροφήσιμη από το υγιές δέρμα.

(επιτρεπτό όριο έκθεσης **permissible exposure limit PEL**) (όριο βραχυπρόθεσμης έκθεσης **short-term exposure limit STEL**) (συγκεντρώσεις άμεσα επικίνδυνες για τη ζωή ή την υγεία **immediately dangerous to life or health concentrations, IDLH**)

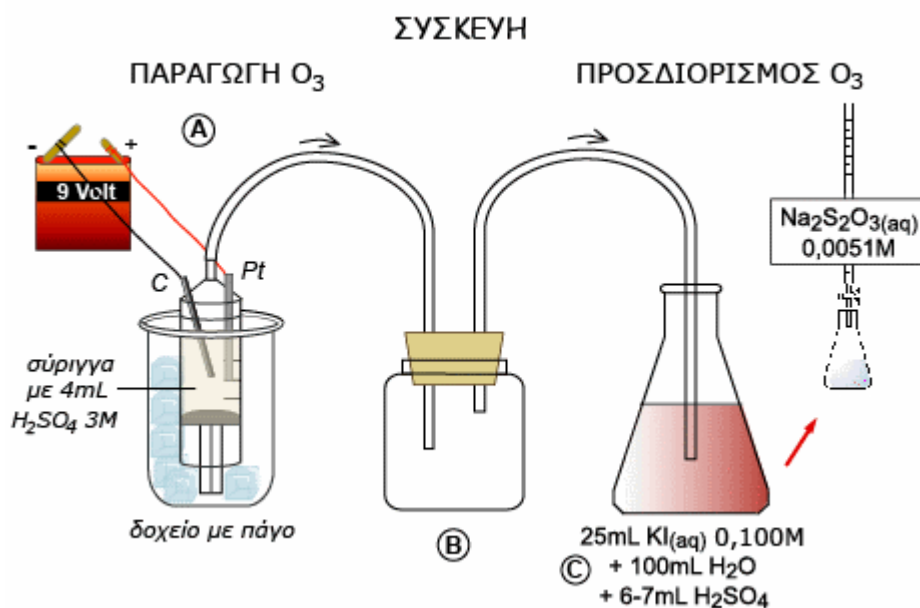
3.3. Υλικά

• Ηλεκτρολυτική συσκευή • Ηλεκτρόδια C και Pt • 2 μπαταρίες 4,5 V σε σειρά • Καλώδια και κροκοδειλάκια • Μικρό γυάλινο δοχείο • Πώμα με δύο οπές • Πλαστικά ή λαστιχένια σωληνάκια • Μεταλλικά στηρίγματα (2) • Λαβίδες (3)	• Ποτήρια ζέσεως 100mL, 600mL • Ογκομετρικός κύλινδρος 100mL • Προχοΐδα 50 mL • Κωνική φιάλη 250 mL • Σιφόνια 10 mL, 2mL • Χωνί • Χαρτί ιωδιούχου καλίου- αμύλου • Πεχαμετρικό χαρτί
---	--

Πειραματική διάταξη: Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, η πειραματική διάταξη αποτελείται από:

1. δύο μπαταρίες των 4,5V συνδεδεμένες στη σειρά
2. την ηλεκτρολυτική συσκευή (σύριγγα)
3. ένα δοχείο με πάγο μέσα στο οποίο τοποθετείται ηλεκτρολυτική συσκευή
4. ένα δοχείο (B) με πώμα που φέρει δύο οπές στις οποίες προσαρμόζονται πλαστικά σωληνάκια για την προσαγωγή και την απαγωγή των αερίων
5. και μια κωνική φιάλη των 250mL.

Η ηλεκτρολυτική συσκευή, το δοχείο B και η κωνική φιάλη συνδέονται μεταξύ τους με πλαστικά ή λαστιχένια σωληνάκια.



3.4. Πειραματική διαδικασία

Κατά την διάρκεια του πειράματος, η πειραματική διαδικασία περιγράφεται παρακάτω, επαναλαμβάνεται δύο φορές:

Την πρώτη φορά προσδιορίζεται τον όζον που παράγεται κατά την ηλεκτρόλυση: η ηλεκτρολυτική συσκευή λειτουργεί για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα (10-15min) και το όζον που παράγεται προσδιορίζεται με ιωδομετρία. Σε αυτή τη φάση του πειράματος, το δοχείο B είναι κενό.

Τη δεύτερη φορά, παρεμβάλλουμε ένα κομμάτι βαμβάκι εμποτισμένο με διχλωρομεθάνιο στο δοχείο B. Η ηλεκτρολυτική συσκευή λειτουργεί για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα (10-15min) και τον όζον που τυχόν απομένει μετά την αντίδραση στο δοχείο B προσδιορίζεται ιωδομετρικά.

Πειραματικό πρωτόκολλο

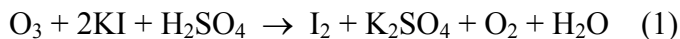
1. Εισάγουμε 25mL διαλύματος KI 0,1M σε μία κωνική των 250mL. Προσθέτουμε στην κωνική: 100ml H₂O, από το αραιό διάλυμα H₂SO₄ μέχρι το pH να γίνει ~ 3 (περίπου 6-7 ml) και 1-2 ml από το διάλυμα αμύλου.
2. Στηρίζουμε την κωνική στη δεξιά λαβίδα του στηρίγματος.
3. Συνδέουμε το ηλεκτρόδιο του γραφίτη με τον αρνητικό πόλο της μπαταρίας και το ηλεκτρόδιο του λευκόχρυσου με τον θετικό.
4. Διαβρέχουμε ένα χαρτί ιωδιούχου καλίου αμύλου με 1-2 σταγόνες νερό, το πλησιάζουμε στην έξοδο (αερίων) του δοχείου B και το αποσύρουμε μόλις αποκτήσει μπλε χρώμα.
5. Εισάγουμε την έξοδο αερίων του δοχείου B στην κωνική φιάλη.
Προσοχή: Η έξοδος των αερίων πρέπει να βυθίζεται καλά μέσα στο υγρό. Αναμένουμε για 10 λεπτά ανακινώντας το υγρό στη φιάλη με μία ράβδο.
6. Αποσυνδέουμε την μπαταρία.
7. Γεμίζουμε την προχοΐδα με το διάλυμα του Na₂S₂O₃ και ογκομετρούμε το διάλυμα της κωνικής (μπλε χρώμα). Το πέρας της ογκομέτρησης υποδηλώνεται με τον αποχρωματισμό του διαλύματος.
8. Σημειώνουμε τον όγκο του διαλύματος Na₂S₂O₃ που απαιτήθηκε.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα που πήραμε κατά τους δύο διαδοχικούς προσδιορισμούς του όζοντος - απουσία ή παρουσία CH₂Cl₂ στο δοχείο B - συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Na ₂ S ₂ O ₃	V(mL)	mol
Προσδιορισμός 1	0,4	20,4 · 10 ⁻⁶
Προσδιορισμός 2	0,1	5,1 · 10 ⁻⁶
Διαφορά	0,3	15,3 · 10 ⁻⁶

Από τη διαφορά στην ποσότητα του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που καταναλώθηκε ανάμεσα στους δύο προσδιορισμούς του όζοντος και τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων που γίνονται:



υπολογίζουμε την ποσότητα του όζοντος που αντέδρασε με το διχλωρομεθάνιο. Βάσει των παραπάνω δεδομένων η ποσότητα αυτή βρέθηκε ίση $7,65 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στο 75% της ποσότητας όζοντος απουσία CH_2Cl_2 στο δοχείο Β (προσδιορισμός 1), που, αν υπολογιστεί χωριστά, βρίσκεται ίση με $10,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

Στα ίδια συμπεράσματα μπορούμε να οδηγηθούμε, αν χρησιμοποιώντας την ίδια συσκευή, προσθέσουμε απλώς μερικές σταγόνες από το δείκτη ιωδιούχου καλίου-αμύλου στο δοχείο C. Η διαφορά στο παρατηρούμενο χρώμα ανάμεσα στους δύο προσδιορισμούς του όζοντος είναι ενδεικτική της έκτασης καταστροφής του όζοντος.

Επιπλέον, στο εκπαιδευόμενο κοινό δίδεται προς συμπλήρωση έντυπο εργαστηριακής αναφοράς, προεργαστηριακές, μετεργαστηριακές ερωτήσεις και οι απαντήσεις τους.

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. G. Ibanez, R. Mayen-Mondragon, M. T. Moran-Moran, A. Alatorre-Ordaz, B. Mattson, S. Eskestrand, “Laboratory experiments on the electrochemical remediation of the environment”, Journal of Chemical Education, 2005, Vol. 82 (10), 1546-1548.
2. Solomon, S. (1999), *Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history*, Rev. Geophys., 37 (3), 275–316.
3. Κουϊμτζής Θ., Φυτιάνος Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., “Χημεία περιβάλλοντος”, University Studio Press, 1998.
4. Κουϊμτζής Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., “Έλεγχος ρύπανσης περιβάλλοντος”
5. Ν.Ε. Κωτσοβίνος, “Ρύπανση και προστασία περιβάλλοντος: οικολογία, το νέφος, επιπτώσεις του νέφους στην υγεία και στο κλίμα της γης, αστικά και βιομηχανικά λύματα, φυτοφάρμακα”
6. Βαλκανάς Γ., “Ρύπανση περιβάλλοντος: επιστήμη και τεχνική αντιμετώπισης”, Εκδόσεις Παπαζήσης, 1992.