

---

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**



**ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ: ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ  
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ (SiO<sub>2</sub>, silica)  
ΜΕ ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.**

**ΚΕΤΣΕΤΖΗ ΑΝΤΩΝΙΑ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2007**

---

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ  
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

1. Δημάδης Κωνσταντίνος (Επιβλέπων Καθηγητής)  
Επίκουρος Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
  
2. Περγαντής Σπυρίδων  
Επίκουρος Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
  
3. Σαββάκης Κωνσταντίνος  
Καθηγητής, Ανώτατο Τεχνολογικό Ίδρυμα Κρήτης

**Στην μνήμη του Θείου μου**

**«Κωνσταντίνου Κούνα»**

*Σα βγεις στο πηγαϊμό για την Ιθάκη, να εύχεσαι ναναι μακρύς ο δρόμος, γεμάτος περιπέτειες, γεμάτος γνώσεις. Πάντα στο νου σου ναχεις την Ιθάκη. Το φθάσιμον εκεί ειν'ο προορισμός σου και γέρος πια αράξεις στο νησί, πλούσιος με όσα κέρδισες στο δρόμο, μη προσδοκώντας πλούτη να σε δώσει η Ιθάκη.*

*Κ. Π. Καβάφης*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Δημάδη για την επικοινωνιακή παρακολούθηση και ενθάρρυνση κατά την διάρκεια της παρούσας εργασίας και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, το τμήμα Χημείας για την υλικοτεχνική υποδομή που μου παρείχαν καθώς και την σχολή ΣΤΕΦ του Α.ΤΕ.Ι Κρήτης για την συνεργασία που είχε με το μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης “Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος”.

Ευχαριστώ ιδιαίτερος τα υπόλοιπα δύο μέλη της επιτροπής μου κ. Περγαντή και κ. Σαββάκη που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην επιτροπή αξιολόγησης της παρούσας ερευνητικής εργασίας. Τους ευχαριστώ επίσης για τις πολύτιμες συμβουλές και την επικοινωνιακή κριτική τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου μου για το άριστο και φιλικό κλίμα συνεργασίας, όλο αυτόν τον καιρό. Για τον ίδιο λόγο ευχαριστώ και τους υπόλοιπους μεταπτυχιακούς φοιτητές τόσο του τομέα Ανόργανης όσο και του τομέα Οργανικής και επιπλέον τους Γιώργο Δημητρακάκη, Μαρία-Ιωάννα Αλμπέρτη, Μανώλη Τζιράκη, Νικολέττα Σοφικίτη, Ρουμπελάκη Μανώλη, Δέσποινα Γιανναδάκη που με βοήθησαν τόσο ηθικά όσο και στην λύση πολλών πρακτικών καθημερινών προβλημάτων που αντιμετώπισα. Η στήριξη και η συμπαράσταση των φίλων μου Άρη, Αφροδίτη, Γιάννη, Δέσποινα, Θοδωρή Χριστίνα, Χρήστο ήταν καθοριστική στην εκπλήρωση των προσπαθειών μου.

Τέλος δεν θα μπορούσα να παραλείψω την πολύτιμη ηθική και οικονομική συμπαράσταση της οικογένειάς μου.

## Εισαγωγή στην παρεμπόδιση σχηματισμού διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) σε υδατικά βιομηχανικά συστήματα.

Η εναπόθεση διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>, silica) είναι ένα σημαντικό πρόβλημα στα ψυκτικά συστήματα ανακυκλωμένου νερού. Σε υπερκορεσμένα νερά ως προς τα πυριτικά, λαμβάνει χώρα πολυμερισμός των πυριτικών που επιφέρει την καταβύθιση/επικάθιση ενός ιδιαίτερα ανθεκτικού επιστρώματος SiO<sub>2</sub> σε κρίσιμες επιφάνειες. Αυτό οδηγεί σε περιορισμό μεταφοράς θερμότητας και επομένως σε αναποτελεσματική ψύξη.

Μεγάλο ενδιαφέρον έχει δοθεί στην αναστολή πολυμερισμού και καταβύθισης του SiO<sub>2</sub> με χρήση χημικών προσθέτων, των λεγόμενων παρεμποδιστών. Εργαλείο για την επιλογή των συγκεκριμένων παρεμποδιστών, αποτέλεσε και η βιομηχανική προσέγγιση της εναπόθεσης του SiO<sub>2</sub> σε βιολογικά συστήματα. Ως παρεμποδιστές σχηματισμού επικαθίσεων του SiO<sub>2</sub> μελετήθηκαν η κατιοντική σειρά τριών βιοπολυμερών με την ονομασία CATINs, που έχουν ως βάση την ινουλίνη (inulin), το κατιοντικό-ανιοντικό (zwitter-ion) πολυμερές φωσφονομεθυλιωμένη χυτοσάνη (phosphonomethylated chitosan, PCH) προϊόν εισαγωγής μεθυλενοφωσφονικών ομάδων στη χυτοζάνη, που έχει ως βάση το φυσικό προϊόν χυτίνη και η σειρά πέντε σύνθετων, κατιοντικών-ανιοντικών (zwitter-ions) πολυμερών (τρι-πολυμερή) που αποτελούν τους συνδυασμούς από τα αρνητικά, θετικά και ουδέτερα φορτισμένα (αντίστοιχα) μονομερή MAA, PEG και MAD. Ο βαθμός παρεμποδιστικής δράσης τους βρέθηκε να εξαρτάται από τις παρακάτω παραμέτρους: (α) Δόση προσθέτου (β) πυκνότητα φορτίου (γ) Χρόνος πολυμερισμού (δ) παρουσία ανιοντικών πολυμερών (ε) αρχικά επίπεδα πυριτικών, κ.ά.

Επιπλέον δεδομένου ότι τα βιομηχανικά νερά είναι πλούσια σε πυριτικά ιόντα και ιόντα Mg<sup>2+</sup> μελετήθηκε και διαπιστώθηκε η καταλυτική δράση του μαγνησίου αφού βρέθηκε ότι επιταχύνει τον πολυμερισμό των πυριτικών οξέων χωρίς το ίδιο να εναποτίθεται σε pH μεγαλύτερα του 9. Ενώ η προσθήκη EDTA κατάφερε να περιορίσει την καταλυτική του δράση.

Η παρούσα εργασία αποτελεί συνέχεια των ερευνητικών μας δραστηριοτήτων στην παρεμπόδιση δυσδιάλυτων πυριτικών αλάτων με χρήση περιβαλλοντικά αποδεκτών χημικών πρόσθετων.

**Λέξεις «κλειδιά»:** πολυμερισμός, απόθεση SiO<sub>2</sub>, παρεμπόδιση, πυκνότητα φορτίου.

# Introduction to the enhancement of silicate solubility (SiO<sub>2</sub>) in water industrial systems.

## Abstract

Deposition of amorphous silica is an significant problem in cooling water recirculating systems. In supersaturated waters with respect to silicate ions, condensation polymerization occurs leading to formation colloidal silica SiO<sub>2</sub> deposits on critical surfaces. This impedes heat transfer and leads to inefficient cooling.

There has been a lot of attention drawn to the prevention of silicate polymerization and deposition of silica by use of chemical additives, called scale inhibitors. Organic biopolymers responsible for silica morphogenesis in biological systems (especially in diatoms) have been used as “guides” to devise synthetic polymers that might be silica inhibitors in vitro. Candidate inhibitors that we studied in this thesis include: the cationic sequence of three cationic biopolymers known as CATINs, which are based on inulin, the cationic-anionic (Zwitter-ionic) phosphonomethylated chitosan, PCH) that is a phosphonomethylation derivative of chitosan, and finally a sequence of five synthetic cationic-anionic (zwitter-ionic) polymers (terpolymers) which are composed of negative, positive and neutral monomers respectively: MAA, PEG and MAD. We found that the degree of inhibition of these polymers depends on the following parameters: (1) additive dosage (2) charge density (3) polymerization time (4) any presence of anionic polymers (5) initial levels of soluble silicates and other factors.

Additionally, because industrial waters are rich in silicate and magnesium ions (Mg<sup>2+</sup>), we studied the catalytic action of Mg<sup>2+</sup> on silicate condensation and found that it accelerates silicate polymerization when pH > 9, without itself being deposited. However, the addition of EDTA restricted its catalytic action.

The present thesis constitutes a natural continuation of our research to inhibit deposition of sparingly soluble inorganic salts using environmentally acceptable chemical additives.

Keywords: polymerization, deposition of SiO<sub>2</sub>, inhibition, charge density.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>3</b>
1.1 Βιομηχανικό Ψυκτικό νερό.....	3
1.2 Ανοικτό σύστημα ανακυκλοφορίας-Λειτουργία Ψυκτικών Πύργων. ....	4
1.3 Προβλήματα των ανοικτών συστημάτων ανακυκλοφορίας. ....	5
1.4 Η χημεία του διοξειδίου του πυριτίου (SiO <sub>2</sub> ) .....	9
1.5 Διαλυτότητα του SiO <sub>2</sub> .....	9
1.6 Πολυμερισμός πυριτικού οξέος σε υδατικά διαλύματα.....	12
1.7 Έλεγχος της απόθεσης διοξειδίου του πυριτίου και μέτρα αντιμετώπισης. ....	14
1.8 Σχηματισμός SiO <sub>2</sub> σε βιολογικά συστήματα (Biosilicification). ....	20
1.9 Ερευνητικός σκοπός εργασίας.....	24
<b>2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>26</b>
2.1 Όργανα και Υλικά.....	26
2.2 Αντιδραστήρια .....	26
2.3 Παρασκευή αντιδραστηρίων.....	28
2.4 Παρασκευή διαλυμάτων προς μέτρηση.....	29
2.5 Προσδιορισμός του διαλυτού (δραστικού) SiO <sub>2</sub> .....	30
2.6 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου των μολυβδοπυριτικών (silicomolybdate test). ....	30
<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>	<b>32</b>
<b>1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο.....</b>	<b>33</b>
1.1 Χρήση πολυμερών CATIN 220-860-1280 για την παρεμπόδιση καταβύθισης του SiO <sub>2</sub> σε μεγάλης διάρκειας (Long Term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.....	34
1.2 Χρήση πολυμερών CATIN 220-860-1280 για την παρεμπόδιση καταβύθισης του SiO <sub>2</sub> σε μικρής διάρκειας φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.....	36
1.3 Παρεμποδιστική συνεργιστική δράση CATINs με αρνητικά φορτισμένα μακρομόρια σε πειράματα μεγάλης και μικρής διάρκειας.....	39
1.3.1 Το πολυμερές καρβοξυμεθυλινουλίνη ( CMI).....	40
1.3.2 Τα πολυμερή πολυακρυλικού οξέος PAA (Mw=2KDa) και PAA (Mw=450KDa). ....	46
1.3.2.1 Μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις των πολυμερών PAA με Mw=2KDa και Mw=450KDa.....	46
1.3.2.2 Μικρής διάρκειας (Short term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις των PAA με Mw=2KDa και Mw=450KDa.....	53
1.3.3 Το πολυμερές PAMcoAA.....	55
1.3.3.1 Μεγάλης διάρκειας (Long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις με PAMcoAA .....	55
1.3.3.2 Μικρής διάρκειας (Short term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις με PAMcoAA .....	59
1.3.4 Το πολυμερές Πολυασπार्टικό Οξύ (Polyaspartic Acid, PASP).....	60
1.3.4.1 Μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις με PASP.....	60
1.3.4.2 Μικρής διάρκειας (short term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις σε συνέργεια με CATIN 860 & 1280 και PASP.....	63
1.4 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός συνθέτων ιζημάτων SiO <sub>2</sub> -παρεμποδιστή.....	64
1.5 Συμπεράσματα 1ου κεφαλαίου.....	67
<b>2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο.....</b>	<b>71</b>
Φωσφονομεθυλιωμένη Χυτοζάνη (Phosphonated Chitosan, PCH).....	71
2.1 Μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις του PCH σε διάλυμα με SiO <sub>2</sub> .....	72
2.2 Μικρής διάρκειας (long-sort term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις του PCH σε διάλυμα με SiO <sub>2</sub> .....	73
2.2.1 Συνέργεια PCH με CMI σε διάλυμα με SiO <sub>2</sub> .....	74
2.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιζημάτων PCH-SiO <sub>2</sub> .....	75
2.4 Συμπεράσματα 2ου κεφαλαίου.....	77
<b>3ο Κεφάλαιο.....</b>	<b>78</b>
Επίδραση σύνθετων, κατιοντικών-ανιοντικών πολυμερών (MAA-MAD-PEG) στο σχηματισμό άμορφου SiO <sub>2</sub> .....	78
3.1 Μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις των MAA-MAD-PEG σε διάλυμα με SiO <sub>2</sub> .....	79

3.2	Μικρής διάρκειας (long-sort term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις των MAA-MAD-PEG σε διάλυμα με SiO <sub>2</sub> .....	83
3.3	Οπτικές παρατηρήσεις των ιζημάτων SiO <sub>2</sub> -MAA-MAD-PEG .....	85
3.4	Συμπεράσματα 3 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	86
<b>4<sup>ο</sup></b>	<b>Κεφάλαιο.....</b>	<b>88</b>
4.1	Καταλυτική δράση του MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O στον πολυμερισμό των πυριτικών σε pH=7 και δέσμευση του με EDTA .....	88
4.1.1	Πολυμερισμός πυριτικών παρουσία MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O σε pH=7.....	88
4.1.2	Επίδραση προσθήκης EDTA σε διαλύματα πυριτικών, παρουσία MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O σε pH=7.90	
4.2	Καταλυτική δράση του MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O στον πολυμερισμό των πυριτικών σε pH=8 και δέσμευση με EDTA.....	91
4.2.1	Πολυμερισμός πυριτικών παρουσία MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O σε pH=8.....	91
4.3	Καταλυτική δράση του MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O στον πολυμερισμό των πυριτικών σε pH=9 και δέσμευση με EDTA.....	94
4.3.1	Πολυμερισμός πυριτικών παρουσία MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O σε pH=9.....	94
4.4	Καταλυτική δράση του MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O στον πολυμερισμό των πυριτικών σε pH=9.5 και δέσμευση με EDTA.....	96
4.4.1	Πολυμερισμός πυριτικών παρουσία MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O σε pH=9,5.....	97
4.5	Συμπεράσματα 4ου κεφαλαίου .....	99
<b>4.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>102</b>
<b>5.</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>104</b>



## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

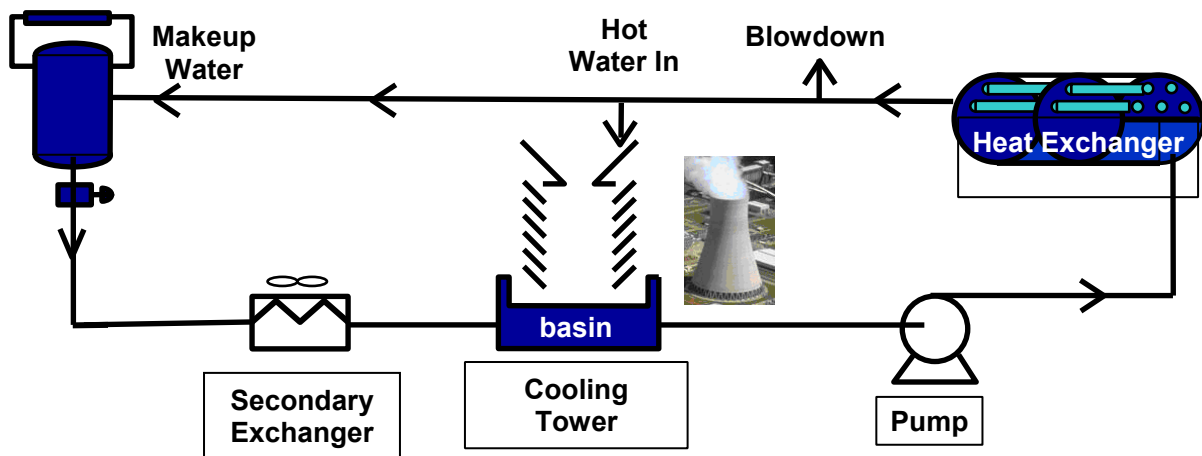
### 1.1 Βιομηχανικό Ψυκτικό νερό

Το νερό αποτελεί για την βιομηχανία το βασικότερο ψυκτικό μέσο, λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας [1] και του χαμηλού κόστους του. Είναι το πιο ασφαλές για το περιβάλλον ψυκτικό μέσο, το οποίο ψύχει την θερμή διεργασία, και την ίδια στιγμή το ίδιο θερμαίνεται λόγω ανταλλαγής θερμότητας. Όμως το θερμό πλέον νερό, δεν μπορεί να διοχετευτεί άμεσα στο περιβάλλον διότι λόγω της υψηλής του θερμοκρασίας, θα προκαλέσει φαινόμενα θερμικής ρύπανσης στο οικοσύστημα. Επιπλέον για να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί θα πρέπει είτε να ψυχθεί είτε να αντικατασταθεί με φρέσκο νερό. Η αντικατάσταση όμως με διαρκώς νέες ποσότητες «φρέσκου» - ψυχρού νερού, για τη συνεχή λειτουργία της βιομηχανικής μονάδας, ανεβάζει το κόστος παραγωγής ιδιαίτερα σε περιοχές με περιορισμένα αποθέματα νερού. Έτσι, το νερό αυτό ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται για ψύξη με τη βοήθεια του ψυκτικού πύργου (Εικόνα 1).

Το φρέσκο νερό περιέχει διαλυμένα ανόργανα άλατα, αιωρούμενα στερεά, βακτήρια και διάφορες άλλες προσμίξεις. Καθώς αυτό ανακυκλώνεται, άλλες μολυσματικές ενώσεις αρχίζουν να συγκεντρώνονται στο σύστημα που με αύξηση της θερμοκρασίας, μειώνουν την απόδοση του ψυκτικού εξοπλισμού. Τα συστήματα ψύξης του νερού, μπορούν να λειτουργούν είτε χωρίς είτε με εξάτμιση. Στα συστήματα χωρίς εξάτμιση, συμπεριλαμβάνονται το *σύστημα ενός κύκλου* (Once Through) και το *σύστημα κλειστής ανακυκλοφορίας* (closed recirculating system) ενώ τα συστήματα με εξάτμιση, περιλαμβάνουν *το ανοικτό σύστημα ανακυκλοφορίας* (open recirculating system) στο οποίο η αποβολή της θερμότητας επιτυγχάνεται στους ψυκτικούς πύργους. Το *ανοικτό σύστημα ανακυκλοφορίας* (open recirculating system) αποτελεί φαινομενικά την καλύτερη λύση ψυκτικού συστήματος και βασίζεται στην ανακύκλωση επαναψυχόμενου νερού με μερική εξάτμισή του μέσω ψυκτικού πύργου (Cooling Tower). Το ανοικτό σύστημα ανακυκλοφορίας είναι το πιο διαδεδομένο στις βιομηχανίες και δεν παρουσιάζει συχνά προβλήματα αρκεί να υπάρχει συνεχής μηχανικός και χημικός έλεγχος για διάβρωση, σχηματισμό δυσδιάλυτων αλάτων και μικροβιακές εναποθέσεις [2].

## 1.2 Ανοικτό ψυκτικό σύστημα ανακυκλοφορίας.

Μόλις πριν από είκοσι χρόνια οι ψυκτικοί πύργοι αποτελούσαν την εξαίρεση και όχι τον κανόνα στην βιομηχανία λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής και λειτουργίας τους. Ο ψυκτικός πύργος είναι ουσιαστικά ένας εναλλάκτης θερμότητας που φέρνει σε επαφή ένα ρεύμα ατμοσφαιρικού αέρα με το θερμό νερό της εγκατάστασης, το οποίο έχει αυξημένη θερμοκρασία λόγω της επαφής του με θερμά μέρη του συστήματος. Αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι ένα μέρος του ζεστού νερού να εξατμίζεται, δηλαδή να διοχετεύεται η θερμότητα του στο περιβάλλον ψύχοντας το υπόλοιπο νερό που επιστρέφει στον εξοπλισμό και απαιτεί συνεχόμενη ψύξη. Το ποσοστό εξάτμισης που αποτελεί το 1% της ποσότητας του νερού που ρέει στο σύστημα, μειώνει την θερμοκρασία κατά 10 βαθμούς Fahrenheit ( $-12^{\circ}\text{C}$ ) [3].



**Εικόνα 1.1:** Σχηματική αναπαράσταση ανοικτού κυκλώματος ανακυκλοφορίας με πύργο ψύξης.

Σύμφωνα με την σχηματική αναπαράσταση του ανοικτού συστήματος ανακυκλοφορίας με ψυκτικό πύργο (Εικόνα 1.1), το «θερμό» νερό της διεργασίας εισέρχεται στον πύργο από την κορυφή του πύργου από όπου και ψεκάζεται με μορφή σταγονιδίων στο ειδικά διαμορφωμένο εσωτερικό χώρο του πύργου (tower fill). Εκεί ψύχεται δια μέσου μερικής εξάτμισης και καταλήγει σε δεξαμενή συγκέντρωσης (basin). Στη συνέχεια, αφού προστεθεί φρέσκο νερό (make-up water) για να αναπληρωθούν οι απώλειες λόγω εξάτμισης, οδηγείται ξανά στην 'θερμή' διαδικασία όπου επαναλαμβάνεται η διαδικασία της ψύξης [4].

Η συνεχής εξάτμιση, έχει σαν αποτέλεσμα την συγκέντρωση ιόντων όπως ασβέστιο ( $\text{Ca}^{2+}$ ), μαγνήσιο ( $\text{Mg}^{2+}$ ), ανθρακικά ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), φωσφορικά ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), πυριτικά, κ.τ.λ. Όταν οι συγκεντρώσεις αυτών των ιόντων φτάσουν σε υψηλά επίπεδα, δυσδιάλυτα άλατα όπως ανθρακικό ασβέστιο, φωσφορικό ασβέστιο, άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, πυριτικό μαγνήσιο κ.ά. καταβυθίζονται σχηματίζοντας ιζήματα πάνω σε διάφορες επιφάνειες (scale formation).

Ο σχηματισμός τέτοιων ιζημάτων παρεμποδίζει την ομαλή ροή του ψυκτικού νερού, την απρόσκοπτη εναλλαγή θερμότητας και μπορεί να αποτελέσει την απαρχή διεργασιών μεταλλικής διάβρωσης (metallic corrosion) [5] καθώς επίσης και ανάπτυξης μικροοργανισμών (microbiological growth) [6]. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος των εναποθέσεων στα βιομηχανικά συστήματα, χρειάζεται μια ολοκληρωμένη προσέγγιση, που θα απαιτούσε την προσφορά λύσεων σε καθένα από τους παρακάτω τομείς, προσπάθεια που συνήθως απεικονίζεται με το «τρίγωνο» της εικόνας 1.2.



**Εικόνα 1.2:** Συνολική προσέγγιση στη λύση των προβλημάτων του βιομηχανικού ψυκτικού νερού.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον πέραν των συστημάτων ψύξης του βιομηχανικού νερού έχει δοθεί και στα συστήματα αντίστροφης ώσμωσης όπου και εκεί επικαθήσεις δυσδιάλυτων αλάτων (scale formation) εναποτίθενται επάνω στην μεμβράνη κάνοντας αναποτελεσματική την χρήση της. Και στα δύο αυτά συστήματα σημαντικός παράγοντας αποτελεί το είδος του νερού για την τρόπο επεξεργασίας του και για τον σχεδιασμό τους. Σε γενικές γραμμές, στην βιομηχανία αντίστροφης όσμωσης όλα τα φυσικά νερά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν βάση της ολικής αλατότητας τους σε δύο είδη, τα υφάλμυρα (1000-15,000 mg/l) και τα θαλασσινά νερά (> 15,000 mg/l). Οι πιθανές ανόργανες εναποθέσεις μπορούν να αντιμετωπιστούν ευκολότερα με την κατηγοριοποίηση των διαφορών ειδών νερού. Κατά αυτόν τον τρόπο ανάλογα με το είδος του νερού μπορούμε να έχουμε κατάλληλο σχεδιασμό του συστήματος, επιλογή μεμβράνης, προεπεξεργασία και χημικές μεθόδους καθαρισμού του νερού [7].

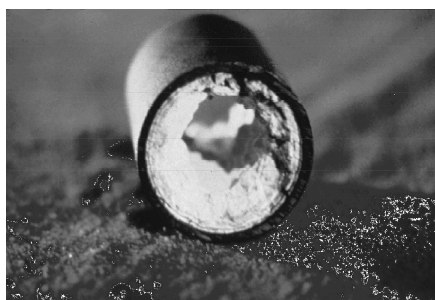
### 1.3 Προβλήματα των ανοικτών συστημάτων ανακυκλοφορίας.

Από τον αρχικό τους κίονα σχεδιασμό τα ανοικτά συστήματα ανακυκλοφορίας αποτελούν τους κύριους υποψηφίους σε προβλήματα μόλυνσης. Καθώς το νερό διαφεύγει του συστήματος μέσω εξάτμισης μολυσματικοί οργανισμοί αρχίζουν να συγκεντρώνονται στο σύστημα. Οι οργανισμοί αυτοί εισβάλλουν στο σύστημα είτε μέσω του φρέσκου νερού είτε του αέρα δια μέσω του ψυκτικού πύργου. Αν το πρόβλημα δεν αντιμετωπιστεί τότε υψηλές συ-

γκεντρώσεις προσμίξεων στο βιομηχανικό νερό οδηγούν σε μια σειρά από λειτουργικά προβλήματα που αποδίδονται σε τέσσερις πηγές:

1. την ιζηματογένεση (scale formation)
2. η συσσώρευση αιωρούμενων σωματιδίων (Fouling).
3. την μικροβιακή ανάπτυξη (Microbiological growth, biofouling)
4. τη διάβρωση (corrosion)

Η ιζηματογένεση στα συστήματα ψύξης του νερού είναι αποτέλεσμα κυρίως μίγματος ανόργανων αλάτων όπως ανθρακικού ασβεστίου, φωσφορικού μαγνησίου, πυριτικού μαγνησίου και οξειδίων του σιδήρου. Τα άλατα αυτά βρίσκονται διαλυμένα στο νερό και αν οι συγκεντρώσεις τους δεν ελεγχθούν αρχίζουν να καθιζάνουν. Η επικαθίσεις των αλάτων εμφανίζονται πρώτα στους εναλλάκτες θερμότητας και μετέπειτα μεταφέρονται στις σωληνώσεις του συστήματος. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την εναπόθεση των αλάτων είναι η αυξημένη συγκέντρωση ιόντων, η θερμοκρασία, το pH, τα αιωρούμενα στερεά και τέλος η ταχύτητα ροής του ανακυκλώσιμου νερού.



**Εικόνα 1.3:** Εναποθέσεις αλάτων Φωσφορικού Ασβεστίου  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



**Εικόνα 1.4:** Εναλλάκτης Θερμότητας με ανόργανες επικαθίσεις και προϊόντα διάβρωσης.

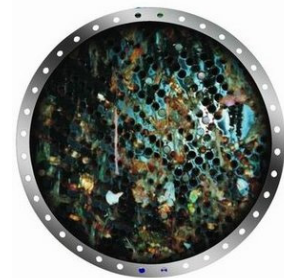
Η εναπόθεση τους στις σωληνώσεις (scale) έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης του εναλλάκτη θερμότητας. Η ιζηματογένεση που λαμβάνει χώρα στους εναλλάκτες θερμότητας λόγω υψηλών θερμοκρασιών, αλλά και στις σωληνώσεις του δικτύου μειώνουν την λειτουργική τους διάμετρο. Το γεγονός αυτό, έχει σαν συνέπεια την μείωση της ροής του νερού, την μείωση ανταλλαγής θερμότητας στον εναλλάκτη και την αύξηση του έργου των αντλιών του συστήματος που μεταφράζεται σε αύξηση του κόστους των καυσίμων. Όταν η απόδοση του εναλλάκτη πέσει κάτω από ένα κρίσιμο όριο, τότε διακόπτεται η λειτουργία του συστήματος για να καθαριστεί με μηχανικούς ή χημικούς τρόπους

Οι επικαθίσεις στα συστήματα ψύξης του νερού μπορούν να κατηγοριοποιηθούν είτε ως ανόργανες καθιζήσεις (scale) είτε ως οργανικές καθιζήσεις (foulant), παρόλο που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Η καθίζηση (scale) είναι η σκληρή προσκόλληση ανόργανων αλά-

των που καθιζάνουν από διαλύματα και αναπτύσσεται σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία.

Η μικροβιακή ύλη που εισέρχεται στο σύστημα ψύξης μέσω των αντλιών νερού από θάλασσες, ποτάμια και λίμνες προκαλεί επιπρόσθετα προβλήματα όπως την συσσώρευση αιωρούμενων στερεών που προέρχονται από το περιβάλλον και την μικροβιακή ανάπτυξη. Τα συσσωματώματα που προέρχονται από την συσσώρευση αιωρούμενων σωματιδίων αυτά είναι πλούσια σε οργανικό φορτίο και δημιουργούνται σε διαφορετικά σημεία από αυτά που καθιζάνουν στο σύστημα. Τα συναντάμε κυρίως σε μη-κρυσταλλική μορφή τους ή άμορφη. Αιωρούμενα σωματίδια είναι οι κόκκοι της άμμου, σκόνες, μεταλλικά σωματίδια προερχόμενα από σωληνώσεις και προϊόντα διάβρωσης. Τα σωματίδια αυτά έχουν την ιδιότητα να καθιζάνουν στα τοιχώματα των εναλλακτών θερμότητας με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης τους. Οι επίδραση που έχουν στο σύστημα εξαρτάται τόσο από την ροή του ανακυκλωμένου νερού όσο από τη ποιότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε στην εγκατάσταση. Τα νερά των αστικών περιοχών που είναι πλούσια σε μεταλλικά ιόντα και σκόνη δεν ενδείκνυται στην χρήση ψυκτικών πύργων.

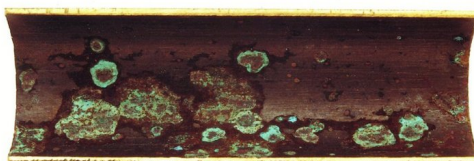
Η μικροβιακή ανάπτυξη (biofouling) που εμφανίζεται στα συστήματα ψύξης είναι αποτέλεσμα της συσσώρευσης και καθίζησης ζωντανών μικροοργανισμών που υπάρχουν στο νερό (βλέπε εικόνα 1.5). Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα όταν για μεγάλη χρονική περίοδο το νερό παραμένει ακρησιμοποιήτο στην δεξαμενή συγκέντρωσης του ψυκτικού πύργου. Το νερό παραμένοντας ανεπεξέργαστο αναπτύσσει βακτήρια, μύκητες, φύκη και πρωτόζωα. Οι μικροοργανισμοί στην συνέχεια δημιουργούν ένα βιολογικό λεπτό υμένιο στην επιφάνεια του νερού γνωστό ως βιοφίλμ. Ο τρόπος αντιμετώπισης του είναι εξαιρετικά δύσκολος αφού επιφάνειες που έχουν καλυφθεί από αποικίες μικροοργανισμών μπορούν να δράσουν ως θέσεις απόθεσης ανόργανων αλάτων. Η πιο καλή μέθοδος για τον έλεγχο της βιολογικής εναπόθεσης μέχρι στιγμής είναι ο περιορισμός και καθαρισμός του νερού από βακτήρια, ενώ ένα μέτρο αντιμετώπισης αποτελούν τα χημικά πρόσθετα που εξουδετερώνουν τα βακτήρια υπεύθυνα για την εναπόθεση, τα γνωστά ως μικροβιοκτόνα (biocides).



**Εικόνα 1.5:** Μικροβιακή εναπόθεση στις σωληνώσεις εναλλακτική θερμότητας. Πηγή: <http://www.taprogge.de>

Σημαντικό πρόβλημα στα βιομηχανικά ψυκτικά συστήματα αποτελεί και η διάβρωση. Η διάβρωση ουσιαστικά είναι η προοδευτική αποσύνθεση των υλικών με την πάροδο του χρόνου υπό την επίδραση του περιβάλλοντος (βλέπε εικόνα 1.6). Χρονικά η διάβρωση έρχεται μετά την εναπόθεση των δυσδιάλυτων αλάτων. Είναι ο μηχανισμός κατά τον οποίο τα ιόντα επιστρέφουν στην οξειδωμένη κατάσταση τους μέσω ενός ηλεκτροχημικού κύκλου. Τα

περισσότερα συστήματα ψύξης είναι ευαίσθητα στην διάβρωση. Οι παράγοντες που συντελούν και επιταχύνουν την διαδικασία της διάβρωσης είναι η μεγάλη ποικιλία ορισμένων ιόντων π.χ. Σιδήρου, Χαλκού, Χλωριόντων (υπό προϋποθέσεις) κλπ που μπορεί να υπάρχουν στο σύστημα, η αύξηση της θερμοκρασίας όπου έχουμε αύξηση της αντίδρασης σχηματισμού των περισσοτέρων αλάτων, οι υψηλές ταχύτητες ροής του νερού, η μείωση του pH και τέλος η αύξηση των επικαθήσεων που αποτελούν και το υπόστρωμα των διεργασιών της διάβρωσης [8].



**Εικόνα 1.6:** Τομή ορειχάλκινου αγωγού με ίχνη διάβρωσης. Πηγή: <http://www.taprogge.de>

Η επίδραση της διάβρωσης, αυξάνει δραματικά το κόστος λειτουργίας της εγκατάστασης, μειώνει την απόδοση της και καταστρέφει τον εξοπλισμό απειλώντας την εγκατάσταση με διακοπή λειτουργίας. Κατά συνέπεια η σωστή ρύθμιση των παραγόντων και ο συνεχής έλεγχος σε πραγματικό χρόνο από βιομηχανικούς αισθητήρες μπορεί να περιορίσει δραστικά το πρόβλημα [9].

Συμπερασματικά θα λέγαμε ότι τα παραπάνω λειτουργικά προβλήματα που εμφανίζονται κατά την λειτουργία των πύργων με πολλούς κύκλους ψύξης τους καθιστούν αναποτελεσματικούς. Για την ρύθμιση της αποδοτικής χρήσης του νερού σε συστήματα με ψυκτικούς πύργους θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα όρια λειτουργίας τους, τον ρυθμό απωλειών νερού λόγω εξάτμισης<sup>1</sup> που έχουν να κάνουν με την ηλικία και τον σχεδιασμό του ψυκτικού πύργου, την ποιότητα του φρέσκου νερού (makeup water), τις απώλειες εξάτμισης και όλες τις πηγές υπερχειλίσσης (blowdown sources). Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που προκύπτουν απαιτείται μηχανικός ή χημικός καθαρισμός, στις περισσότερες περιπτώσεις και αναστολή των εργασιών της μονάδας. Η χημική προσέγγιση απαιτεί τον σχεδιασμό συγκεκριμένων ανθεκτικών χημικών προσθέτων που δρουν παρεμποδιστικά κάτω από δύσκολες συνθήκες όπως υψηλές συγκεντρώσεις  $\text{CaCO}_3$  (>1,500 ppm), υψηλές θερμοκρασίες (>70°C) κ.α που διοχετεύονται σε μικρές δόσεις, εμποδίζοντας την εναπόθεση του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, ενός από τα πλέον δυσδιάλυτα και ελλιπώς κατανοητά ιζήματα που εμφανίζονται στα ψυκτικά συστήματα [10].

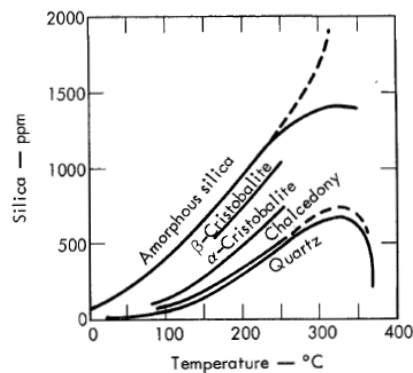
<sup>1</sup> Η ποσότητα απώλειας νερού λόγω εξάτμισης εκφράζεται ως ποσοστό ρυθμού ανακυκλοφορίας και κυμαίνεται μεταξύ 0,1-0,001%.

## 1.4 Η χημεία του διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>)

Το πυρίτιο ή Silicon (Si) είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο στοιχείο μετά από το οξυγόνο στο στερεό φλοιό της γης σε περιεκτικότητα 29,5% κατά βάρος [11]. Επιπλέον το πυρίτιο αποτελεί το τρίτο σε αφθονία στοιχείο ανίχνευσης του ανθρώπινου σώματος και συσχετίζεται με συνδετικούς ιστούς που βρίσκονται στα κόκαλα, στο δέρμα και στα αγγεία [12]. Τόσο το διοξείδιο του πυριτίου όσο και τα πυριτικά άλατα που περιέχονται στα πετρώματα και το χώμα, αποτελούν περίπου το 95% του γήινου φλοιού ενώ το συναντάμε και στον ανθρώπινο σκελετό, στους ιστούς και σε πολλά σωματικά υγρά διαφόρων ζώων. Η διοξείδιο του πυριτίου, είναι ένα στερεό ομοιοπολικού πλέγματος στο οποίο κάθε άτομο πυριτίου είναι ενωμένο ομοιοπολικά και σε τετραεδρική διάταξη με τέσσερα άτομα οξυγόνου [13]. Οι ενώσεις του πυριτίου έχουν πολλές εφαρμογές ενώ η υδατική χημεία του διοξειδίου του πυριτίου, ρυθμίζεται από ένα πλήθος συνδυαστικών λειτουργιών όπως διάλυση/καθίζηση, συναρμογή ανιόντων με κατιόντα στην υδατική φάση [11].

## 1.5 Διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub>.

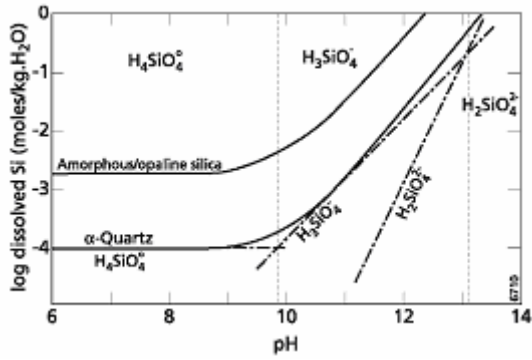
Η διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου στα φυσικά νερά κυμαίνεται [14] μεταξύ 1-30 ppm, στα υπόγεια νερά 20-100 ppm και στα υφάλμυρα νερά πάνω από 1000 ppm. Ο γενικός όρος SiO<sub>2</sub>, συμπεριλαμβάνει την κρυσταλλική, την άμορφη, την ενυδατωμένη και την



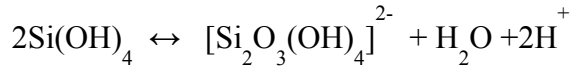
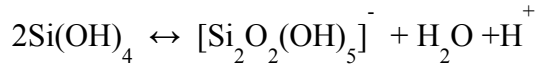
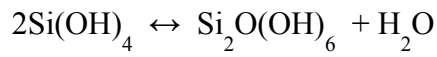
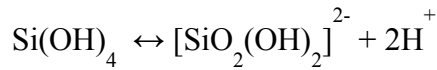
**Εικόνα 1.7 :** Μορφές SiO<sub>2</sub>.

Πηγή [24]

υδροξυλιωμένη μορφή στην οποία είναι δυνατό να βρεθεί [15]. Το διοξείδιο του πυριτίου ανάλογα με την μορφή που έχει, εμφανίζει διαφορετική διαλυτότητα στο νερό. Πιο συγκεκριμένα το κρυσταλλικό που συνήθως είναι στη μορφή χαλαζία, τριδυμίτη ή χριστοβαλίτη έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό της τάξης των 6ppm SiO<sub>2</sub> [16]. Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, δηλαδή η δομή που στερείται κρυσταλλικής διαμόρφωσης, έχει διαλυτότητα που κυμαίνεται μεταξύ 100 - 140 ppm SiO<sub>2</sub> [17] και σχηματίζεται από μια περίπλοκη διαδικασία πολυμερισμού που οδηγεί σε μια ποικιλία από δομές και πρότυπα. Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου έχει την υψηλότερη διαλυτότητα (~2 mM) έναντι των υπολοίπων μορφών όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.7. Τα ορθοπυριτικά οξέα αποτελούν τα διαλυτά πυριτικά είδη που υπάρχουν στα διαλύματα και περιγράφονται από τις παρακάτω ισορροπίες.



**Εικόνα 1.8:** Διαλυτότητα κρυσταλλικού και άμορφου  $\text{SiO}_2$ , συναρτήσεως του pH. Πηγή Hersbey & Millero, 1986.

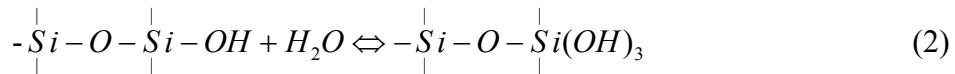


Το ορθοπυριτικό οξύ ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) είναι το κυριότερη διαλυτή μορφή που υπάρχει στα φυσικά νερά (βλέπε εικόνα 1.8) σε pH χαμηλότερο του 8.5 [18]. Έχει τετραεδρική δομή με τα υδροξύλια να τοποθετούνται στις κορυφές του τετράεδρου. Το πυριτικό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ με σταθερές ιονισμού  $pK_a$  9.9, 11.8 και 12 [19].

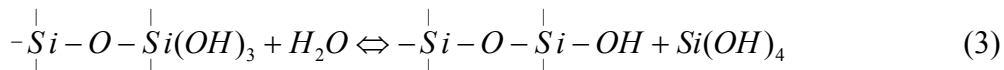
Η μηχανισμός διαλυτοποίησης του  $\text{SiO}_2$  και των πυριτικών αλάτων στο νερό προτάθηκε από τον Fleming [20] και αφορά την υδρόλυση των δεσμών Si-O-Si με απελευθέρωση πυριτικού οξέος. Η διαλυτοποίηση είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και καλύπτεται από πολλές χημικές ισορροπίες. Η παρακάτω χημική αντίδραση αναπαριστά γενικά την διαλυτοποίηση:



Σύμφωνα με τον Fleming, κατά την διαλυτοποίηση σχηματίζεται χημικός δεσμός πυριτικού οξέος που συγκρατείται στην υδροξυλιωμένη επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου [11] ως εξής:



Στην συνέχεια το υδροξυλιωμένο πυριτικό οξύ αντιδρά με το νερό δίνοντας το διάλυμα πυριτικού οξέος και αναπαράγοντας την υδροξυλιωμένη επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου (βλέπε αντίδραση 3):



Μερικά απλά πυριτικά οξέα έχουν εντοπιστεί διαλυμένα σε υδατικά διαλύματα σε μορφές όπως αυτή του μεταπυριτικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), του ορθοπυριτικού οξέος που απαντάται κυρίως στους ωκεανούς, και περιέχει ένα μόνο άτομο πυριτίου, του διπυριτικού οξέος ( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) και του πυροπυριτικού οξέος ( $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ). Το διμερές πυριτικό οξύ που σχηματί-

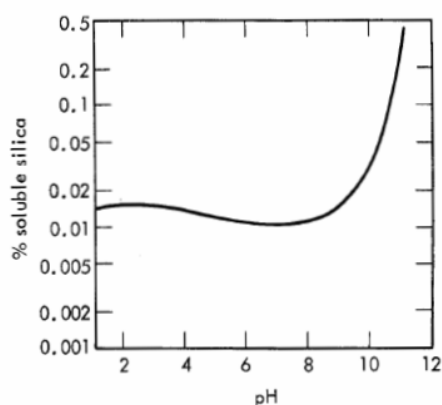


ζεται σύμφωνα με την αντίδραση (3), δεν υπερβαίνει το 5% του συνολικού διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου στα κορεσμένα διαλύματα  $\text{SiO}_2$ . Τα πυριτικά οξέα μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν, μέσω οξίνισης εμπορικού κρυσταλλικού πυριτικού νατρίου ή καλίου, που είναι και τα μόνα ευδιάλυτα πυριτικά άλατα [21].

Η διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  επηρεάζεται από δύο βασικούς παράγοντες, τη θερμοκρασία και το pH. Με αύξηση της θερμοκρασίας του έχουμε ανάλογη αύξηση της διαλυτότητας του [22]. Το γεγονός αυτό δημιουργεί πολλαπλά προβλήματα στα συστήματα ψύξης διότι σε υψηλές θερμοκρασίες, το διοξείδιο του πυριτίου σχηματίζει εύκολα άλατα όπως το πυριτικό μαγνήσιο (αντιστρεπτή διαλυτότητα) ενώ άλατα όπως το ανθρακικό ασβέστιο που συναντάμε ευρέως στα νερά, εμφανίζουν επίσης αντιστρεπτή διαλυτότητα και εναποτίθενται στα θερμά μέρη του συστήματος [23].

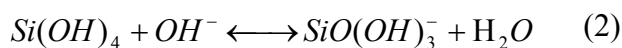
Όσο αφορά το pH, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.9, η διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  παραμένει σχεδόν σταθερή σε pH μεταξύ 6-8, η διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  παραμένει σταθερή ενώ και σε  $\text{pH} < 6$  παραμένει στα ίδια χαμηλά επίπεδα, πράγμα που οφείλεται στα χαμηλά επίπεδα ιονισμού του μονοπυριτικού οξέος στην όξινη περιοχή.

Μετά το 8,5 η διαλυτότητα αυξάνεται γεωμετρικά όπου φτάνει την μέγιστη τιμή της μετά το  $\text{pH}=11$  (βλέπε εικόνα 1.9). Γενικά όσο αυξάνεται το pH, αυξάνεται ο βαθμός ιονισμού του μονοπυριτικού οξέος. Με λίγα λόγια, στην αλκαλική περιοχή η περίσσεια υδροξυλίων λειτουργεί ως καταλύτης και λαμβάνουν χώρα οι ισορροπίες στους  $25^\circ\text{C}$ :



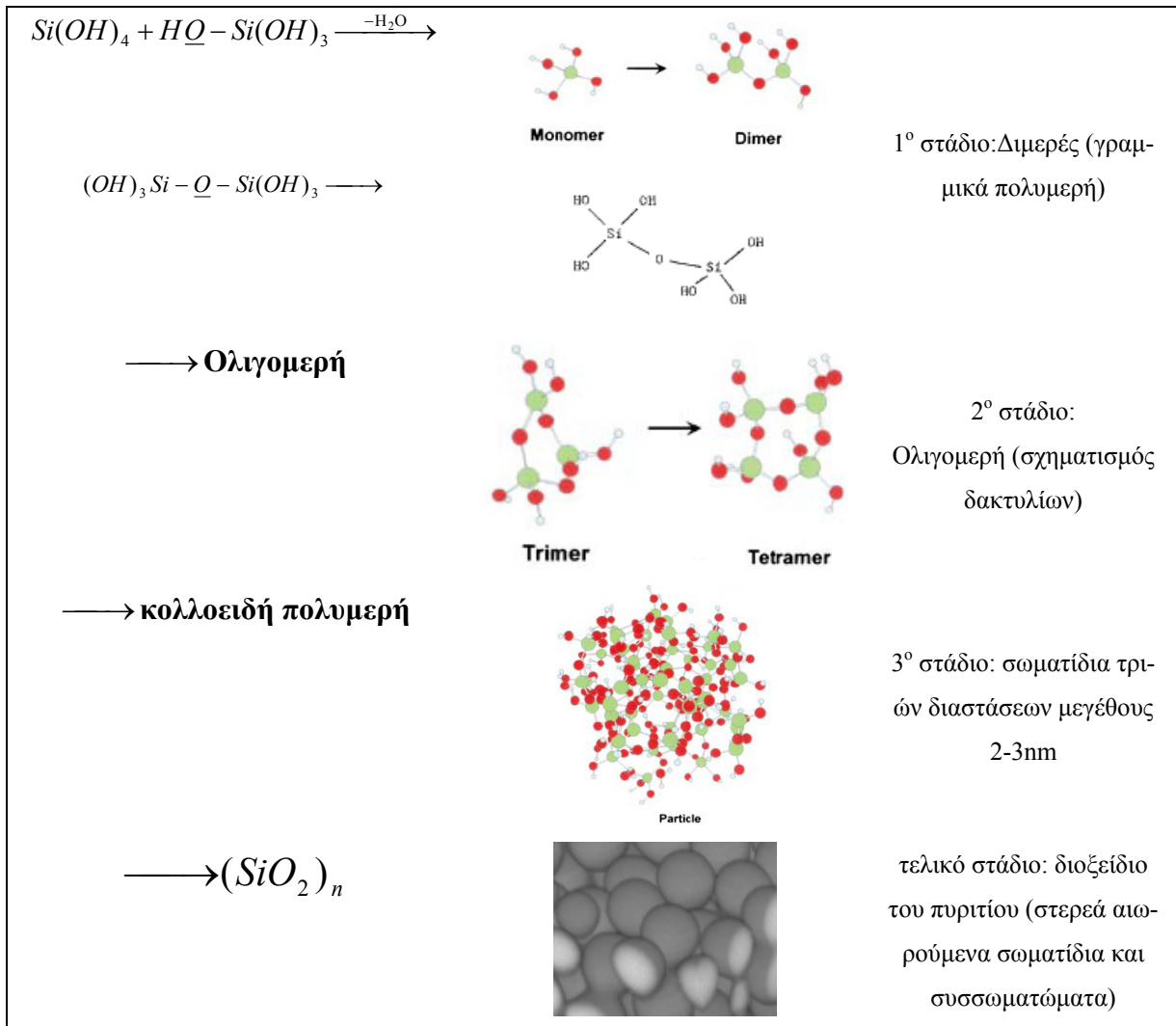
**Εικόνα 1.9:** Διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  στο νερό ( $25^\circ\text{C}$ ). Πηγή [24]

Στην πρώτη αντίδραση το στερεό άμορφο διοξειδίου του πυριτίου είναι σε ισορροπία με τα μονομερή πυριτικά. Σε pH μεγαλύτερα του 10, η δεύτερη αντίδραση πάει προς τα αριστερά δηλαδή προς σχηματισμό ορθοπυριτικού οξέος και η στερεή κατάσταση εξαλείφεται.



## 1.6 Πολυμερισμός πυριτικού οξέος σε υδατικά διαλύματα.

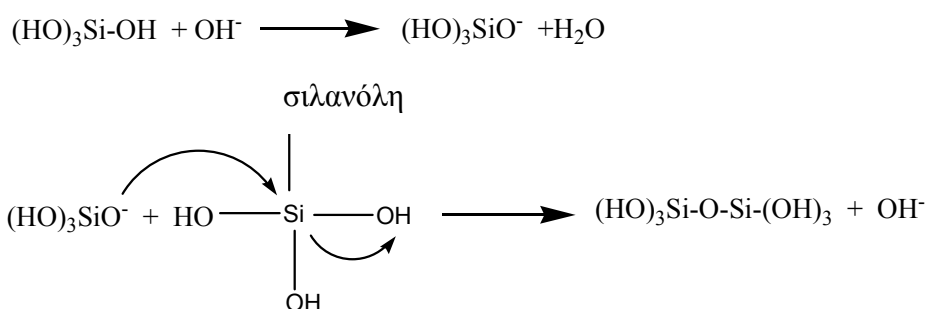
Στα φυσικά νερά, το μονοπυριτικό οξύ μπορεί να βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση για αρκετή ώρα εάν η συγκέντρωση του δεν ξεπερνάει τα 100mg/L στους 25°C. Σε υψηλότερες όμως συγκεντρώσεις του, λαμβάνει χώρα πολυμερισμός που οδηγεί σε πολυμερή, κολλοειδή και αιωρούμενα σωματίδια[25]. Ο πολυμερισμός των πυριτικών ουσιαστικά λαμβάνει χώρα σε υπερκορεσμένα νερά, δηλαδή σε νερά που έχουν συγκέντρωση μεγαλύτερη από  $2 \times 10^{-3} M$  διοξειδίου του πυριτίου [15]. Το μονοπυριτικό οξύ συνήθως πολυμερίζεται ταχέως, αρχικά προς πολυπυριτικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους και έπειτα προς μεγαλύτερα είδη πολυμερισμού που αποτελούν τα κολλοειδή σωματίδια. Ο μηχανισμός του πολυμερισμού αποτελείται από τα εξής τρία στάδια [8]:



Εικόνα 1.10: Πορεία πολυμερισμού πυριτικών ανιόντων.

Στο 1ο στάδιο, η παρουσία του πυρηνόφιλου ατόμου του οξυγόνου των φορτισμένων ειδών  $-Si-O^-$  επιταχύνει την αντίδραση παράγοντας τριμερή, τετραμερή και ολιγομερή

όπως φαίνονται στην εικόνα 1.10. Ουσιαστικά πρόκειται για μια αντίδραση συμπύκνωσης που ακολουθεί πυρηνόφιλη υποκατάσταση τύπου  $SN_2$  κατά την οποία (Εικόνα 1.11) ένα μόριο αποπρωτονιωμένου πυριτικού οξέος πρωτονιώνεται πλήρως σε ιονισμένη σιλανόλη. Αναλυτικότερα, στο εσωτερικό των ολιγομερών, η υποκατάσταση των ομάδων  $Si-OH$  για την σύστημα σύνδεσης της σιλοξάνης ( $Si-O-Si$ ) αυξάνει την φόρτιση των ατόμων του πυριτίου που γίνονται πιο ηλεκτρονιόφιλα [26]. Στην συνέχεια, η σιλανόλη προσβάλλει το άτομο του πυριτίου του μονομερούς μη ιονισμένου πυριτικού οξέος ( $Si(OH)_4$ ), παράγοντας διμερή πυριτικού οξέος μικρής διάρκειας ζωής. Ο πολυμερισμός συνεχίζεται με τυχαίο τρόπο καταλήγοντας τελικά σε σωματίδια κolloειδούς διοξειδίου του πυριτίου.



**Εικόνα 1.11:** Πολυμερισμός σιλανόλης που οδηγεί αρχικά σε διμερές και τελικά σε κolloειδή σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου.

Στο δεύτερο στάδιο έχουμε σχηματισμό δακτυλίων, οι οποίοι συνεχώς συμπυκνώνονται διαμορφώνοντας συμπαγείς δομές. Όσο προχωράει η διαδικασία δημιουργίας ολιγομερών ειδών, μειώνονται οι μη-συμπυκνωμένοι δεσμοί ( $\equiv Si-OH$ ) προς σχηματισμό περισσότερο συμπυκνωμένων δεσμών της μορφής  $Si-O-Si$  [15]. Στο εσωτερικό, λοιπόν του πολυμερούς τα υδροξυλιωμένα πυρίτια ( $\equiv Si-OH$ ) που υπάρχουν είναι λίγα, ενώ στην επιφάνεια υπάρχουν περισσότερα.

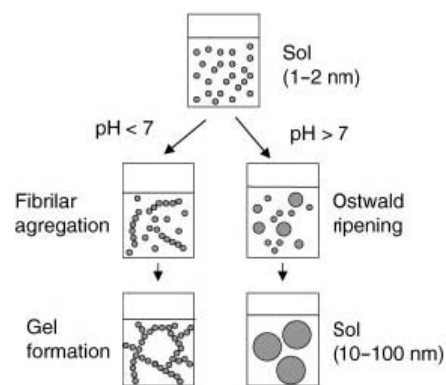
Στο τελικό στάδιο του πολυμερισμού προκύπτει το διοξείδιο του πυριτίου που είναι το σταθερότερο προϊόν με δείκτη  $n$  που εκφράζει πεπερασμένο αριθμό μορίων υποδηλώνοντας τις άπειρες διαστάσεις του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου [8].

Τόσο ο ρυθμός της αντίδρασης πολυμερισμού όσο και η διαμόρφωση των τελικών προϊόντων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος [27]. Επίσης ο ρυθμός πολυμερισμού βρέθηκε ότι αυξάνει και με την θερμοκρασία [28]. Έχει παρατηρηθεί ότι απουσία αλάτων σε εύρος pH από 7-10 αναπτύσσονται σφαιρικά κolloειδή χωρίς συσσωμάτωση [25]. Αναλυτικότερα σε  $2 < pH < 7$  τα πυριτικά είδη είναι ελαφρώς ιονισμένα και τα αρχικά σωματίδια εμφανίζονται σε πολύ αργούς ρυθμούς. Σε  $pH > 7$  τα πυριτικά είδη μπορούν να εμφανίσουν μεγάλο αρνητικό φορτίο και ο πολυμερισμός των πυριτικών γίνεται πολύ γρήγο-

ρα. Ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνεται λόγω τις περισσείας ιόντων υδροξυλίου και των ιονισμένων μορίων πυριτικού οξέος που υπάρχουν στο διάλυμα. Σε pH όμως πάνω από 8, η αύξηση της διαλυτότητας του άμορφου  $\text{SiO}_2$  περιορίζει τον ρυθμό πολυμερισμού.

Σε  $\text{pH} < 7$ , έχουμε συσσωμάτωση σωματιδίων λόγω των ασθενών ηλεκτροστατικών απώσεων που υπάρχουν. Αρχικά έχουμε ιώδεις σχηματισμούς που καθώς αναπτύσσονται σχηματίζουν ένα ανοικτό τρισδιάστατο δίκτυο με μεγάλες κοιλότητες από νερό διαμορφώνοντας σκληρές δομές silica-gel.

Σε  $\text{pH} > 7$ , λαμβάνουν χώρα ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων που περιορίζουν την διαδικασία συσσωμάτωσης. Κατά συνέπεια όταν η διαλυτότητα είναι υψηλή, με την πάροδο του χρόνου μειώνεται ο αριθμός των σωματιδίων καθώς τα μικρότερα που είναι περισσότερο ευδιάλυτα εναποτίθενται πάνω στα μεγαλύτερα (βλέπε εικόνα 1.12). Κατά συνέπεια έχουμε την ανάπτυξη μεγάλων σωματιδίων [26]. Το φαινόμενο αυτό καλείται ωρίμανση κατά Oswald (Oswald ripening) [29]. Η ωρίμανση κατά Oswald είναι γενικά μια αργή ελεγχόμενη διεργασία διάχυσης που εμφανίζεται υπό συνθήκες κορεσμού [30]. Τέλος αναπτύσσονται σταθερές δομές κolloειδών (sol) ενώ μειώνεται δραστικά η διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  (διότι η διαλυτότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους των σωματιδίων).



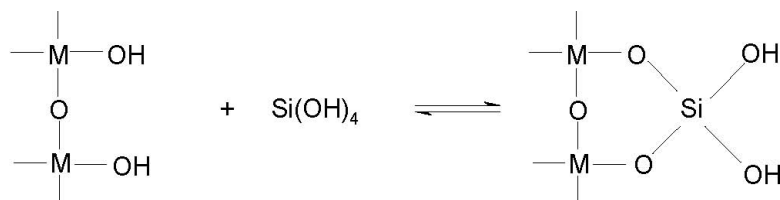
**Εικόνα 1.12:** Διαμορφώσεις  $\text{SiO}_2$  σε συνάρτηση με το pH. Πηγή [26].

## 1.7 Έλεγχος της απόθεσης διοξειδίου του πυριτίου και μέτρα αντιμετώπισης.

Το  $\text{SiO}_2$ , είναι ένα ανθεκτικό ίζημα γι' αυτό και η απομάκρυνση του είναι ιδιαίτερα δύσκολη και με υψηλό κόστος [31,32]. Παρόλα αυτά, επιτυγχάνεται είτε με μηχανικό τρόπο δηλαδή με αμμοβολή ή τρίψιμο των επιφανειών με λαστιχένιες βούρτσες, μια ιδιαίτερα επίπονη μέθοδος είτε με χημικό τρόπο, όπου επικίνδυνα χημικά αντιδραστήρια, όπως το διφθοριούχο αμμώνιο με χημικό τύπο  $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ , είναι αναγκαία σε όξινες συνθήκες [33] για την διαλυτοποίηση του. Σε οποιαδήποτε περίπτωση, για να πραγματοποιηθεί ο καθαρισμός επιβάλλεται διακοπή της εκάστοτε βιομηχανικής μονάδας. Σε αρκετές όμως περιπτώσεις η απομάκρυνση του ιζήματος είναι αδύνατη, με συνέπεια την επιβεβλημένη αντικατάσταση του εξοπλισμού.

Τόσο η διακοπή της διεργασίας όσο και η αναγκαστική αλλαγή του εξοπλισμού επιφέρουν μεγάλες οικονομικές απώλειες για τη βιομηχανία. Για να μπορέσουμε να ελέγξουμε σε κάθε περίπτωση την εναπόθεση  $\text{SiO}_2$ , θα πρέπει πρώτα να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς της. Κατά συνέπεια η απόθεση άμορφου διοξειδίου του πυριτίου στα υπερκορεσμένα νερά συμβαίνει μέσω τριών τρόπων:

1. **Ετερογενής εναπόθεση (Deposition):** πρόκειται για απόθεση πάνω σε επιφάνεια μετάλλου που διαθέτει ελεύθερες ομάδες  $\text{OH}^-$  (συνήθως διαβρωμένες μεταλλικές επιφάνειες). Αν η επιφάνεια είναι  $\text{MOH}$ , όπου  $\text{M}$  είναι μέταλλο, τότε λαμβάνει χώρα η αντίδραση συμπύκνωσης ως εξής (εικόνα 1.13)[16]. Κατ' αντιστοιχία έχουμε διαδικασία συμπύκνωσης των μονομερών πυριτικών πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες ή με ιόντα  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  που υπάρχουν σε διαλύματα με υψηλά pH, τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα πυριτικά και εναποτίθενται [19].



**Εικόνα 1.13:** Απόθεση πυριτικού οξέος σε επιφάνεια  $\text{M-OH}$ .

2. **Καταβύθιση κολλοειδών σωματιδίων σε διάλυμα (Bulk precipitation):** λαμβάνει χώρα κατά την ανάπτυξη των κολλοειδών σωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου. Τα σωματίδια αυτά συγκρούονται μεταξύ τους, δημιουργώντας συσσωματώματα μεγαλύτερου μεγέθους, τα οποία λόγω βάρους καταβυθίζονται [34].
3. **Βιογενής απόθεση (Biogenic deposition):** λαμβάνει χώρα από πρωτογενείς ζώντες οργανισμούς, όπως τα διάτομα (diatoms). Τα διάτομα αποτελούν συστατικά της βιομάζας του υδάτινου φυτοπλανκτού και είναι γνωστά για την τελειότητα της μοριακής τους δομής με την ενσωμάτωση του άμορφου  $\text{SiO}_2$  σε αυτά [35]. Επίσης εναπόθεση  $\text{SiO}_2$  έχουμε και σε βιοϋμένια από ζωντανούς μικροοργανισμούς που δημιουργούν το υπόστρωμα για την παγίδευση κολλοειδούς  $\text{SiO}_2$ . Η εναπόθεση του  $\text{SiO}_2$  σε διάτομα, γίνεται με την μεσολάβηση πεπτιδίων και πολυαμινών αλλά ο μηχανισμός παραμένει άγνωστος [36].

Επικρατέστερες πρακτικές καταπολέμησης των εναποθέσεων στα βιομηχανικά νερά περιλαμβάνουν την λειτουργία χαμηλών κύκλων συγκέντρωσης, την προεπεξεργασία ύδατος καθώς και την χρήση μεθόδων παρεμπόδισης και διασποράς [37].

Η λειτουργία του ψυκτικού συστήματος σε χαμηλούς κύκλους συγκέντρωσης είναι ένας τρόπος αποφυγής υπερκορεσμού του νερού σε πυριτικά ιόντα. Σε αυτή την περίπτωση το

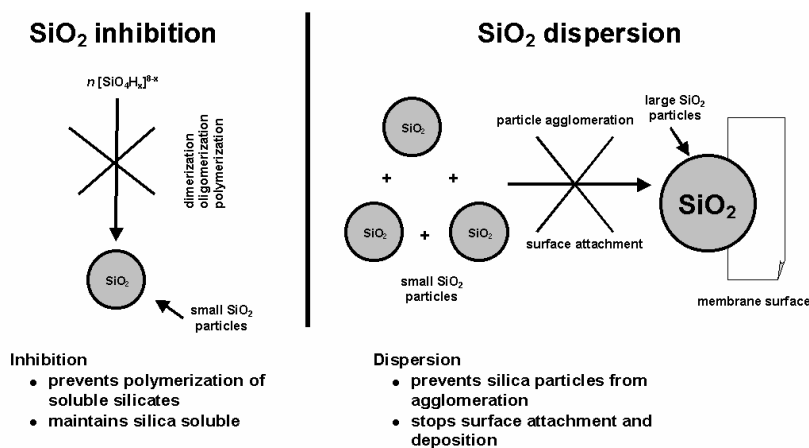
νερό δεν ανακυκλώνεται για ψύξη πολλές φορές και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί αρκετές φορές πριν την απόρριψη του. Η επιλογή όμως αυτής της λύσης δημιουργεί την ανάγκη συνεχούς εισαγωγής νέων ποσοτήτων νερού (make-up water), πράγμα πολύ δαπανηρό για τις βιομηχανίες.

Οι εναποθέσεις αλάτων είναι ένα σημαντικό πρόβλημα που λαμβάνει χώρα όταν υπάρχουν ιόντα ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου, φωσφορικά, ανθρακικά, θειικά, στα βιομηχανικά νερά. Η ύπαρξη αυτών των ιόντων επιταχύνει την απόθεση του  $\text{SiO}_2$  με τα συγκεκριμένα ιόντα [38]. Η παρεμπόδιση τέτοιων εναποθέσεων, κρίνεται αναγκαία και εστιάζεται συνήθως στην απομάκρυνση του ανθρακικού και φωσφορικού ασβεστίου που υπάρχουν κατά κόρων στους ψυκτικούς πύργους. Η εναπόθεση των συγκεκριμένων αλάτων παρέχει το κρυσταλλικό υπόστρωμα στο οποίο το  $\text{SiO}_2$  εύκολα παγιδεύεται και αναπτύσσεται [39].

Η προεπεξεργασία του νερού πριν εισαχθεί στο ψυκτικό σύστημα αφορά την απομάκρυνση του ‘ενεργού’ (διαλυτού) ή ‘μη-ενεργού’ (κολλοειδούς) διοξειδίου του πυριτίου και περιλαμβάνει:

- 1) Την χρήση αποσκληρυντικών (softeners): πρόκειται για υδροξείδια μετάλλων που αλληλεπιδρούν με το  $\text{SiO}_2$ . Τόσο το υδροξείδιο του σιδήρου  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  όσο και του αλουμινίου  $\text{Al}(\text{OH})_3$  έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν τόσο τη διαλύτη όσο και την κολλοειδή μορφή  $\text{SiO}_2$ . Ενώ η χρήση του υδροξειδίου του μαγνησίου  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  κρίνεται περισσότερο αποτελεσματική [34]. Παρόλα αυτά ο ακριβής μηχανισμός κατά τον οποίο τα συγκεκριμένα αποσκληρυντικά απομακρύνουν το  $\text{SiO}_2$  δεν έχει γίνει ακόμα κατανοητός παρά μόνο ότι ο συνδυασμός χημικών αντιδράσεων και προσροφήσεων είναι υπεύθυνος για την απομάκρυνση του  $\text{SiO}_2$  [40].
- 2) Η χρήση ισχυρής ανιοανταλλακτικής βασικής ρητίνης συμβάλει στην απομάκρυνση του πυριτικού οξέος από το διάλυμα. Πρόκειται για οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους που περιέχουν ιονισμένες δραστικές ομάδες  $\text{OH}^-$  στην επιφάνειά τους. Τα μονομερή  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ιονίζονται στην επιφάνεια της ρητίνης και απορροφούνται από αυτήν [25]. Η απομάκρυνση του κολλοειδούς  $\text{SiO}_2$  γίνεται με προσρόφηση του σε πορώδες ρητίνη. Το υψηλό κόστος των στηλών καθιστά απαραίτητη την αναγέννηση της, που αποτελεί επίσης δαπανηρή διαδικασία, γεγονός που περιορίζει την επιλογή τους για την απομάκρυνση των πυριτικών [15].
- 3) Επιπρόσθετα θα λέγαμε ότι ο μηχανισμός της αντίστροφης ώσμωσης μπορεί να απομακρύνει τις αυξημένες συγκεντρώσεις των πυριτικών. Αποτελεί μια μέθοδο διαχωρισμού ιόντων του  $\text{SiO}_2$  των υφάλμυρων και αστικών νερών με κατακράτηση τους στην ημιπερα-

Η χρήση μεθόδων παρεμπόδισης και διασποράς αποτρέπουν την απόθεση άμορφου  $\text{SiO}_2$ . Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε κυρίως με την παρεμπόδιση της απόθεσης του διοξειδίου του πυριτίου. Πρόκειται για δύο διαφορετικές προσεγγίσεις, που λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικά στάδια της αντίδρασης πολυμερισμού. Με την παρεμπόδιση έχουμε διακοπή της εναπόθεσης κρυστάλλων ή σωματιδίων ενώ με την διασπορά αποτρέπεται η συσσωμάτωση των κolloειδών σωματιδίων του  $\text{SiO}_2$  προς σχηματισμό μεγαλύτερων και η προσκόλληση τους πάνω σε επιφάνειες μεμβρανών (εικόνα 1.14) [42]. Χρονικά ο μηχανισμός διασποράς εμφανίζεται μετά την επίδραση του μηχανισμού παρεμπόδισης. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε τον μηχανισμό της διασποράς προσθέτοντας ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες σε διαλύματα προκειμένου να διασπείρουμε τα κolloειδή σωματίδια που σχημάτισαν ιζήματα κατά την διαδικασία της παρεμπόδισης. Η παρεμπόδιση συνοδεύεται με την προσθήκη κατιοντικών πρόσθετων που παρεμβαίνουν στην αντίδραση συμπύκνωσης αποτρέποντας τον σχηματισμό κolloειδών σωματιδίων  $\text{SiO}_2$  [43]. Κατά αυτόν τον τρόπο τα περισσότερα πυριτικά παραμένουν διαλυμένα στο νερό ενώ σχηματίζονται μόνο ολιγομερή. Η παρεμποδιστική δράση κατιοντικών ενώσεων οφείλεται στην ικανότητά τους να συμπυκνώνονται με τα πυριτικά, δίδοντας σύμπλοκα παρεμποδιστή – πυριτικών που είναι περισσότερο διαλυτά. Η αποτελεσματικότητά τους, αυξάνεται όταν τα σύμπλοκα αυτά, σχηματίζονται στα πρώτα στάδια πολυμερισμού πριν τον σχηματισμό του διμερούς, που αποτελεί και το καθοριστικό στάδιο στον πολυμερισμό. Επιπλέον παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη στον έλεγχο της εναπόθεσης του άμορφου  $\text{SiO}_2$  είναι το pH.



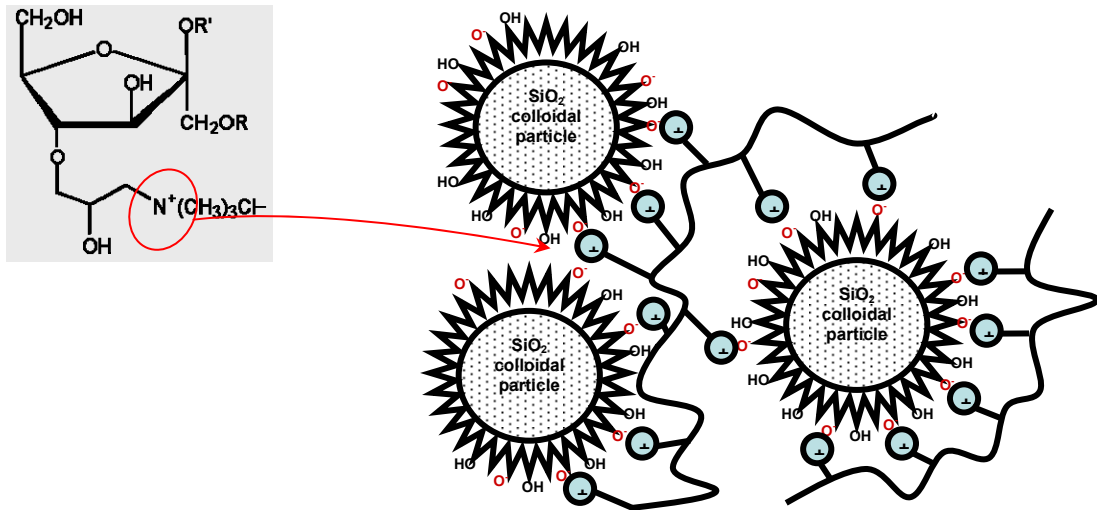
**Εικόνα 1.14:** Μηχανισμοί παρεμπόδισης-Διασποράς σωματιδίων  $\text{SiO}_2$ . Πηγή [42].

Σε υψηλά pH(>9) έχουμε αυξημένη διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub> άλλα ευνοούνται οι επικαθήσεις αλάτων του πυριτικού μαγνησίου [34], οι αποθέσεις ασβεστίου και φωσφορικών και οι ετερογενείς αποθέσεις. Από την άλλη, σε pH<6 (με παροχή οξέος στο ψυκτικό σύστημα) εννοείται ο σχηματισμός άμορφου SiO<sub>2</sub> και δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες γρήγορης διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών του ψυκτικού συστήματος.

Άλλες μέθοδοι που μπορούν να περιορίσουν την εναπόθεση του άμορφου SiO<sub>2</sub> είναι:

- Η προσθήκη κατάλληλων αλάτων, κυρίως άλατα αργιλίου και σιδήρου, σε περίσσεια. Τα ιόντα αργιλίου επιδρούν με το πυριτικό οξύ Si(OH)<sub>4</sub>, σχηματίζοντας αδιάλυτες ενώσεις αργιλίου – πυριτικών [44]. Επίσης τα ιόντα σιδήρου Fe<sup>3+</sup> μπορούν να αντιδράσουν και με κολλοειδές SiO<sub>2</sub> μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, όπως το Al<sup>3+</sup> σχηματίζοντας ελάχιστα διαλυτά στερεά [45].
- Η μέθοδος προσρόφησης του κολλοειδούς SiO<sub>2</sub> με προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου (lime, CaO). Κατά την επεξεργασία του νερού με lime (CaO) προστίθεται Mg(OH)<sub>2</sub> ή MgCl<sub>2</sub>, το οποίο λειτουργεί σαν καταλύτης στην καταβύθιση άλατος πυριτικού μαγνησίου. Επίσης ο συνδυασμός αλάτων αργιλίου μαζί με lime, μπορεί να απομακρύνει σημαντικά ποσά πυριτικών (μέχρι 80%) [46] ενώ σε κάθε περίπτωση το ίζημα απομακρύνεται με διήθηση.
- Η προσθήκη βορικού οξέος [47] που δρα σαν παρεμποδιστής στην εναπόθεση του SiO<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα έχει την ικανότητά να συμπυκνώνεται με τα πυριτικά, δίδοντας σύμπλοκα παρεμποδιστή – πυριτικών που είναι περισσότερο διαλυτά. Η χρήση όμως μεγάλων ποσοτήτων βορίου είναι δαπανηρή και επιπλέον το βόριο έχει τοξικές επιδράσεις στο περιβάλλον.
- Και τέλος έχει μελετηθεί ότι πολυμερή που περιέχουν θετικά φορτισμένο άτομο αζώτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δέσμευση του SiO<sub>2</sub>. Τα συγκεκριμένα πολυμερή δεν περιέχουν μεταλλικά ιόντα και έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικοί παρεμποδιστές γιατί αναστέλλουν το σχηματισμό ανόργανων αλάτων που λειτουργούν ως θέσεις συγκέντρωσης του άμορφου SiO<sub>2</sub> [48]. Τα κατιοντικά πολυμερή (όχι μονομερή) σε αντίθεση με τα ανιοντικά, εμποδίζουν τον πολυμερισμό του SiO<sub>2</sub> γι' αυτό και είναι αποτελεσματικοί παρεμποδιστές [49]. Αναλυτικότερα (βλέπε εικόνα 1.15), το κατιοντικό φορτίο των αμινομάδων δέχεται ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις από το ανιόν του οξυγόνου O<sup>-</sup> των διαλυτών πυριτικών. Με αυτόν τον τρόπο ο παρεμποδιστής συγκρατεί τα ιονισμένα πυριτικά (φάση σταθεροποίησης) και αποτρέπει τον πολυμερισμό των πυριτικών.





**Εικόνα 1.15:** Πιθανός μηχανισμός αλληλεπίδρασης της θετικής ομάδας οργανοαμμωνίου με τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του  $\text{SiO}_2$ . Πηγή [51].

Γενικά όταν πραγματοποιείται ο πολυμερισμός του διοξειδίου του πυριτίου παρουσία κατιοντικού πολυμερούς, τότε συμβαίνουν ταυτόχρονα μια σειρά από ανταγωνιστικές αντιδράσεις [50] όπως:

1. Πολυμερισμός ανιόντων διοξειδίου του πυριτίου. Λαμβάνει χώρα σε  $\text{pH} > 2$ . Πρόκειται για μια καταλυόμενη αντίδραση που ακολουθεί  $\text{SN}_2$  μηχανισμό [47].
2. Σταθεροποίηση ιόντων πυριτικού άλατος από κατιοντικά πρόσθετα. Η σταθεροποίηση αποτελεί το ουσιαστικό βήμα παρεμπόδισης και πιθανώς λαμβάνει χώρα μέσω αλληλεπιδράσεων ανιόντος-κατιόντος.
3. Κροκίδωση. Λαμβάνει χώρα μεταξύ του πολυκατιοντικού παρεμποδιστή και των ουδέτερα φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου (σε  $\text{pH} = 7$ ). Το συσσωμάτωμα που προκύπτει είναι αποτέλεσμα του ανεπιθύμητου πολυμερισμού του διοξειδίου του πυριτίου. Ουσιαστικά ο κατιοντικός παρεμποδιστής παγιδεύεται εντός της κολλοειδούς διαμόρφωσης του διοξειδίου του πυριτίου βάσει της αντίδρασης  $\text{SN}_2$ , με συνέπεια να μειώνεται η συγκέντρωση του στο διάλυμα και να χάνεται η δραστηριότητά του. Το οπτικό αποτέλεσμα αυτής της παγίδευσης απεικονίζεται στην εικόνα 1.16. Κατ' αυτόν τον τρόπο μόνο ένα μικρό μέρος αυτού, είναι διαθέσιμο να συνεχίσει την παρεμποδιστική του δράση και τα χαμηλότερα επίπεδα διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου συνεχίζουν να μειώνονται διότι τελικά δεν επαρκεί ο παρεμποδιστής για να συνεχίσει την δράση του.



**Εικόνα 1.16**

## 1.8 Σχηματισμός $\text{SiO}_2$ σε βιολογικά συστήματα (Biosilicification).

Ο σχηματισμός της άμορφης ενυδατωμένης μορφής  $\text{SiO}_2$ , σε ζωντανούς οργανισμούς και στα ανώτερα φυτά είναι μια διαδικασία που αναφέρεται ως “biosilicification” [51]. Με τον όρο αυτό εννοούμε τον σχηματισμό περίκομφων δομών  $\text{SiO}_2$  στα βιολογικά συστήματα, σε  $\text{pH} \sim 7$  και συνθήκες περιβάλλοντος, με την μεσολάβηση πρωτεϊνών [52]. Η βιοεναπόθεση του  $\text{SiO}_2$  στην φύση, συναντάτε κυρίως σε απλές υδατικές μορφές ζωής όπως μη-κυτταρικούς οργανισμούς π.χ βακτήρια, ιούς, διάτομα και σε πολυκυτταρικούς όπως τα σφουγγάρια. Αυτοί οι οργανισμοί παράγουν εξωσκελετικές και ενδοσκελετικές δομές, βασιζόμενες στο διοξείδιο του πυριτίου.

Στα βακτήρια και συγκεκριμένα τα θετικά φορτισμένα, δηλαδή αυτά που περιέχουν θετικά φορτισμένες ομάδες της ουσίας peptidoglycane που έχει στην πεπτιδική αλυσίδα της αμινομάδες, μπορούν να αλληλεπιδρούν απευθείας με τα αρνητικά φορτισμένα διαλυτά πυριτικά οξέα προκαλώντας εναποθέσεις στην επιφάνεια του βακτηριδίου. Οι εναποθέσεις αυτές αποτελούν το περίβλημα του κυτταρικού τοιχώματος και εμφανίζονται είτε σαν λεπτή άμορφη κρούστα (πάχους  $\sim 100\text{nm}$ ) είτε σαν κοκκώδης. Άλλες πιθανές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ομάδων των σιλανολών  $(\text{OH})_3 - \text{Si} - \text{O}^-$  και των υδροξυλομάδων των πολυσακχαριτών της ουσίας peptidoglycane. Ενώ αν τα επιφανειακά στρώματα του βακτηριδίου έχουν αρνητικό φορτίο, τότε κατιόντα όπως  $\text{Al}^{3+}$  και  $\text{Fe}^{2+}$  αλληλεπιδρούν με το κυτταρικό τοίχωμα και δημιουργού πυρήνες εναπόθεσης μετάλλων. Ο συνδυασμός των παραπάνω διεργασιών φαίνεται να σχετίζεται με τον σχηματισμό βιοσίλικας ενώ το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται το κυτταρικό τοίχωμα εμπλέκει διαφορετικά ήδη εναπόθεσης (silica glasses, silica sol-gel) του διοξειδίου του πυριτίου με σκοπό την προστασία του βακτηριδίου.

Τα θαλάσσια σφουγγάρια είναι επίσης επιδέξιοι οργανισμοί στην παραγωγή χαρακτηριστικών άμορφων δομών πυριτίου, από μικροσκοπικά σε μακροσκοπικά μεγέθη. Συγκεκριμένα το είδος “spicules” αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα βιοεναπόθεσης. Είναι ενσωματωμένο σε μεμβράνη μέσα στην οποία βρίσκεται αξονικό νήμα (filament) και συγκεκριμένες κυψελίδες του διοξειδίου του πυριτίου που ορίζουν τις κυψελίδες απόθεσης του  $\text{SiO}_2$  (silica deposition vesicles, SDVs). Επίσης, στο είδος σφουγγαριού *Tethya aurantia* λαμβάνει χώρα πολυσυμπύκνωση πυριτικών αλάτων στο εσωτερικό πρωτεϊνικής του ίνας που περιέχει τρεις διαφορετικές πρωτεΐνες, τις silicateins που αποτελούν σκελετικά δομικά στοιχεία.



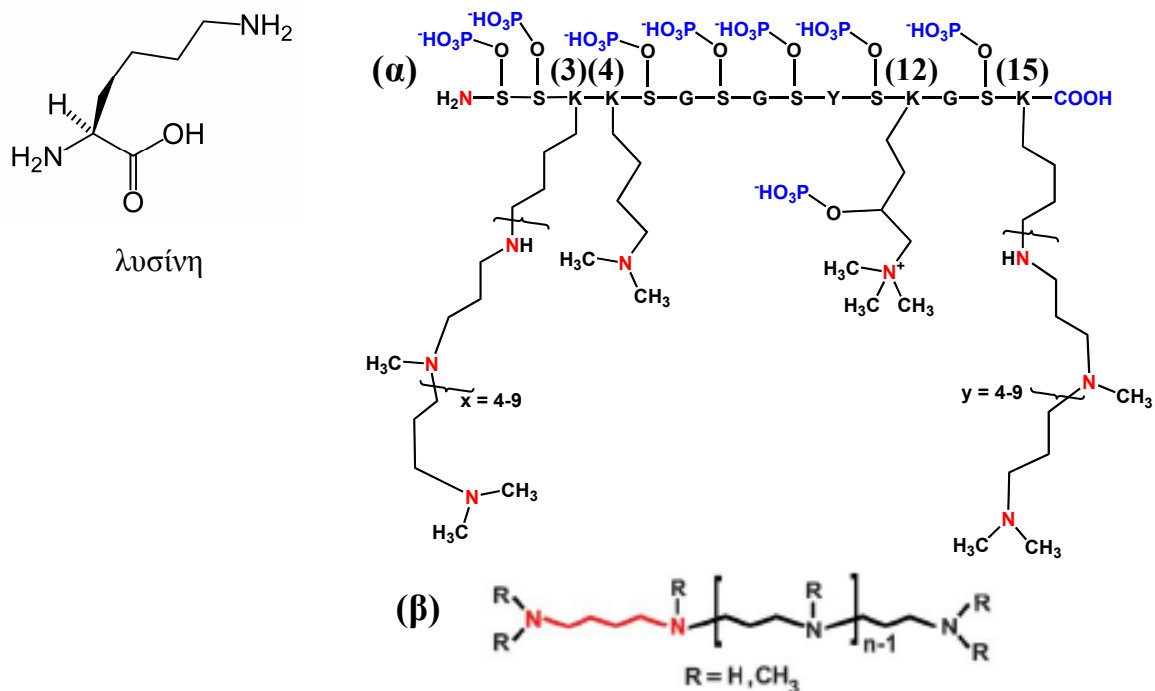
**Εικόνα 1.17:**  
C.Fusiformis

Τα διάτομα είναι μονοκύτταροι ευκαριωτικοί οργανισμοί που συμβάλουν στον βιολογικό κύκλο του πυριτίου. Όταν το διάτομο *Cylindrotheca fusiformis* (εικόνα 1.17) απομονωθεί και χαρακτηριστεί, προκύπτουν τρεις οικογένειες πρωτεϊνών που βρίσκονται στα τοιχώματα των κυττάρων. Αυτές οι πρωτεΐνες είναι οι frustulins, οι pleuralins και οι silaffins και παρουσιάζουν σημαντικά γνωρίσματα [53(α)]. Οι πρωτεΐνες frustulins και pleuralins δεν συμμετέχουν στις διεργασίες εναπόθεσης της βιοSiO<sub>2</sub> παρά μόνο όταν έχει ήδη εναποτεθεί στην επιφάνεια του κυττάρου [54]. Αντίθετα, οι σιλαφίνες (silaffins) και οι μεγάλες αλυσίδες πολυαμινών (long-chain polyamines, LCPAs) βρέθηκαν να επιταχύνουν τον σχηματισμό του SiO<sub>2</sub> από πειράματα που έγιναν σε δοκιμαστικό σωλήνα (in vitro) [53(β)].

Αναλυτικότερα, κατά την διαλυτοποίηση του διατόμου C.Fusiformis, εμφανίζονται τρία πολυπεπίδια (silaffin-2, silaffin-1B και silaffin 1A) και μεγάλες αλυσίδες πολυαμινών ([LCPAs) [36]. Η silaffin 1A αποτελεί ένα μίγμα δύο παρόμοιου τύπων πεπτιδίων, τα silaffin-1A<sub>1</sub> και silaffin-1A<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, το πεπτίδιο silaffin-1A<sub>1</sub>, περιέχει τρία διαφορετικά προϊόντα του βασικού αμινοξέος λυσίνη (lysine). Την ομάδα οργανοαμμωνίου (-NR<sup>3+</sup>) ε-N,N-dimethyllysine (στην θέση 4), το φωσφορυλιωμένο ε-N,N,N-trimethyl-d-hydroxylysine (στην θέση 12) και τις πολυάμινο τροποποιημένες λυσίνες (lysines, στις θέσεις 3 και 15)

Οι πολυάμινο τροποποιημένες λυσίνες (βλέπε εικόνα 1.18(α), αντιπροσωπεύουν ένα νέο τύπο διαμόρφωσης αμινοξέος που περιέχει έναν υψηλό αριθμό τόσο θετικών φορτίων (πρωτονιωμένες αμινομάδες) όσο και υδροφοβικών ομάδων (ομάδες προπυλενίου). Έχουν την ιδιότητα να καταλύουν τον μηχανισμό πολυσυμπύκνωσης των σιλανολών και επιπλέον να δρουν ως αποδοτικοί φορείς συσσωμάτωσης [15].

Επιπλέον, η παρουσία συνολικά οκτώ αρνητικά φορτισμένων ομάδων φωσφορικού άλατος, προσδίδει μια μοναδική zwitterionic δομή στην silaffin-1A<sub>1</sub>. Η zwitterionic δομή επηρεάζει έντονα τόσο τις χημικές όσο και τις βιολογικές ιδιότητες των silaffins ενώ είναι απαραίτητη για τον σχηματισμό του SiO<sub>2</sub> διότι αποτελεί το υπόβαθρο για την πολυσυμπύκνωση των πυριτικών οξέων.



**Εικόνα 1.18** (α) Σχηματική παράσταση της δομής της silaffin 1-A1 που δείχνει τις τροποποιημένες ομάδες λυσινών και τις φωσφορυλιωμένες υδροξυλομάδες. Η παρουσία των θετικά φορτισμένων ομάδων N υποδηλώνεται με το κόκκινο χρώμα (red) και τα ανιοντικά τμήματα με μπλέ (ορθοφωσφορικά). (β) Γενική δομή μακρομορίου πολυαμινών.

Γενικά όταν το πεπτίδιο silaffin-1A<sub>1</sub>, βρεθεί σε ελαφρά όξινο διάλυμα πυριτικού οξέος (pK=5.5), έχουμε ταχεία επικάθιση SiO<sub>2</sub> μέσα σε ελάχιστα λεπτά [53(c)] ενώ ελλείπει silaffin-1A<sub>1</sub> έχουμε αργή δημιουργία silica-gel. Αυτή η δράση εξαρτάται από όλες τις ομάδες που βρίσκονται στο μόριο της. Η μη-φωσφορυλιωμένη silaffin-1A, είναι ανίκανη να προκαλέσει το σχηματισμό διοξειδίου του πυριτίου σε δοκιμαστικό σωλήνα. Η παρουσία φωσφορυλιωμένης silaffin-1A<sub>1</sub> όμως σχηματίζει SiO<sub>2</sub> σε ένα μεγάλο εύρος pH, λόγω της μεσολάβησης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πολυάριθμων θετικά και αρνητικά φορτισμένων ομάδων των zwitterionic μορίων της.

Οι μεγάλες αλυσίδες πολυαμινών (LCPAs) αποτελούνται από γραμμικές αλυσίδες ομάδων propyleneimine που συνδέονται με δεσμούς N-C και κατά συνέπεια κατασκευάζονται με τον ίδιο τρόπο με τις πολυαμίνες των silaffins. Εντούτοις, οι LCPAs συνδέονται με την χημική ένωση πτωμαΐνη (NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>) και όχι με πεπτίδιο (βλέπε εικόνα 1.18(β)). Στα περισσότερα είδη διατόμων, οι LCPAs (που αποτελούν τις μεγαλύτερες αμινομάδες στην φύση) φαίνονται να είναι το ίδιο σε άφθονα με τις silaffins, και στα διάτομα του γένους *Coscinodiscus* αποτελούν το κύριο οργανικό συστατικό που συνδέεται με την βιοσίλικα [56]. Επίσης συμπεριφέρονται ως αμφιφυλικές (amphiphilic) ουσίες και ενδεχομένως, με αύξηση

της συγκέντρωσης πολυσθενών ανιόντων διαμορφώνουν συσσωματώματα και παράγουν σταγονίδια συνεχώς αυξανόμενου μεγέθους σε μορφή γαλακτώματος. Μόρια μονό-ολιγό ή πολύ-πυριτικών οξέων μπορούν να προσροφηθούν ή και να διαλυθούν πάνω στα μικροσταγονίδια των πολυαμινών, διαμορφώνοντας έναν είδος “υγρού” ιζήματος που τελικά σκληραίνει λόγω του σχηματισμού πυριτίου [55].

Συμπερασματικά θα λέγαμε ότι η φύση χρησιμοποιεί κατιοντικά μακρομόρια για να ελέγξει το σχηματισμό  $\text{SiO}_2$  σαν υλικό για την κατασκευή του σκελετού πολλών οργανισμών. Μπορούμε λοιπόν να «διδασκούμε» από τη φύση χρησιμοποιώντας μια βιομιμητική προσέγγιση. Έτσι, στην παρούσα εργασία τα πολυμερικά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται έχουν χαρακτηριστικά που εμφανίζονται στην πρωτεΐνη silaffin 1- $A_1$  όπως πρωτονιωμένες τριτοταγής ομάδες που είναι παρούσες στους κατιοντικούς παρεμποδιστές CATINs, ανιοντικές φωσφονικές ομάδες όπως αυτές που εμφανίζονται στο PCH και τέλος zwitterionic δομές που αποτέλεσαν έμπνευση για τον σχεδιασμό των κατιοντικό - ανιοντικό πολυμερών MAA-MAD-PEG αλλά και PCH σε διάφορες αναλογίες θετικών και αρνητικών φορτίων.

---

## 1.9 Ερευνητικός σκοπός εργασίας.

Προγενέστερες έρευνες πάνω στον πολυμερισμό και την παρεμπόδιση πολυμερισμού του πυριτικού οξέος στο εργαστήριο “Μηχανικής, Ανάπτυξης & Σχεδιασμού Κρυστάλλων”, έδειξαν τρία βασικά στοιχεία:

- I. Η χρήση κατιοντικών πολυμερών παρεμποδιστών μπορεί εν μέρει να αποτρέψει τον σχηματισμό και την καταβύθιση άμορφου  $SiO_2$ .
- II. Η πυκνότητα θετικού φορτίου στον πολυμερικό σκελετό του παρεμποδιστή παίζει σημαντικό ρόλο στην παρεμπόδιση. Συγκεκριμένα, η αποτελεσματική παρεμπόδιση είναι ευθέως ανάλογη της πυκνότητας θετικού φορτίου. Όμως, η υψηλή πυκνότητα θετικού φορτίου οδηγεί σε εγκλωβισμό του παρεμποδιστή στο εσωτερικό του άμορφου  $SiO_2$  λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων  $SiO_2$  και του θετικά φορτισμένου πολυμερούς. Αυτή η παγίδευση μπορεί να περιορίσει την δράση του παρεμποδιστή γιατί στερεί το διάλυμα από διαθέσιμο παρεμποδιστή.
- III. Τέλος, η προσθήκη διαφόρων ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών όπως π.χ. πολυακρυλικού οξέος (PAA) χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους, συμπολυμερούς πολυακρυλαμιδίου με πολυακρυλικό οξύ (PAM-co-AA) και καρβοξυμεθυλιωμένη ινουλίνη (CMI) περιορίζει τον σχηματισμό ιζήματος, εξουδετερώνοντας εν μέρει το θετικό φορτίο του κατιοντικού παρεμποδιστή.

Έχοντας κατά νου τα παραπάνω και λαμβάνοντας υπόψη ότι η επεξεργασία του νερού στα βιομηχανικά συστήματα απαιτεί χημικά πρόσθετα με αυξημένη παρεμποδιστική δράση που είναι ασφαλή για το περιβάλλον και έχουν μικρό κόστος, εστίασαμε την προσοχή μας στην χρήση τριών νέων κατηγοριών παρεμποδιστών :

1. Την κατιοντική σειρά τριών βιοπολυμερών με την ονομασία CATINs, που έχουν ως βάση την ινουλίνη (inulin), και εμφανίζουν μεταξύ τους διαφορετική πυκνότητα φορτίου.
2. Την σειρά πέντε σύνθετων, κατιοντικών-ανιοντικών (zwitterions) πολυμερών (τριπολυμερή) που αποτελούν τους συνδυασμούς από τα μονομερή MAA, MAD και PEG που είναι αρνητικά, θετικά και ουδέτερα φορτισμένα. Τα τριπολυμερή, έχουν διαφορετικό ποσοστό αρνητικών ή θετικών φορτίων στην ίδια δομική μονάδα ώστε να αποφεύγεται η χρήση διαφορετικών προσθέτων στο διάλυμα που αυξάνει το κόστος παραγωγής.
3. Το κατιοντικό-ανιοντικό (zwitterion) βιοπολυμερές φωσφονομεθυλιωμένη χυτοσίνη (phosphonomethylated chitosan, PCH) προϊόν εισαγωγής μεθυλενοφωσφονικών ομά-

---

δων στο βιοπολυμερές που έχει ως βάση την χιτίνη (Chitin).

Εργαλείο για την επιλογή των συγκεκριμένων παρεμποδιστών, αποτέλεσε και η βιομηχανική προσέγγιση της εναπόθεσης του  $\text{SiO}_2$ , σε βιολογικά συστήματα.

Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη προγενέστερες έρευνες και δεδομένου ότι στα βιομηχανικά νερά έχουμε συνήθως υψηλές συγκεντρώσεις μαγνησίου και λειτουργία σε υψηλά pH, μελετήσαμε την πιθανή καταλυτική δράση του  $\text{Mg}^{2+}$  στον πολυμερισμό των πυριτικών σε υψηλά pH (8, 9 και 9.5).

Συνεπώς, η συγκεκριμένη ερευνητική εργασία δρομολογήθηκε με γνώμονα τις παρακάτω κατευθυντήριες γραμμές:

1. Την αναζήτηση πολυμερικών προσθέτων που συντελούν στην διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων διαλυτών πυριτικών ιόντων σε υπερκορεσμένα (σε σχέση με το  $\text{SiO}_2$ ) νερά.
2. Ο έλεγχος της εναπόθεσης του άμορφου  $\text{SiO}_2$  με επιλογή κατάλληλων ανιοντικών πολυμερών τα οποία δρουν συνεργιστικά με τους κατιοντικούς πολυμερικούς παρεμποδιστές.
3. Την διεξοδική μελέτη της πιθανής καταλυτικής δράσης του  $\text{Mg}^{2+}$  σε διάφορες συγκεντρώσεις και pH και την προσπάθεια αναστολής αυτής της καταλυτικής δράσης με χρήση πολυκαρβοξυλικών προσθέτων που μπορούν να συναρμόσουν το  $\text{Mg}^{2+}$  (π.χ. EDTA).

Οι στόχοι που θέσαμε για να επιτύχουμε το υψηλό ποσοστό παρεμπόδισης βάση των αρχικών επίπεδων πυριτικών και της πυκνότητας φορτίου των παρεμποδιστών που υπάρχουν στα υπέρκορα διαλύματα (σε σχέση με το  $\text{SiO}_2$ ) που χρησιμοποιήθηκαν, είναι:

- i. να προσδιορίσουμε την βέλτιστη δόση προσθέτου με γνώμονα την χρήση της ελάχιστης δυνατής ποσότητας αυτού (με πειράματα μεγάλης διάρκειας, long-term).
- ii. Να μελετήσουμε τον ρυθμό πολυμερισμού τις πρώτες κρίσιμες οκτώ ώρες δράσης του παρεμποδιστή για να μπορούμε να απαντήσουμε σε καίρια ερωτήματα που αφορούν τον πολυμερισμό του  $\text{SiO}_2$  στα αρχικά του στάδια, με βάση την δράση του παρεμποδιστή.
- iii. Να περιορίσουμε όσο το δυνατόν το ίζημα  $\text{SiO}_2$  που σχηματίζεται, με χρήση ανιοντικών συμπαραεμποδιστών, οι οποίοι εξουδετερώνουν μερικώς το ισχυρό θετικό φορτίο των θετικά φορτισμένων παρεμποδιστών, που είναι και η αιτία ιζηματογένεσης.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Όργανα και Υλικά

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι:

- Το φασματοφωτόμετρο HACH DR/890 (πρόγραμμα 89), με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των διαλυτών πυριτικών. Η αρχή λειτουργίας του, στηρίζεται στην μέτρηση της έντασης του κίτρινου χρώματος του δείγματος (στο μήκος κύματος των 452 nm), η ένταση του οποίου είναι ανάλογη της ποσότητας των διαλυτών πυριτικών που υπάρχουν στο προς εξέταση δείγμα.
- Το φασματοφωτόμετρο FT-IR Perkin-Elmer FT 1760, με το οποίο καταγράφηκαν τα φάσματα IR των ιζημάτων των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο.
- Φίλτρα 0.45 μm που προσαρμόζονται σε σύριγγα (Acrodisc Syringe Filters)
- Ηθμός διήθησης (ø 47mm, πάχος:0,8μm) για την συλλογή του ιζήματος από την Schleicher & Schuell.

### 2.2 Αντιδραστήρια

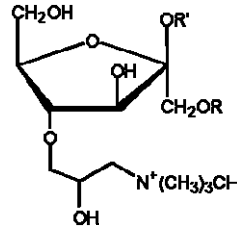
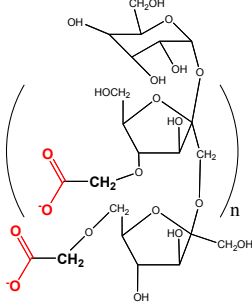
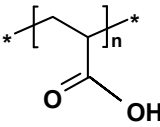
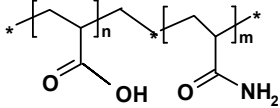
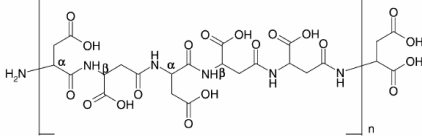
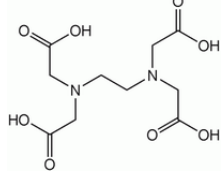
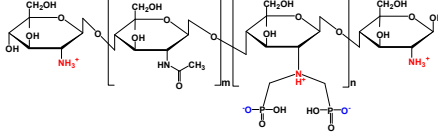
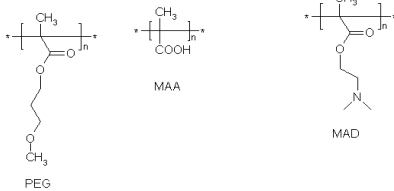
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν υδατοδιαλυτά αντιδραστήρια τα οποία φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.

Αντιδραστήρια	Χαρακτηριστικά	Εταιρία
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ένυδρο πυριτικό αλάτι νατρίου	EM Science
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ένυδρο Θεικό μαγνήσιο	Fluka
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Μολυβδαινικό αμμώνιο	EM Science
$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	οξαλικό οξύ	EM Science
NaOH	Ταμπλέτες καυστικού νατρίου	EM Science (Merck)
HCl	Υδροχλωρικό οξύ περιεκτικότητας 37%	Riedel de Haen
KBr	Βρωμιούχο κάλιο για την παρασκευή των δισκίων IR .	Fluka

**Πίνακας 1:** Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην ερευνητική εργασία.

Επίσης οι πολυηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν ως παρεμποδιστές-συμπαραεμποδιστές προκειμένου να πραγματοποιηθούν τα παρακάτω πειράματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2:



ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΔΟΜΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ	ΕΤΑΙΡΙΑ
CATIN 220 (DS = 0,22), CATIN 860 (DS = 0,86) CATIN 1280 (DS =1,28)		Royal Cosun (Cosun Food Technology Centre Section Research, Breda Netherlands)
Carboxymethylinulin (CMI)		Εμπορική ονομασία Dequest PB-11615 από την Solutia Inc. (Belgium).
Το πολυακρυλικό όξύ (Polyacrylic acid, PAA) Mw=2KDa και Mw=4502KDa		Polysciences, Inc., U.S.A.
Poly(acrylamide-co-acrylic acid) (PAMcoAA), Mw=200KDa		Aldrich Chemical Co.
PASP, Polyaspartic Acid		Aldrich Chemical Co.
EDTA, tetrasodium salt		Aldrich Chemical Co.
PCH, Phosphonated chitosan		Συνθετικό πολυμερές με βάση το βιοπολυμερές chitosan
(PEG) <sub>x</sub> -(MAA) <sub>y</sub> -(MAD) <sub>z</sub>		Συνθετικά πολυμερή από το EIE

**Πίνακας 2:** Δομικές μονάδες και σχηματικές δομές Παρεμποδιστών- Συμπαρεμποδιστών.

## 2.3 Παρασκευή αντιδραστηρίων<sup>2</sup>

- **Παρασκευή διαλύματος stock πυριτικών (SiO<sub>2</sub>).**

Για τα πειράματα παρασκευάστηκε διάλυμα περιεκτικότητας 500 ppm SiO<sub>2</sub>. Αναλυτικότερα σε πλαστικό δοχείο των 2,5 L απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 4,4 gr πενταένυδρου πυριτικού νατρίου (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O). Εν συνεχεία το διάλυμα υποβλήθηκε σε ανάδευση για 15 περίπου λεπτά για την πλήρη ομογενοποίηση του.

- **Παρασκευή διαλύματος stock παρεμποδιστών.**

Τα διαλύματα των παρεμποδιστών ήταν συγκέντρωσης 1% (10.000ppm) και παρασκευάστηκαν στην περίπτωση που το πρόσθετο είναι στερεό, με διάλυση 0,1 gr σε 10 ml απιονισμένου νερού ενώ για υγρό, με κατάλληλη αραιώση βάση του βαθμού ενεργότητας της ουσίας.

- **Παρασκευή διαλύματος stock Θεϊκού Μαγνησίου (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O).**

Το διάλυμα του θεϊκού μαγνησίου MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Mw= 246,48 Da) ήταν συγκέντρωσης 1% (10.000 ppm) και παρασκευάστηκε με διάλυση 1,014 gr (σε μορφή σκόνης) σε 10 ml απιονισμένου νερού.

- **Παρασκευή διαλυμάτων για το αναλυτικό τεστ με το φασματοφωτόμετρο HACH 890.**

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του διαλυτού SiO<sub>2</sub>, παρασκευάστηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια, που σκοπό έχουν να χρωματίσουν το δείγμα με κίτρινο χρώμα.

1. Ammonium molybdate: σε 100ml απιονισμένου νερού και σε βασικό περιβάλλον, διαλύθηκαν 10gr NH<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (pH=2). Στην συνέχεια, ρυθμίστηκε το pH περίπου στο 7 με 8, με ταμπλέτες NaOH για να αποφευχθεί η καταβύθιση κρυστάλλων του που λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερα pH.
2. HCl (1+1): παρασκευάστηκε με ανάμιξη ίσων ποσοτήτων απιονισμένου νερού και HCl 37% w/v.
3. Oxalic acid : σε 100ml απιονισμένου νερού, διαλύθηκαν 8,75 gr (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O).

<sup>2</sup> Όλα τα παρακάτω διαλύματα μετά την παρασκευή τους, χρησιμοποιούνται μέσα σε διάστημα λιγότερο του μηνός, για καλύτερη αξιοπιστία στις μετρήσεις.

## 2.4 Παρασκευή διαλυμάτων προς μέτρηση.

Από την στιγμή που έχουμε φτιάξει τα παραπάνω διαλύματα, παρασκευάζουμε τα προς μέτρηση διαλύματα των παρεμποδιστών ως εξής:

1. Αρχικά παρασκευάζουμε το **διάλυμα αναφοράς (control)** και συγκεκριμένα σε πλαστικό δοχείο με μαγνητικό αναδευτήρα βάζουμε 100 ml από το stock διαλύματος 500 ppm  $\text{SiO}_2$ . Ρυθμίζουμε το pH από  $\sim 11,6$  στο  $7,0 (\pm 0,1)$  με την χρήση αραιών διαλυμάτων HCl (10% v/v) και NaOH (10% w/v) ενώ η μεταβολή του όγκου του τελικού διαλύματος κυμαίνεται στο 3% περίπου. Στην συνέχεια σκεπάζουμε το πλαστικό δοχείο αεροστεγώς με πλαστική μεμβράνη και το αφήνουμε σε ηρεμία.
2. έπειτα φτιάχνουμε τα **διαλύματα του  $\text{SiO}_2$  με τους παρεμποδιστές** όπου σε πλαστικό δοχείο με μαγνητικό αναδευτήρα βάζουμε 100 ml από το stock διάλυμα 500 ppm  $\text{SiO}_2$ . Σε κάθε δοχείο προστίθενται διαφορετικός όγκος προσθέτου (stock 10.000ppm) σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 20-40-60-80-100-150-200 ppm και σε αντίστοιχους όγκους 200-400-600-800-1000-1500-2000  $\mu\text{l}$  (με πιπέτα ακριβείας). Κατόπιν, ρυθμίζουμε το pH στο 7 για κάθε διάλυμα, σκεπάζουμε τα δοχεία αεροστεγώς και τα αφήνουμε σε ηρεμία. Ανάλογα με το είδος του παρεμποδιστή και προκειμένου να είναι τα διαλύματα μας “διαυγή” ρυθμίζουμε το pH πριν προσθέσουμε τον παρεμποδιστή και εν συνεχεία το επαναρυθμίζουμε για να σταθεροποιηθεί στο επιθυμητό, με την χρήση αραιών διαλυμάτων HCl (10% v/v) και NaOH (10% w/v).

Στα πειράματα που αφορούν την καταλυτική δράση του μαγνησίου σε διαλύματα διοξειδίου του πυριτίου η πειραματική πορεία είναι ελαφρώς διαφοροποιημένη. Συγκεκριμένα και περιγράφεται παρακάτω. Αρχικά σε πλαστικό δοχείο με μαγνητικό αναδευτήρα βάζουμε 100 ml από το stock διαλύματος 500 ppm  $\text{SiO}_2$ . Στο διάλυμα του διοξειδίου του πυριτίου που έχει  $\text{pH} = 11,6$  με την προσθήκη  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  προκαλείται ακαριαία, θόλωμα με ταυτόχρονη καταβύθιση πυριτικού μαγνησίου. Για την αποφυγή του ιζήματος, πρώτα ρυθμίζετε το διάλυμα του  $\text{SiO}_2$  στα pH: 7- 8- 9- 9,5 και στην συνέχεια προστίθεται το  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (stock 10.000ppm) σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 20-40-60-80-100ppm. Στην περίπτωση που προσθέτουμε EDTA, ακολουθείται η ίδια διαδικασία με την μόνη διαφορά ότι, η προσθήκη του EDTA και η ρύθμιση του pH, γίνεται πριν την προσθήκη του  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.5 Προσδιορισμός του διαλυτού (δραστικού) SiO<sub>2</sub>

Για τις μετρήσεις του διαλυτού SiO<sub>2</sub>, χρησιμοποιήσαμε την φασματοφωτομετρική μέθοδο silicomolybdate που έχει ±5% σφάλμα [56]. Σε αυτή την μέθοδο, χρησιμοποιούμε 2 ml από το προς μέτρηση δείγμα το οποίο και φιλτράρουμε με φίλτρο σύριγγας των 0.45 μm. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική κυψελίδα, οπτικής διαδρομής 1cm και αραιώνεται στα 25 ml. Αρχικά προστίθεται στην κυψελίδα 1ml μολυβδαινικό αμμώνιο και 0.5ml (1+1) HCl ώστε να γίνει η αντίδραση των MoO<sub>4</sub><sup>4-</sup> με τα πυριτικά. Το μίγμα, αναμιγνύεται καλά και αφήνεται στην ηρεμία για 10 λεπτά. Μετά την έλευση του χρόνου αυτού, προστίθεται 1ml διαλύματος οξαλικού οξέος, το μίγμα ανακινείται καλά και αφήνεται σε ηρεμία για 2 λεπτά. Με το πέρας των 2 λεπτών, το φασματοφωτόμετρο μηδενίζεται με κυψελίδα που περιέχει απιονισμένο νερό (τυφλό) και μετράται η απορρόφηση του προς ανάλυση δείγματος στα 452nm ως “ppm διαλυτού SiO<sub>2</sub>”. Για να υπολογιστεί η συγκέντρωση στο αρχικό προς μέτρηση δείγμα των 2 ml, το αποτέλεσμα που λαμβάνεται πολλαπλασιάζεται με τον κατάλληλο συντελεστή αραιώσης.

Οι φασματοφωτομετρικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό των διαλυτών πυριτικών μπορούν να είναι είτε μεγάλης διάρκειας (long term) που γίνονται μετά από 24-48-72 ώρες είτε μικρής διάρκειας (short term) που γίνονται κάθε μία ώρα για τις πρώτες 8 ώρες μετά την ρύθμιση του pH.

## 2.6 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου των μολυβδοπυριτικών (silicomolybdate test).

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου, στηρίζεται στην μέτρηση της έντασης του κίτρινου χρώματος του δείγματος (στο μήκος κύματος των 452 nm), η ένταση του οποίου είναι ανάλογη της ποσότητας των διαλυτών πυριτικών που υπάρχουν στο προς εξέταση δείγμα. Οι συγκεντρώσεις που μπορούν να ανιχνευθούν είναι από 0- 75,0 ppm. Το προς εξέταση δείγμα έχει συνήθως διάφανο χρώμα, και προστίθεται μολυβδαινικό αμμώνιο ώστε να γίνει η αντίδραση της ρίζας MoO<sub>4</sub><sup>4-</sup> με τα μονομερή, ολιγομερή μόρια του SiO<sub>2</sub>. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα μόνο σε χαμηλά pH ~ 1,2 γι' αυτό και κρίνεται σκόπιμη η προσθήκη διαλύματος (1+1) HCl, οπότε και το δείγμα χρωματίζεται με κίτρινο χρώμα. Το κίτρινο χρώμα είναι αποτέλεσμα του έγχρωμου συμπλόκου που σχηματίζεται μεταξύ πυριτικών ιόντων που χαρακτηρίζονται ως ενεργά και του μολυβδαινίου.

Σε αυτή την αντίδραση, το κolloειδές SiO<sub>2</sub> χαρακτηρίζεται ως μη ενεργό και δεν

συμμετέχει σε αυτή διότι φροντίζουμε το προς ανάλυση δείγμα, να διηθείται με φίλτρο 0.45 $\mu\text{m}$ , ώστε στο διήθημα που λαμβάνεται να περιέχονται μόνο τα διαλυτά – ενεργά είδη (soluble silicate species).

Εν συνεχεία, προστίθεται οξαλικό οξύ, για να διασπάσει τυχόν μολυβδοφωσφορικά σύμπλοκα τα οποία έχουν και αυτά κίτρινο χρώμα και παρεμβάλλονται στο κίτρινο χρώμα του δείγματος και κατά συνέπεια στην ακριβή μέτρηση των πυριτικών. Θα πρέπει να προστεθεί ότι όλες οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία δεν παρεμβάλλονται στην φασματοφωτομετρική μέθοδο των μολυβδοπυριτικών.

Τα είδη που πυριτικών ιόντων που δίνουν θετική αντίδραση είναι μονομερή, τα οποία αντιδρούν μέσα σε 2min και διμερή πυριτικά που αντιδρούν σε χρόνο 10min. Το συνολικό  $\text{SiO}_2$  που υπάρχει στο διάλυμα (ενεργό και μη ενεργό), μπορεί να μετρηθεί με τεχνικές όπως ατομική απορρόφηση ή εκπομπή. Η περιεκτικότητα σε κολλοειδές  $\text{SiO}_2$  προσδιορίζεται έμμεσα από τη διαφορά μεταξύ του συνολικού πλην του διαλυτού  $\text{SiO}_2$ .

Πριν προχωρήσουμε στην παρουσίαση των πειραμάτων κρίνεται σκόπιμο η διευκρίνιση ορισμένων βασικών εννοιών:

1. **Παρεμπόδιση:** καλείται η μέθοδος κατά την οποία προστίθενται στο σύστημα κατάλληλες ενώσεις προκειμένου να σταματήσουν (ιδανικά) ή να επιβραδύνουν την αντίδραση πολυμερισμού του  $\text{SiO}_2$ . Οι ενώσεις αυτές καλούνται παρεμποδιστές και παρεμβαίνουν στην αντίδραση συμπύκνωσης των μονομερών πυριτικών οξέων σε πολυμερή τερματίζοντας την περαιτέρω διάγκωση τους.
2. **Συμπαραεμποδιστής:** καλείται ο ανιοντικός πολυηλεκτρολύτης που ενεργεί συνεργιστικά με τον παρεμποδιστή προκειμένου να αυξήσει τα επίπεδα διαλυτού  $\text{SiO}_2$  ή να επιφέρει μείωση του ιζήματος  $\text{SiO}_2$ .
3. **Ενεργά ή διαλυτά πυριτικά:** είναι η μορφή του μονοπυρικού οξέος που μπορεί να δίνει θετική αντίδραση με το αμμωνιακό μολυβδαίνιο. Τα μονομερή, αντιδρούν μέσα σε 2min και τα διμερή πυριτικά σε χρόνο 10min. Ακόμα στον όρο ενεργή silica δεν είναι σαφές ποια ολιγομερή είδη περιλαμβάνονται αλλά πιθανότατα και τα τριμερή και τα τετραμερή.
4. **Κολλοειδές Διοξείδιο του Πυριτίου:** ως κολλοειδές  $\text{SiO}_2$  χαρακτηρίζονται όλα τα υψηλού ρυθμού πολυμερισμού είδη ή σωματίδια που είναι μεγαλύτερα από 50 $\text{\AA}$  ή μπορεί να κυμαίνονται μεταξύ 10 $\text{\AA}$ -20 $\text{\AA}$ . Πολλά είδη πολυμερισμού και κολλοειδή χαρακτηρίζονται ως “μη ενεργό  $\text{SiO}_2$ ” [57].

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα των πειραμάτων μεγάλης και μικρής διάρκειας (long και short term) που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο. Τα πειράματα αυτά χωρίζονται σε τέσσερα κεφάλαια. Τα πειράματα των τριών πρώτων κεφαλαίων, πραγματοποιήθηκαν σε ουδέτερο pH, διότι εκεί το SiO<sub>2</sub> εμφανίζει την μικρότερη διαλυτότητα(δυσμενείς συνθήκες) και γιατί τα φυσικά νερά που χρησιμοποιούνται στα ψυκτικά συστήματα έχουν ουδέτερο pH(προσομοίωση πραγματικών συνθηκών). Αναλυτικότερα:

Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζονται αρχικά τα αποτελέσματα παρεμπόδισης της κατιοντικής σειρά των τριών βιοπολυμερών CATIN 220, CATIN 860 και CATIN 1280 και εν συνεχεία οι συνέργειες τους στις καλύτερες δόσεις τους, με τέσσερις διαφορετικούς συμπαρεμποδιστές (CMI, PAA, PAMcoAA και PASP).

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα παρεμπόδισης του κατιοντικού βιοπολυμερούς PCH και η συνέργεια του με τον ανιοντικό βιο-συμπαρεμποδιστή CMI.

Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζεται η σειρά πέντε σύνθετων κατιοντικών-ανιοντικών πολυμερών (τρι-πολυμερή, zwitterions) που αποτελούν συνδυασμούς των πολυμερών MAA, MAD και PEG που είναι αρνητικά, θετικά και ουδέτερα φορτισμένα αντίστοιχα. Τα τρι-πολυμερή, έχουν διαφορετικό ποσοστό αρνητικών και θετικών φορτίων στην ίδια δομική μονάδα ώστε να αποφεύγεται η χρήση πολλών διαφορετικών πρόσθετων στο διάλυμα που αυξάνει το κόστος παραγωγής τους.

Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζεται αρχικά η καταλυτική δράση του μαγνησίου σε pH 7-8-9-9,5 και κατά δεύτερον η “συνεργιστική” του δράση σε ισόποσες δόσεις με το EDTA.

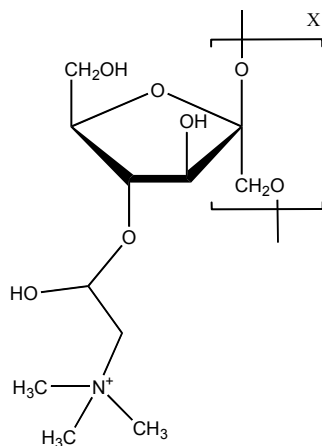
## 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο

Για την παρεμπόδιση σχηματισμού SiO<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκε η σειρά πολυμερών CATINs που έχει ως βάση το φυσικό προϊόν ινουλίνη (inulin) με εμπορικές ονομασίες CATIN 220, CATIN 860 και CATIN 1280.

Κατιοντικοί Παρεμποδιστές	Κατιοντική ινουλίνη	Βαθμός υποκατάστασης
CATIN 220	41,4%	0,22
CATIN 860	34,5%	0,86
CATIN 1280	30,1%	1,28

Κάθε είδος διαφέρει βάση του ποσοστού της δραστικής κατιοντικής ινουλίνης (προϊόν χημικής τροποποίησης της ινουλίνης) που διαθέτει σε ποσοστά 41,4%-34,5% και 30,1% αντίστοιχα και βάση του βαθμού υποκατάστασης<sup>3</sup>, όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα.

Τα μοριακά τους βάρη κυμαίνονται από 2000-3000 Dalton και το pH από 5-5,5. Γενικά η κατιοντική ινουλίνη που φαίνεται στην εικόνα 3.1 είναι προϊόν χημικής τροποποίησης της ινουλίνης, η οποία προέρχεται από τις ρίζες του



**Εικόνα 3.1:** Σχηματική δομή της κατιοντικής ινουλίνης.

ραδικιού (*Cichorium intybus*). Η ινουλίνη αποτελείται από ένα σκελετό μορίων d-φρουκτόζης που είναι συνδεδεμένα με 1,2 γλυκοζιτικούς δεσμούς και τα άκρα της είναι καλυμμένα με d-γλυκόζη. Η ινουλίνη και τα παράγωγά της έχουν χαρακτηριστεί ως «πράσινα» πρόσθετα επειδή είναι βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή [59]. Επιπρόσθετα, η σειρά των CATINs επελέγη, διότι το κατιοντικό φορτίο στο τεταρτοταγές άτομο του αζώτου (που αποτελεί και το σημείο αλληλεπίδρασης με τα πυριτικά) δεν επηρεάζεται από το pH.

<sup>3</sup> Βαθμός υποκατάστασης (DS = Degree of Substitution): καλείτε ο μέσος όρος των κατιοντικών ομάδων ανά μονάδα μονομερούς.

## 1.1 Χρήση πολυμερών CATIN 220-860-1280 για την παρεμπόδιση καταβύθισης του SiO<sub>2</sub> σε μεγάλης διάρκειας (Long Term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.

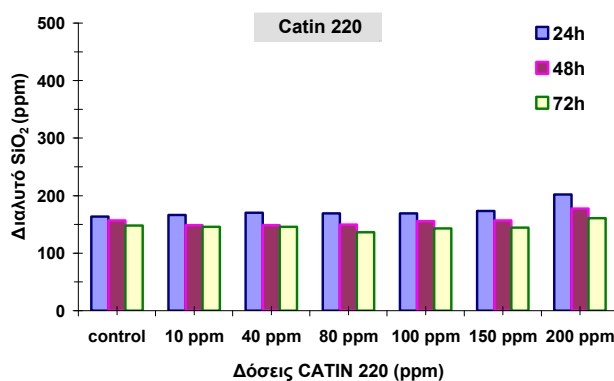
Αρχικά έγιναν πειράματα μεγάλης διάρκειας και με τα τρία είδη CATINs για να διαπιστωθεί η παρεμποδιστική τους δράση και να βρεθεί η βέλτιστη δόση παρεμπόδισης.

**Πίνακας 1.1.1:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων CATIN 220 σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48-72 ώρες.

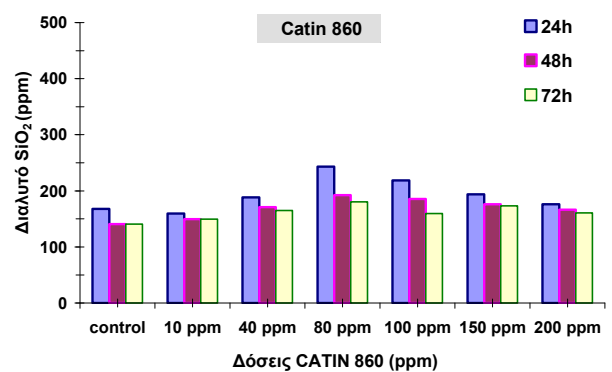
Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία CATIN 220							
Χρόνος (h)	Control	Control +10ppm	Control +40ppm	Control +80ppm	Control +100ppm	Control +150ppm	Control +200ppm
24h	164	166	171	169	169	173	202
48h	157	149	149	150	155	157	177
72h	148	146	146	136	143	144	161

**Πίνακας 1.1.2:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων CATIN 860 σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48-72 ώρες.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία CATIN 860							
Χρόνος (h)	Control	Control +10ppm	Control +40ppm	Control +80ppm	Control +100ppm	Control +150ppm	Control +200ppm
24h	168	160	188	243	219	194	176
48h	141	150	171	193	186	176	166
72h	141	150	165	180	160	173	161



**Διάγραμμα 1:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία CATIN 220 σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.



**Διάγραμμα 2:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία CATIN 220 σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

Γίνεται φανερό, από τα αποτελέσματα που λαμβάνονται στα δοσοεξαρτώμενα πειράματα ότι σε γενικές γραμμές ακολουθούν την ίδια τάση (βλέπε Διαγράμματα 1 και 2). Με



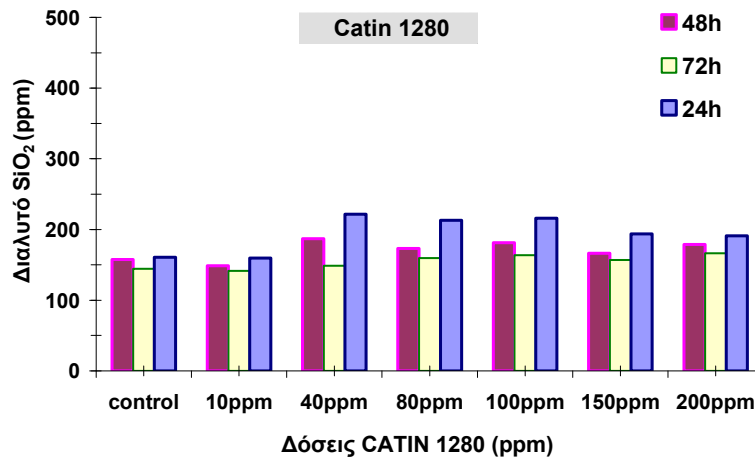
την πάροδο του χρόνου για όλες τις δόσεις, έχουμε εμφανή μείωση της διαλυτότητας του SiO<sub>2</sub> σε σχέση με το πρώτο 24ωρο. Αναλυτικότερα, στις πρώτες 24 ώρες, παρουσιάζεται μικρή αύξηση στην παρεμπόδιση σχηματισμού SiO<sub>2</sub> σε όλες τις δόσεις σε σχέση με το control, με μέγιστο διαλυτό SiO<sub>2</sub> στα 202 ppm για την δόση των 200ppm CATIN 220. Στις επόμενες 48 και 72 ώρες, μόνο στην δόση των 200 ppm CATIN 220 έχουμε παρεμποδιστική δράση που σταθεροποιείται στα 20ppm πάνω από το control για τις πρώτες 48 ώρες. Ενώ το CATIN 860 εμφανίζει παρεμποδιστική δράση σε όλες τις δόσεις του και συγκεκριμένα στις 48 ώρες οι βέλτιστες δόσεις εμφανίζονται στα 80ppm και 100ppm όπου έχουμε σταθεροποίηση του διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου στα 52ppm και 45ppm πάνω από το control αντίστοιχα. Στις 72 ώρες, οι βέλτιστες δόσεις εμφανίζονται στα 80ppm και 150ppm CATIN 860 όπου έχουμε σταθεροποίηση του διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου στα 39ppm και 32ppm πάνω από το control αντίστοιχα.

Η αναποτελεσματική παρεμπόδιση στις μικρές δόσεις, ερμηνεύεται από το γεγονός ότι, το μη επαρκές θετικό φορτίο στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την ελλιπή αλληλεπίδραση των διαλυτών πυριτικών με τις θετικά φορτισμένες ομάδες του πολυμερούς, και την αδυναμία αναστολής της αντίδρασης συμπύκνωσης.

**Πίνακας 1.1.3:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων CATIN 1280 σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48-72 ώρες.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία CATIN 1280							
Χρόνος (h)	Control	Control +10ppm	Control +40ppm	Control +80ppm	Control +100ppm	Control +150ppm	Control +200ppm
24h	161	160	221	213	216	194	191
48h	157	149	187	173	182	166	179
72h	144	142	149	160	164	157	166

Η συμπεριφορά του παρεμποδιστή CATIN 1280 βάση του Διαγράμματος 3, δείχνει να είναι πλήρως εναρμονιζόμενη με τους προαναφερόμενους παρεμποδιστές αφού, οι τυπικές τιμές των διαλυτών πυριτικών κυμαίνονται στα ίδιο εύρος (από 140-230 ppm) σε όλη την διάρκεια των 24-48-72 ωρών. Παρόλα αυτά, η παρεμποδιστική δράση του ξεκινάει από την δόση των 40 ppm, όπου και εμφανίζονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλυτού SiO<sub>2</sub> τουλάχιστον για τις πρώτες 24 και 48 ώρες. Εν συνεχεία, σε υψηλότερες δόσεις μειώνεται η διαλυτότητα των πυριτικών με μόνη εξαίρεση την δόση των 100 ppm όπου συγκρατεί τα διαλυτά πυριτικά στα ίδια επίπεδα με αυτή των 40 ppm. Τέλος στις 72 ώρες, για όλες τις δόσεις του παρεμποδιστή, έχουμε γενικά μια συνεχώς αυξανόμενη δραστηριότητα στην παρεμπόδιση.



**Διάγραμμα 3:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία CATIN 1280 σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

Είναι ξεκάθαρο ότι οι δόσεις των 40 και 100 ppm, εμφανίζουν τα υψηλότερα επίπεδα διαλυτών πυριτικών για τον συγκεκριμένο παρεμποδιστή. Η ερμηνεία είναι ανάλογη με αυτή του CATIN 860 αφού στην προκειμένη περίπτωση το CATIN 1280 παρουσιάζει την υψηλότερη πυκνότητα φορτίου (DS = 1,28) της σειράς των CATINs.

## 1.2 Χρήση πολυμερών CATIN 220-860-1280 για την παρεμπόδιση καταβύθισης του SiO<sub>2</sub> σε μικρής διάρκειας φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.

Τα πειράματα μεγάλης διάρκειας, δεν μπορούν να απαντήσουν σε καίρια ερωτήματα που αφορούν την δραστηκότητα της δόσης, βάση των αρχικών επιπέδων πυριτικών και του χρόνου πολυμερισμού του SiO<sub>2</sub>. Γι' αυτό τον λόγο, καταφύγαμε σε πειράματα μικρής διάρκειας (short term) οι μετρήσεις των οποίων έγιναν τις πρώτες 8 ώρες μετά την ρύθμιση του pH, στις δόσεις 40ppm, 80ppm και 100 ppm ολόκληρης της σειράς CATINs.

Τόσο στο Διάγραμμα 4 όσο και στο 5 και 6, είναι εμφανές ότι οι σειρά των CATINs εμφανίζει και στις τρεις δόσεις των 40ppm, 80ppm και 100 ppm, σημαντική δραστηκότητα στην παρεμπόδιση σχηματισμού SiO<sub>2</sub> διατηρώντας αρκετά υψηλά τα επίπεδα του διαλυτού SiO<sub>2</sub> σε σχέση με το control. Από τα διαγράμματα 4 έως 6, βλέπουμε ότι το διάλυμα αναφοράς (control), μετά την ρύθμιση του pH στο 7 παρουσιάζει απότομη πτώση(μεγάλος ρυθμός πολυμερισμού) στο διαλυτό SiO<sub>2</sub>, που σταθεροποιείται στην τιμή των ~190ppm δηλαδή ~200ppm κάτω από την αρχική του τιμή μετά το πέρας του οκταώρου. Η παρουσία CATINs καταφέρνει να μειώσει τον ρυθμό πολυμερισμού των πυριτικών και να δια-

τηρήσει το διαλυτό διοξείδιο του πυριτίου, ανάλογα με την δόση, σε ικανοποιητικά επίπεδα.

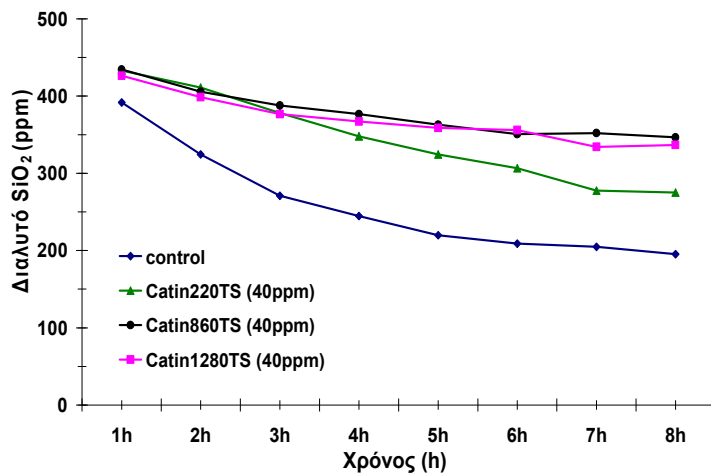
**Πίνακας 1.2.1:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 40 και 100 ppm CATIN 220-860-1280 σε μικρής διάρκειας (short term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις στις πρώτες 8 ώρες

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)							
		CATIN 220		CATIN 860		CATIN 1280	
Χρόνος (h)	Control	Control +40ppm	Control +100ppm	Control +40ppm	Control +100ppm	Control +40ppm	Control +100ppm
1	392	433	458	435	411	426	424
2	325	411	410	406	359	399	366
3	271	378	373	388	337	377	315
4	245	348	334	377	326	367	305
5	220	325	301	363	319	359	287
6	209	307	276	351	330	356	294
7	205	278	260	352	287	334	285
8	195	275	248	347	297	337	274

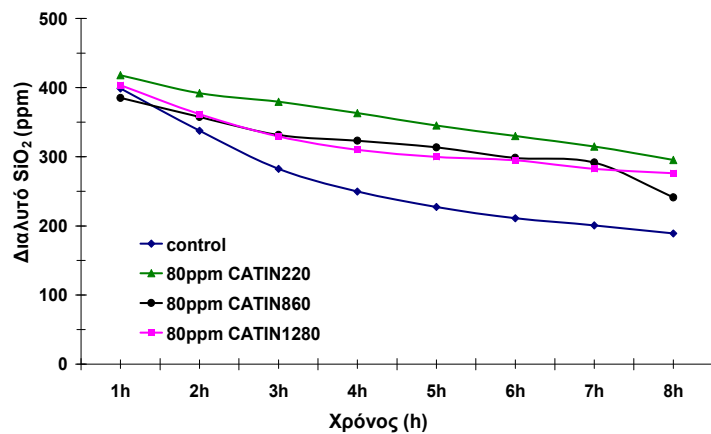
Παρατηρώντας το Διάγραμμα 5, συμπεραίνεται ότι στις 3 πρώτες ώρες του πολυμερισμού τα CATINs στην δόση των 40ppm έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Από την 4η ώρα όμως έχουμε αισθητή διαφοροποίηση κυρίως του CATIN 220 με τα CATIN 860 & 1280 που αμβλύνεται με την πάροδο του χρόνου. Αναλυτικότερα, ο ρυθμός πολυμερισμού του διαλύματος που περιέχει 40ppm CATIN220 είναι σχεδόν ταυτόσημος με αυτού του διαλύματος αναφοράς. Τα CATIN 860 & 1280 όμως, έχουν παρόμοια συμπεριφορά αφού για τα ίδια αρχικά επίπεδα διαλυτών πυριτικών ~430 ppm παρουσιάζουν πολύ μικρές διακυμάνσεις που καταλήγουν περίπου στα ίδια τελικά επίπεδα πυριτικών (~ 340 ppm). Η μείωση της δραστηριότητας των CATIN 860 & 1280 είναι πιο αργή, τόσο από το control όσο και από το CATIN 220, πράγμα που δείχνει των μικρό ρυθμό πολυμερισμού τους και κατά συνέπεια την αποτελεσματικότητα και σταθερότητα τους έναντι του CATIN 220.

**Πίνακας 1.2.2:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 80 ppm CATIN 220-860-1280 σε μικρής διάρκειας (short term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις στις πρώτες 8 ώρες.

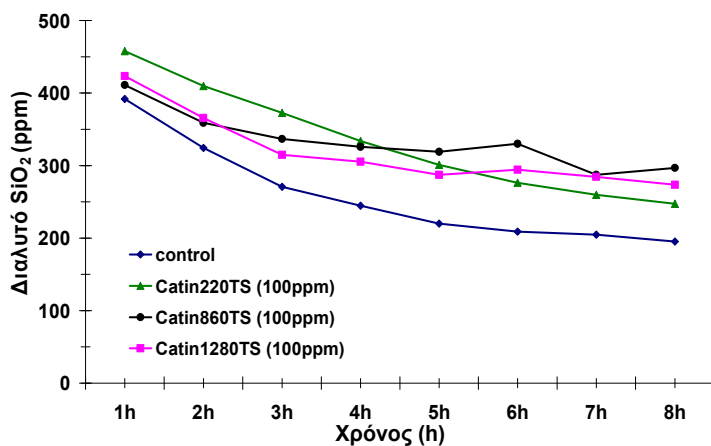
Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)					
		CATIN 220		CATIN 860	CATIN 1280
Χρόνος (h)	Control	Control+80ppm	Control+80ppm	Control +80ppm	Control +80ppm
1	399	418	385	404	404
2	338	392	358	362	362
3	283	380	331	329	329
4	250	363	323	310	310
5	228	345	314	300	300
6	211	330	298	295	295
7	201	315	292	283	283
8	189	295	241	276	276



**Διάγραμμα 4:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40 ppm CATINs τις πρώτες 8 ώρες.



**Διάγραμμα 5:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 80 ppm CATINs τις πρώτες 8 ώρες.



**Διάγραμμα 6:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100 ppm CATINs τις πρώτες 8 ώρες.

Στο διάγραμμα 5, η δόση των 80ppm εμφανίζει έντονη διαφοροποίηση στην συμπεριφορά του CATIN 220. Συγκεκριμένα, εμφανίζει αισθητή μείωση του ρυθμού πολυμερισμού ενώ μετά το πέρας του 8ώρου έχουμε σταθεροποίηση των πυριτικών στα 295ppm δηλαδή 123ppm διαλυτού SiO<sub>2</sub> πάνω από το control. Τα διαλύματα με τα CATIN 860 &

1280 έχουν ανταγωνιστική δράση και εμφανίζουν παρόμοια επίπεδα διαλυτών πυριτικών στην διάρκεια του 7ώρου ενώ την 8<sup>η</sup> ώρα το CATIN 860 εμφανίζει απότομη πτώση των διαλυτών πυριτικών κατά 35ppm σε σχέση με το CATIN 1280 καταλήγοντας στα 241ppm.

Βάση του διαγράμματος 6, στην δόση των 100 ppm ο παρεμποδιστής CATIN 220, παρουσιάζει μικρότερο ρυθμό πολυμερισμού των πυριτικών έναντι των άλλων δύο, αφού τα διαλυτά πυριτικά είναι υψηλότερα από το control στις πρώτες 4 ώρες. Στα βιοπολυμερή CATIN 860-1280, τα αρχικά και τελικά επίπεδα διαλυτών πυριτικών είναι περίπου τα ίδια και κυμαίνονται από 420 ppm έως 280 ppm (λίγο χαμηλότερα από την αντίστοιχη δόση των 40 ppm). Και τα δύο εμφανίζουν σταθερότητα μεταξύ της 3ης έως 6ης ώρας, πράγμα που σημαίνει ότι έχουν πολύ αργό ρυθμό πολυμερισμού που συνοδεύεται με υψηλή διαλυτότητα των πυριτικών. Στις συγκεκριμένες ώρες, αξιοσημείωτη είναι και η διακύμανση μεταξύ τους με αποτελεσματικότερο παρεμποδιστή το CATIN 860.

Σε γενικές γραμμές διαπιστώνουμε ότι οι καλύτεροι παρεμποδιστές, παρουσιάζουν χαμηλούς ρυθμούς πολυμερισμού πυριτικών κατά την διάρκεια του οκταώρου, διατηρώντας υψηλά επίπεδα διαλυτών πυριτικών. Κατά συνέπεια τόσο στην δόση των 40 ppm όσο και στα 100 ppm, τα CATIN 860 και CATIN 1280 συνδυάζουν τις παραπάνω ιδιότητες ενώ στην δόση των 80ppm υπερिशύει η δράση του παρεμποδιστή CATIN 220 καθόλη την διάρκεια του οκταώρου. Οι μηχανισμοί που ερμηνεύουν την συμπεριφορά των συγκεκριμένων παρεμποδιστών τις πρώτες οκτώ ώρες δράσης τους είναι υπό διερεύνηση.

### **1.3 Παρεμποδιστική συνεργιστική δράση CATINs με αρνητικά φορτισμένα μακρομόρια σε πειράματα μεγάλης και μικρής διάρκειας.**

Τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα, δεν έδειξαν και τόσο ικανοποιητική παρεμποδιστική δράση των CATINs αφού η συγκέντρωση των 500 ppm (στην πραγματικότητα η μέτρηση έδειξε 477 ppm) διαλυτού SiO<sub>2</sub> που αρχικά παρασκευάσαμε, μειώθηκε με την προσθήκη των παραπάνω παρεμποδιστών. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στην παγίδευση του παρεμποδιστή από τα κolloειδή σωματίδια SiO<sub>2</sub>, που συνεπάγεται μικρότερη διαθέσιμη ποσότητα του, στο διάλυμα.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι στις “καλύτερες” δόσεις είχαμε την εμφάνιση ιζημάτων που με την πάροδο του χρόνου είχαν αυξητική τάση. Τα συμπεράσματα αυτά, οδή-

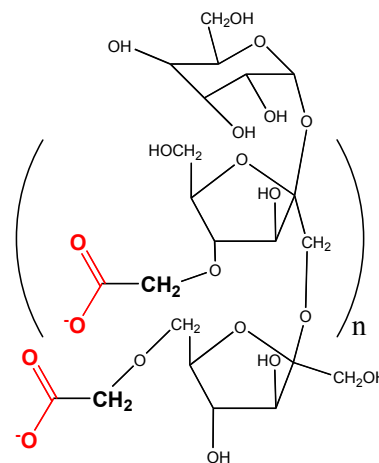
γησαν την έρευνα μας στην αναζήτηση προσθέτων, τους λεγόμενους συμπαρεμποδιστές. Πρόκειται για αρνητικά φορτισμένα μακρομόρια ώστε να μπορεί να επιτευχθεί μερική εξουδετέρωση των ισχυρών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του θετικού φορτίου των παρεμποδιστών και των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων SiO<sub>2</sub>, που είναι και η αιτία της ιζηματογένεσης. Κατά συνέπεια, στα παραπάνω πειράματα στις καλύτερες δόσεις των παρεμποδιστών, προσθέσαμε έναν ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη σε δόσεις 20-40-50-60-100 και 150 ppm ώστε να περιοριστεί η πυκνότητα φορτίου των CATINs.

### 1.3.1 Το πολυμερές καρβοξυμεθυλινουλίνη ( CMI).

Βάση των παραπάνω, επιλέχθηκε ως συμπαρεμποδιστής το πολυμερές καρβοξυμεθυλινουλίνης (carboxymethylinulin CMI, εικόνα 3.2).

Τα μόρια του CMI, έχουν επίσης ως βάση το φυσικό προϊόν ινουλίνη. Είναι μη τοξικά και βιοαποικοδομήσιμα και γι αυτό χρησιμοποιούνται έναντι των συνθετικών πολυακρυλικών πολυμερών.

Τα πολυμερή CMI δεν είναι ενεργοί παρεμποδιστές του SiO<sub>2</sub>, αλλά εμφανίζουν ικανοποιητική αποτελεσματικότητα ως καθαριστικά (cleaners) των εναποθέσεων SiO<sub>2</sub>. Στην συνέχεια ακολουθεί μελέτη της επίδρασης μιγμάτων CATINs με τον ανιοντικό συμπαρεμποδιστή CMI [60].



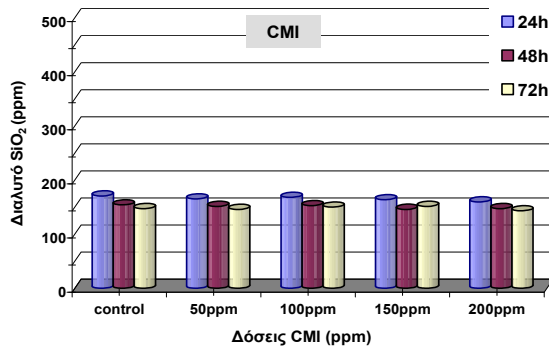
**Εικόνα 3.2:** Σχηματικές δομές του πολυμερούς καρβοξυμεθυλινουλίνης

**Πίνακας 1.3.1 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> παρουσία CMI, σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

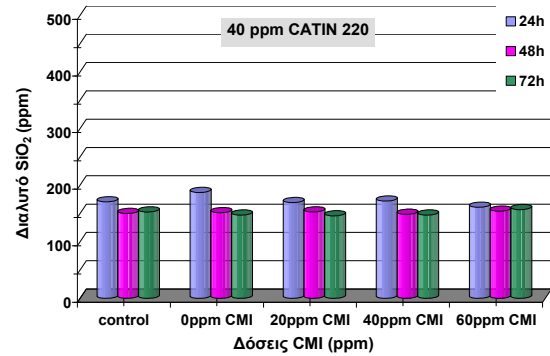
Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία CMI					
Χρόνος (h)	Control	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm	Control +200ppm
24h	171	165	168	164	160
48h	154	151	153	146	147
72h	147	146	150	151	143

**Πίνακας 1.3.2.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> σε συνέργεια με 40 ppm CATIN 220 και διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστή CMI, σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)					
		40ppm CATIN 220			
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm
24h	171	187	169	172	161
48h	150	151	153	149	154
72h	153	147	146	147	157



**Διάγραμμα 7:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> παρουσία συμπαρεμποδιστή CMI, σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

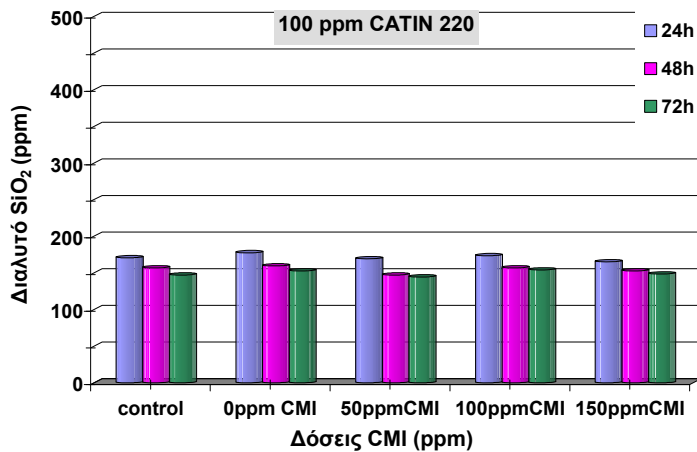


**Διάγραμμα 8:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40 ppm CATIN 220 σε διάφορες δόσεις CMI.

Βάση του διαγράμματος 7, παρατηρούμε ότι ο ανιοντικός συμπαρεμποδιστής CMI δεν εμφανίζει καμία παρεμποδιστική δράση, αφού σε όλες τις δόσεις του κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με το control. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι, το ανιοντικό του φορτίο απωθεί τα αρνητικά μόρια του διοξειδίου του πυριτίου. Με την αλληλεπίδραση όμως 40ppm CATIN 220 με δόσεις 20-40-60ppm CMI (διάγραμμα 8) έχουμε υψηλότερα επίπεδα διαλυτών πυριτικών. Αναλυτικότερα, με την πάροδο του χρόνου για όλες τις δόσεις, πλην της δόσης των 60 ppm CMI, έχουμε εμφανή μείωση της διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> σε σχέση με το πρώτο 24ωρο. Η προσθήκη των 60 ppm του συμπαρεμποδιστή CMI, βελτίωσε την διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub> μετά το πρώτο 24ώρο σε σχέση με τις υπόλοιπες δόσεις. Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η δόση του συμπαρεμποδιστή, η διαλυτότητα των πυριτικών παραμένει στα ίδια επίπεδα μεταξύ 150-170 ppm κυρίως μετά τις 24 ώρες. Οι δόσεις των 20 και 40 ppm είτε μείωσαν είτε δεν επηρέασαν σχεδόν καθόλου την διαλυτότητα των πυριτικών παρουσία μόνο του παρεμποδιστή CATIN 220 στα 40 ppm. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρεμπόδισης στα 40ppm CATIN 220, εμφανίστηκαν στην δόση των 60ppm CMI. Επίσης σε όλα τα διαλύματα είχαμε εξάλειψη της θολότητας που είχε εμφανιστεί στα 40ppm CATIN 220, χωρίς την ύπαρξη ιζήματος.

**Πίνακας 1.3.3.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> με συνέργεια 100 ppm CATIN 220 και διαφόρων δόσεων συμπαρεμποδιστή CMI, σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)			
		100ppm CATIN 220			
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm
24h	171	177	169	173	165
48h	157	160	147	157	153
72h	147	153	144	154	149



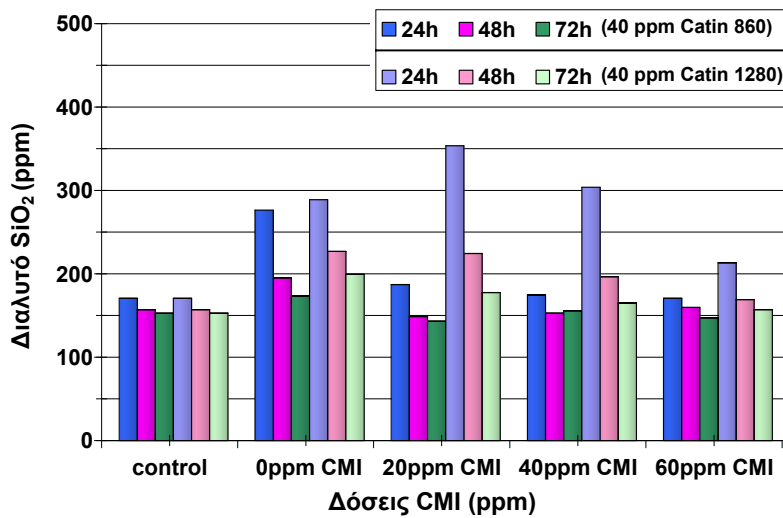
**Διάγραμμα 9:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100 ppm CATIN 220 σε διάφορες δόσεις CMI.

Γίνεται φανερό από το Διάγραμμα 9, ότι σε καμία από τις δόσεις του CMI δεν έχουμε δραστηριότητα στην παρεμπόδιση των πυριτικών αφού τα διαλυτά πυριτικά σε αυτή την περίπτωση είναι χαμηλότερα και από το control και από το διάλυμα που περιέχει μόνο των παρεμποδιστή CATIN 220 στα 100 ppm. Βέβαια, η δόση των 100 ppm CMI σε αντίθεση με τις άλλες φαίνεται να διατηρεί υψηλότερη διαλυτότητα πυριτικών με ελάχιστη μεταβολή τους κατά την πάροδο του χρόνου.

Τέλος, με την προσθήκη των δόσεων 50-100-150ppm CMI είχαμε εξάλειψη της θολότητας σε όλα τα διαλύματα που περιείχαν 100ppm CATIN 220. Σε γενικές γραμμές στην συνέργεια των 40 ppm CATIN 220 για την δόση 60 ppm CMI, η διαλυτότητα των πυριτικών κυμαίνεται μεταξύ 154-161 ppm ενώ στα 100 ppm του παρεμποδιστή, στην ανάλογη καλύτερη δόση των 100 ppm CMI, η διακύμανση είναι μεταξύ 154-173 ppm. Διαπιστώνουμε λοιπόν, για (1+1) δοσολογία παρεμποδιστή-συμπαραεμποδιστή έχουμε λίγο καλύτερα επίπεδα διαλυτότητας πυριτικών. Τέλος με την αύξηση των δόσεων επείλθε σταδιακή μείωση της θολότητας που εμφάνισε το διάλυμα του παρεμποδιστή CATIN 220 στα 100ppm καθιστώντας τα διαυγή στο τέλος του πειράματος.

Δεδομένου ότι στα πειράματα παρεμπόδισης με CATIN 860 και CATIN 1280 παρουσιάστηκαν ομοιότητες, κρίναμε σκόπιμο να τα βάλουμε στο ίδιο διάγραμμα (βλέπε διάγραμμα 10) για αποτελεσματικότερη σύγκριση. Η προσθήκη CMI σε γενικές γραμμές μείωσε την διαλυτότητα των πυριτικών παρουσία 40ppm CATIN 860 καθ' όλη την διάρκεια των 24,48 και 72 ωρών. Παρόλα αυτά η δόση των 40ppm CMI ακόμα και μετά τις 72h διατηρεί τα πυριτικά στα υψηλότερα επίπεδα έναντι των υπολοίπων δόσεων σταθεροποιώντας τα στα 155ppm.





**Διάγραμμα 10:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40 ppm CATIN 860 και 1280 σε διάφορες δόσεις CMI.

**Διαλυτό SiO<sub>2</sub> (ppm)**

		40ppm CATIN 860				40ppm CATIN 1280			
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm
24h	171	276	187	175	171	289	353	304	213
48h	157	195	149	153	160	227	224	197	169
72h	153	173	143	155	147	199	177	165	157

Η προσθήκη των δόσεων 20 και 40 ppm CMI σε 40ppm CATIN 1280 αυξάνει την συγκέντρωση του διαλυτού SiO<sub>2</sub>. Επίσης η αύξηση της δοσολογίας CMI δεν συνεπάγεται την βελτίωση στην διαλυτοποιητικής ικανότητας του πυριτίου παρουσία CATIN 1280, σε αντίθεση με το CATIN 860 όπου μετά το 24ώρο υπάρχει μια μικρή βελτίωση. Τα επίπεδα διαλυτότητας του CATIN 1280 σε κάθε δόση CMI καθόλη την διάρκεια των πειραμάτων είναι υψηλότερα από αυτά του CATIN 860 αφού και τα αρχικά επίπεδα διαλυτότητας του ήταν υψηλότερα. Σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε, ότι για τις δυσμενέστερες συνθήκες (72 ώρες) η δόση των 40ppm CMI στο διάλυμα που περιέχει τον παρεμποδιστή των 40 ppm CATIN 860 και η δόση των 20ppm CMI για το CATIN 1280 δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα.

Στα 40ppm CATIN 860 τις πρώτες 24h έχουμε έντονη θολότητα που με την πάροδο του χρόνου σταδιακά μειώνεται. Με αύξηση των δόσεων του CMI η θολότητα αυξάνεται ενώ δεν εμφανίζεται καμία είδους καθίζηση ιζήματος. Στα 40ppm CATIN 1280 με αύξηση των δόσεων του CMI μειώνεται η εμφάνιση του κolloειδούς αιωρήματος αυξάνεται η θολότητα του και εμφανίζονται επικαθίσεις του λευκού αιωρήματος σε την μορφή σκόνης

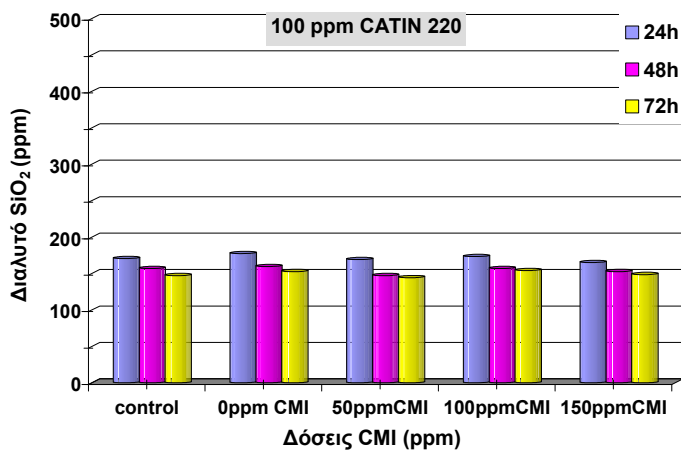
		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)			
		100ppm CATIN 860			
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm
24h	164	227	359	359	355
48h	153	190	342	338	333
72h	150	173	307	314	320

**Πίνακας 1.3.4.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> σε συνέργεια με 100 ppm CATIN 860 και διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστή CMI, σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)			
		100ppm CATIN 1280			
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm
24h	171	234	366	377	391
48h	155	198	323	345	340
72h	147	172	311	319	334

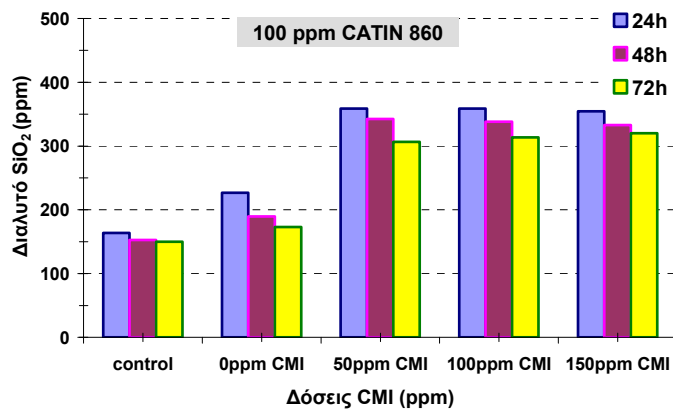
**Πίνακας 1.3.5.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> σε συνέργεια με 100 ppm CATIN 1280 σε διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστή CMI, σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

Στα 100ppm CATIN 220 με CMI παρατηρούμε βάση του διαγράμματος 11 ότι ισόποσες δόσεις CATIN με CMI διατηρούν τα διαλυτά πυριτικά στα υψηλότερα επίπεδα έναντι των υπολοίπων δόσεων σε 24-48-72h

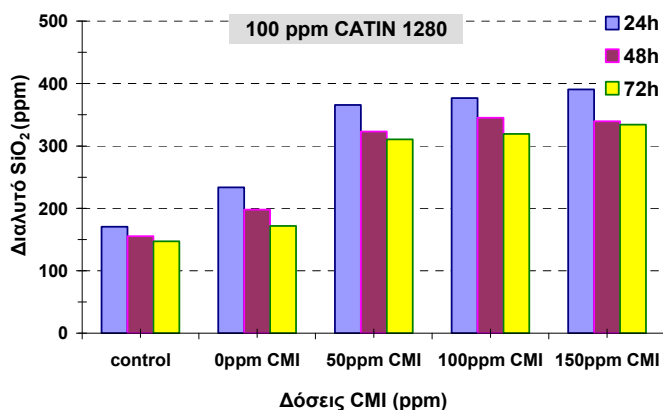


**Διάγραμμα 11:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 220 σε συνέργεια με τον συμπαρεμποδιστή CMI, σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

Στα 100ppm CATIN 860 και CATIN 1280 (βλέπε διαγράμματα 12 και 13) με CMI έχουμε, πανομοιότυπη διακύμανση των διαλυτών πυριτικών. Αξιοσημείωτο είναι ότι και στους δύο παρεμποδιστές η προσθήκη 50 ppm CMI αυξάνει ραγδαία το διαλυτό SiO<sub>2</sub> κατά 132ppm σε σχέση με το διάλυμα που περιέχει μόνο τον παρεμποδιστή CATIN 860 & CATIN 1280. Με αύξηση των δόσεων CMI, παρατηρείται μικρή σταδιακή μείωση του διαλυτού SiO<sub>2</sub> παρουσία CATIN 860.



**Διάγραμμα 12:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 860 σε συνέργεια με τον συμπαρεμποδιστή CMI, σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.



**Διάγραμμα 13:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με τον συμπαρεμποδιστή CMI, σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24,48 και 72 ώρες.

Το γεγονός ότι, η αύξηση των δόσεων CMI άνω των 50ppm δεν επιφέρει σημαντική αποτελεσματικότητα στην αύξηση της διαλυτότητας του SiO<sub>2</sub>, πιθανόν οφείλεται στο ότι σε υψηλότερες δοσολογίες τα κολλοειδή του SiO<sub>2</sub> καλύπτονται από τα βιοπολυμερή του CMI και κατά κάποιον τρόπο «προστατεύονται» από την περαιτέρω διαλυτοποίηση.

Στα 100ppm CATIN 220 τις πρώτες 24h έχουμε θολότητα που με την πάροδο του χρόνου σταδιακά μειώνεται. Με αύξηση των δόσεων του CMI η θολότητα μειώνεται ενώ δεν εμφανίζεται καμία είδους καθίζηση ιζήματος. Στα 100ppm CATIN 860 με αύξηση των δόσεων του CMI μειώνεται η θολότητα στα διαλύματα και αυξάνεται η πιθανότητα εμφάνισης επικαθήσεων λευκού αιωρήματος σε την μορφή σκόνης (μόνο στα 150ppm CMI είχαμε απόθεση λευκής σκόνης). Στα 100ppm CATIN 1280 με αύξηση των δόσεων του CMI αυξήθηκε τόσο η θολότητα στα διαλύματα όσο και οι αποθέσεις λευκής σκόνης.

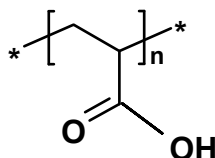
Η επίδραση του CMI, εξηγείται με βάση τα δομικά του χαρακτηριστικά. Αποτελεί έναν ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη, που πολύ εύκολα αλληλεπιδρά με την κατιοντική σειρά των CATINs μέσω των καρβοξυλικών ομάδων (-COOH) που διαθέτει. Συγκεκριμένα, οι ιονισμένες ομάδες -COO<sup>-</sup> εξουδετερώνουν μερικώς το θετικό φορτίο των παρεμποδιστών, δημιουργώντας ένα ιοντικό διαλυτό «σύμπλοκο» CATIN-CMI. Η δημιουργία αυτού του

συμπλόκου έχει σαν αποτέλεσμα την μερική εξουδετέρωση του θετικού φορτίου των CATINs και την μείωση της τάσης τους να παγιδεύονται στην ανιοντική μήτρα του κολοειδούς ιζήματος του SiO<sub>2</sub>. Με αυτό τον τρόπο υψηλότερα επίπεδα του παρεμποδιστή είναι διαθέσιμα για παρεμπόδιση. Το σύνθετο αυτό ίζημα, εμπεριέχει παγιδευμένο τον παρεμποδιστή με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαθέσιμη ποσότητα του στο διάλυμα της διοξειδίου του πυριτίου και κατά συνέπεια να έχουμε μειωμένη παρεμποδιστική δραστηριότητα.

### 1.3.2 Τα πολυμερή πολυακρυλικού οξέος PAA (Mw=2KDa) και PAA (Mw=450KDa).

#### 1.3.2.1 Μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις των πολυμερών PAA με Mw=2KDa και Mw=450KDa.

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η συνεργιστική δράση του πολυμερούς πολυακρυλικού οξέος (polyacrylic acid, PAA) με την σειρά των παρεμποδιστών CATINs. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δύο τύποι πολυμερών PAA, ένας μικρού μοριακού βάρους [Low Mw(LMW)~2KDa] και ένας μεγάλου μοριακού βάρους [High Mw(HMW)~450KDa].



**Εικόνα 3.3:** Δομική μονάδα του πολυακρυλικού οξέος (PAA).

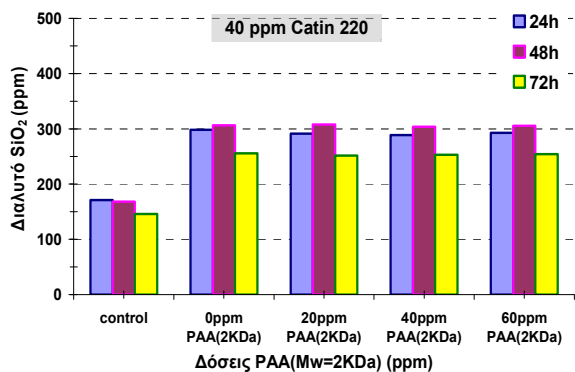
**Πίνακας 1.3.6.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 40ppm CATIN 220 σε συνέργεια με διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστή PAA(Mw=2KDa) και PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)								
		40 ppm CATIN 220								
		+PAA(2KDa)				+PAA(450KDa)				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm
24h	171	298	292	289	293	171	171	169	173	168
48h	168	307	308	304	305	168	160	160	157	155
72h	146	256	252	253	254	146	147	146	146	150

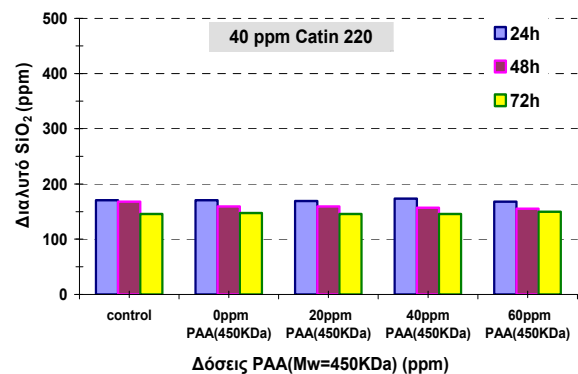
**Πίνακας 1.3.7.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 100 ppm CATIN 220 σε συνέργεια με διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστή PAA(Mw=2KDa) και PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)								
		100 ppm CATIN 220								
		+PAA(2KDa)				+PAA(450KDa)				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm	Control	Control +0 ppm	Control +50 ppm	Control +100 ppm	Control +150 ppm
24h	179	190	177	180	175	172	183	161	169	169
48h	165	168	162	161	175	155	160	157	153	154
72h	150	144	144	146	144	147	153	147	149	147

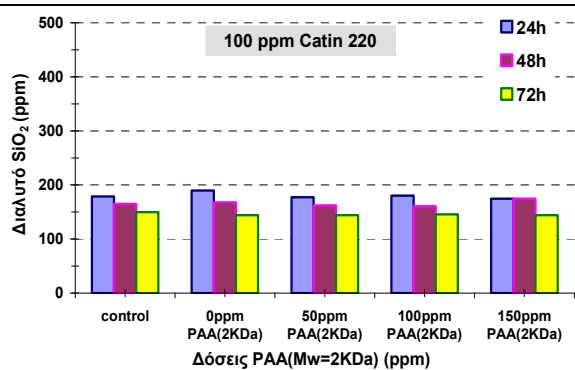
Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα δείχνουν ότι η συνεργιστική δράση του PAA(LMW & HMW) με 40ppm CATIN 220 διατηρεί σε γενικές γραμμές σταθερά τα επίπεδα των διαλυτών πυριτικών καθόλη την διάρκεια των τριών ημερών. Παρατηρούμε επίσης ότι τα επίπεδα διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου παρουσία PAA(LMW=2KDa) είναι κατά πολύ υψηλότερα (τουλάχιστον 100ppm) από αυτά του PAA (HMW=450 KDa).



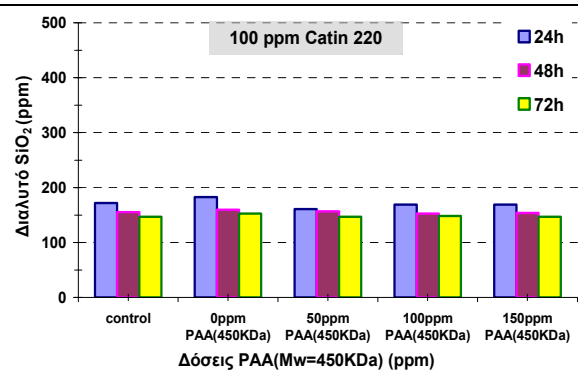
**Διάγραμμα 14:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40ppm CATIN 220TS σε συνέργεια με PAA(Mw=2KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 15:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40ppm CATIN 220TS σε συνέργεια με PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 16:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 220TS σε συνέργεια με PAA(Mw=2KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 17:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 220TS σε συνέργεια με PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

Αναλυτικότερα στο διάγραμμα 15 & 16, γίνεται φανερό ότι η αύξηση των δόσεων του συμπαρεμποδιστή PAA(LMW=2KDa & HMW=450 KDa) δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου την διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub> αφού κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα τόσο με το control όσο και με το διάλυμα του CATIN 220 στα 40ppm και κατά το πέρας των 72ωρών. Επίσης η πολύ μικρή θολότητα (χωρίς την ύπαρξη ιζήματος) που εμφανίζεται στο διάλυμα μόνο με τον παρεμποδιστή CATIN 220 στα 40ppm εξαλείφεται πλήρως σε όλες τις δόσεις του συμπαρεμποδιστή PAA(LMW) χωρίς την εμφάνιση ιζήματος. Η παρουσία όμως PAA(HMW) εξαλείφει την θολότητα σε όλα τα διαλύματα εκτός από αυτό με την δόση των 60ppm στις 72h, ενώ στις 72h έχουμε και την εμφάνιση λευκού ιζήματος πολύ χαμηλής πυκνότητας που αυξάνεται με την αύξηση των δόσεων του PAA(HMW).

Στην δόση των 100ppm CATIN 220 με τους συμπαρεμποδιστή PAA(LMW=2KDa & HMW=450 KDa) η διαλυτότητα των πυριτικών είναι παρόμοια και κυμαίνεται από 150-190ppm. Από τα διαγράμματα 16 & 17 γίνεται φανερό ότι (όπως και στην δόση των 40 ppm CATIN 220) η συνέργεια με τον παρεμποδιστή CATIN 220 και τους δύο συμπαρεμποδιστές σε όλες τις δόσεις, δεν επηρεάζει καθόλου την διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub> με την πάροδο του χρόνου. Όσο αφορά την εικόνα των διαλυμάτων που περιέχουν 100ppm CATIN 220 με τους PAA(LMW) και PAA(HMW) διαπιστώνουμε ότι οι συμπαρεμποδιστές εξαλείφουν την υπάρχουσα θολότητα και καταστούν διαυγή τα διαλύματα από την δόση των 50ppm PAA(LMW) και PAA(HMW) καθόλη την διάρκεια των 3 ημερών.

**Πίνακας 1.3.8.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 40ppm CATIN 860 σε συνέργεια με διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστή PAA(Mw=2KDa) και PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

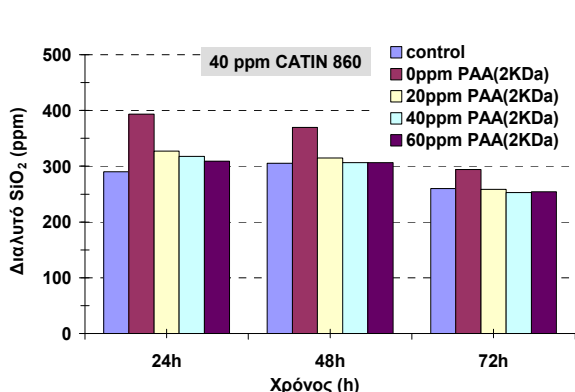
Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)										
		40 ppm CATIN 860								
		+PAA(2KDa)				+PAA(450KDa)				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm
24h	290	393	327	318	309	171	287	193	183	186
48h	305	370	315	307	307	158	224	162	162	162
72h	260	294	259	253	254	149	197	155	146	153

Η συνεργιστική δράση των PAA(LMW=2KDa & HMW=450 KDa) με τον παρεμποδιστή CATIN 860 στα 40ppm έχει αρνητική επίδραση στο διαλυτό SiO<sub>2</sub> αφού μειώνει τα υψηλά επίπεδα του διαλυτού SiO<sub>2</sub> (βλέπε διαγράμματα 18 & 19) που υπάρχουν παρουσία μόνο του παρεμποδιστή CATIN 860. Τα επίπεδα διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία του PAA(LMW) είναι και εδώ κατά 100ppm υψηλότερα από τα αντίστοιχα του PAA(HMW). Τέλος, η αύξηση των δόσεων PAA(LMW) επέφερε μικρή σταδιακή μείωση των διαλυτών πυριτικών, ενώ για τον συμπαρεμποδιστή PAA(HMW) δεν έχουμε σχεδόν καμία διακύ-

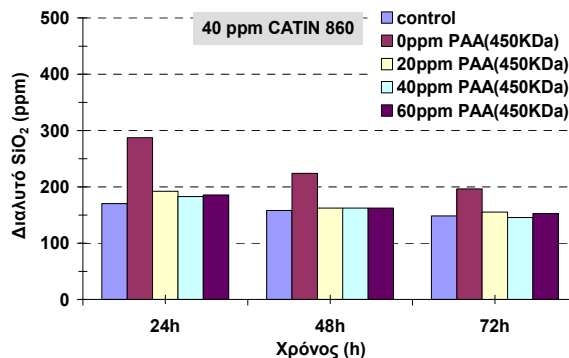
μανση των διαλυτών πυριτικών. Οφείλουμε να παρατηρήσουμε επίσης, ότι με την πάροδο του χρόνου η προσθήκη των συμπολυμερών PAA(LMW) και PAA(HMW) μειώνει την ραγδαία πτώση των διαλυτών πυριτικών του διαλύματος που υπάρχει παρουσία μόνο του παρεμποδιστή CATIN 860.

**Πίνακας 1.3.9.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 100ppm CATIN 860 σε συνέργεια με διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστή PAA(Mw=2KDa) και PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

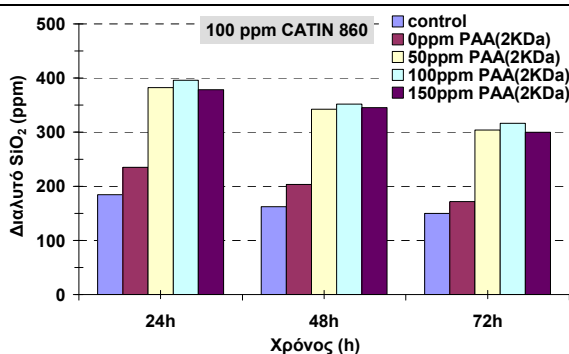
		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)								
		100 ppm CATIN 860								
		+PAA(2KDa)				+PAA(450KDa)				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm	Control	Control +0 ppm	Control +50 ppm	Control +100 ppm	Control +150 ppm
24h	184	235	382	396	378	169	241	327	329	331
48h	162	204	342	352	345	155	199	264	231	215
72h	150	172	304	316	300	147	183	212	183	176



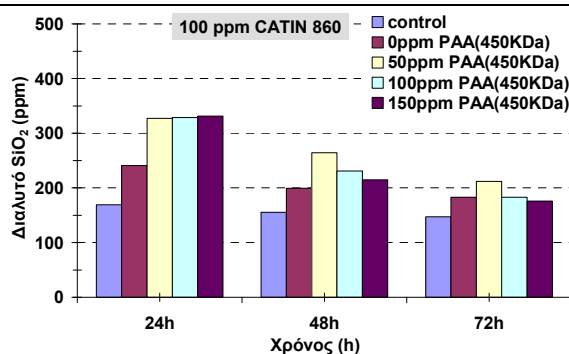
**Διάγραμμα 18:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40ppm CATIN 860TS σε συνέργεια με PAA(Mw=2KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 19:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40ppm CATIN 860TS σε συνέργεια με PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 20:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 860 σε συνέργεια με PAA(Mw=2KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 21:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 860 σε συνέργεια με PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

Η προσθήκη PAA(LMW=2KDa & HMW=450 KDa) μαζί με το CATIN 860 συμβάλλει στην αποτροπή του ιζήματος που υπάρχει μεταξύ 40ppm CATIN 860-SiO<sub>2</sub>. Ειδικότερα η δόση των 20ppm PAA(LMW) παράγει λευκό αιώρημα (θόλωμα) που με την αύξηση των δόσεων αυξάνεται η πυκνότητα του με την πάροδο του χρόνου. Η παρουσία του PAA(HMW) καταφέρνει το πρώτο 24h να εξαλείψει το υπάρχον ίζημα και να διατηρήσει διαυγή όλα τα διαλύματα παρουσία του συμπαρεμποδιστή. Κατά την διάρκεια των 48 και 72h όμως, δεν καταφέρνει να εξαλείψει το συνεχώς αυξανόμενο λευκό ίζημα ενώ αυξανόμενου των δόσεων αυξάνεται και δημιουργία ιζήματος.

Η συμπεριφορά των διαλυμάτων που περιέχουν τους συμπαρεμποδιστές PAA(LMW) και PAA(HMW) σε συνέργεια με 100ppm CATIN 860 παρουσιάζει ελαφριά διαφοροποίηση. Μελετώντας τα αποτελέσματα και συγκρίνοντας τις αποδόσεις των PAA(LMW) και PAA(HMW) παρατηρούμε ότι έχουν αξιοσημείωτη συμπαρεμποδιστική δράση που αντιτίθεται με αυτή των 40ppm CATIN 860. Αναλυτικότερα ο συνδυασμός των 100ppm CATIN 860 με 100ppm PAA(LMW) έχει την καλύτερη παρεμποδιστική δράση έναντι των υπολοίπων δόσεων, διατηρώντας το διαλυτό SiO<sub>2</sub> στα 316 ppm στην διάρκεια των 72h. Στις δόσεις των 50-100-150ppm, διαπιστώνουμε ότι ο συμπαρεμποδιστής PAA(LMW) είναι καλύτερος αφού καταφέρνει να διατηρήσει καθόλη την διάρκεια του πειράματος τα διαλυτά πυριτικά σε υψηλότερα επίπεδα από τον PAA(HMW). Από το διάγραμμα 22 όμως, φαίνεται ότι τα υψηλότερα ποσά διαλυτού SiO<sub>2</sub> εμφανίζονται στην δόση των 50ppm PAA(HMW) και σταθεροποιούνται στα 212ppm δηλαδή κατά 100ppm χαμηλότερα του PAA(LMW).

Το ίζημα που εμφανίζεται στα 100ppm CATIN 860 (που είναι περισσότερο από αυτό των 40ppm CATIN 860) με την προσθήκη του PAA(LMW) εξαλείφεται και την θέση του παίρνει λευκό αιώρημα η ένταση του οποίου αυξάνεται με την αύξηση της δόσης. Επιπλέον μόνο στην δόση των 50 ppm PAA(LMW) από το πρώτο κιάλας 24h, έχουμε καταβύθιση του λευκού αιωρήματος με την μορφή σκόνης που αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου με ταυτόχρονη μείωση του αιωρήματος στο διάλυμα. Με την προσθήκη του PAA(HMW) δεν έχουμε πλήρη εξάλειψη ιζήματος και έχουμε και εμφάνιση λευκού αιωρήματος. Μετά το πέρας των 48h, με αύξηση των δόσεων PAA(HMW), παρατηρείται συνεχή μείωση της θολότητας(που είναι χαμηλή) και του λευκού ιζήματος που εμφανίζεται από την δόση των 50 ppm PAA(HMW). Ενώ με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται η ποσότητα του λευκού ιζήματος αυξανόμενου και των δόσεων του PAA(HMW).

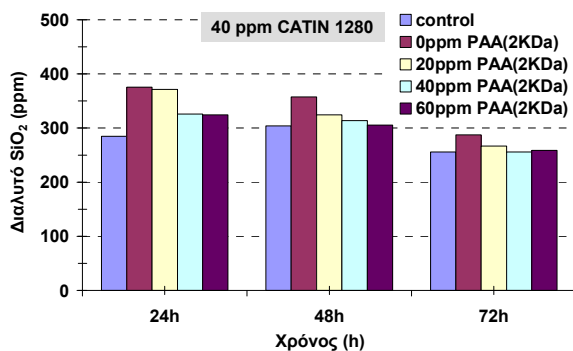


**Πίνακας 1.3.10.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 40ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστή PAA(Mw=2KDa) και PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

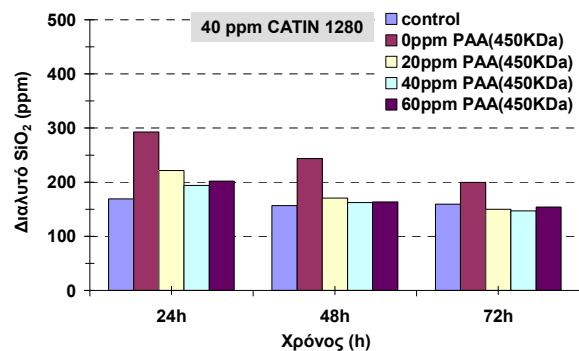
		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)									
		40 ppm CATIN 1280									
		+PAA(2KDa)					+PAA(450KDa)				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm	
24h	285	375	371	326	325	169	293	221	194	202	
48h	304	358	325	314	305	157	243	171	162	164	
72h	256	287	267	256	259	160	199	150	147	154	

**Πίνακας 1.3.11.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 100ppm CATIN 860 σε συνέργεια με διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστή PAA(Mw=2KDa) και PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

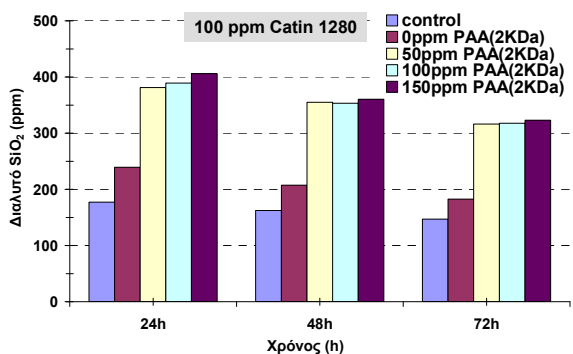
		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)									
		100 ppm CATIN 1280									
		+PAA(2KDa)					+PAA(450KDa)				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm	Control	Control +0 ppm	Control +50 ppm	Control +100 ppm	Control +150 ppm	
24h	177	239	381	389	406	169	201	281	378	393	
48h	162	208	355	353	360	154	179	199	349	340	
72h	147	183	316	318	323	153	165	171	298	308	



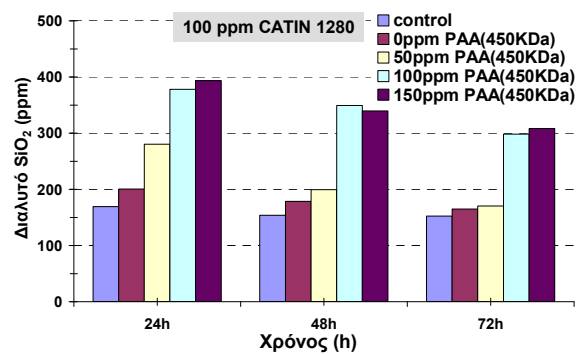
**Διάγραμμα 22:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με PAA(Mw=2KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 23:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 24:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με PAA(Mw=2KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 25:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με PAA(Mw=450KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

Τα πειράματα αλληλεπίδρασης 40ppm CATIN 1280 με τους συμπαρεμποδιστές PAA(LMW=2KDa & HMW=450 KDa) έδειξαν την ίδια συμπεριφορά με αυτή του παρεμποδιστή CATIN 860. Παρόλα αυτά, η δόση των 20ppm PAA(LMW) και PAA(HMW) καταφέρνει να διατηρήσει λίγο πιο υψηλά το διαλυτό SiO<sub>2</sub> σε σχέση με τις δόσεις των 40 και 60ppm που εμφανίζουν ακριβώς τα ίδια επίπεδα διαλυτού SiO<sub>2</sub>. Είναι γεγονός ότι το διάλυμα που περιέχει μόνο τον παρεμποδιστή CATIN 1280 εμφανίζει το περισσότερο και πυκνότερο ίζημα από την υπόλοιπη σειρά CATINs. Παρόλα αυτά η προσθήκη PAA(LMW) καταφέρνει να εξαλείψει το ίζημα παράγοντας θόλωμα που αυξάνεται με την αύξηση των δόσεων του συμπαρεμποδιστή. Στην δόση των 20ppm έχουμε την ύπαρξη λευκού αιωρήματος από το πρώτο κιόλας 24h, που καθιζάνει με την μορφή χονδρόκοκκης σκόνης και αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Με την παρουσία όμως PAA(HMW), μετά τις 24h, εμφανίζεται μικρή θολότητα και λίγο λευκό ίζημα στην δόση των 20ppm που με την αύξηση των δόσεων εξαλείφεται τόσο η θολότητα όσο και το ίζημα.

Η συνέργεια 100ppm CATIN 1280 με τους συμπαρεμποδιστές PAA(LMW=2KDa & HMW=450 KDa) εμφανίζει ακριβώς αντίθετη εικόνα από αυτή στα 40ppm CATIN 1280. Όπως και στα 100ppm CATIN 860 έτσι και εδώ, έχουμε έντονη παρεμποδιστική δράση. Αυξανόμενου των δόσεων και των δύο συμπαρεμποδιστών έχουμε αύξηση της διαλυτότητας των πυριτικών σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων. Τα διαλυτά πυριτικά παρουσία των PAA(LMW & HMW) κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα δηλαδή μεταξύ 300-400ppm. Η παρουσία του PAA(LMW) καταφέρνει να διατηρήσει στα ίδια επίπεδα την διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub> σε όλες τις δόσεις του, σε αντίθεση με το PAA(HMW) όπου μόνο οι δόσεις 100ppm και 150ppm αυξάνουν σε μεγάλο βαθμό(κατά ~180ppm) την παρεμποδιστική δράση σε σχέση με το διάλυμα των 100ppm CATIN 1280. Τέλος ο συνδυασμός 100ppm CATIN 1280 με 150ppm PAA(LMW & HMW) είναι ο καλύτερος, αφού σταθεροποιεί το διαλυτό διοξείδιο του πυριτίου στα 323ppm και 308ppm αντίστοιχα, που αποτελούν και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μετά το πέρας των πειραμάτων.

Η οπτική εικόνα των διαλυμάτων με την προσθήκη των PAA(LMW) & PAA(HMW) σε 100ppm CATIN 1280, δείχνει ότι το μεγάλης πυκνότητας ίζημα που εμφανίζεται στο διάλυμα του παρεμποδιστή CATIN 1280 στα 100ppm εξαλείφεται πλήρως με ταυτόχρονη εμφάνιση λευκού αιωρήματος. Αρχικά, εμφανίζεται σημαντική θολότητα (ξεκινάει από την δόση των 50ppm) και καθίζηση μέρους του αιωρήματος, με την μορφή σκόνης. Με την αύξηση των δόσεων PAA(LMW) μειώνεται αυτή η θολότητα και αυξάνεται η καθίζηση του λευκού αιωρήματος. Με τον συμπαρεμποδιστή PAA (HMW) η σκόνη

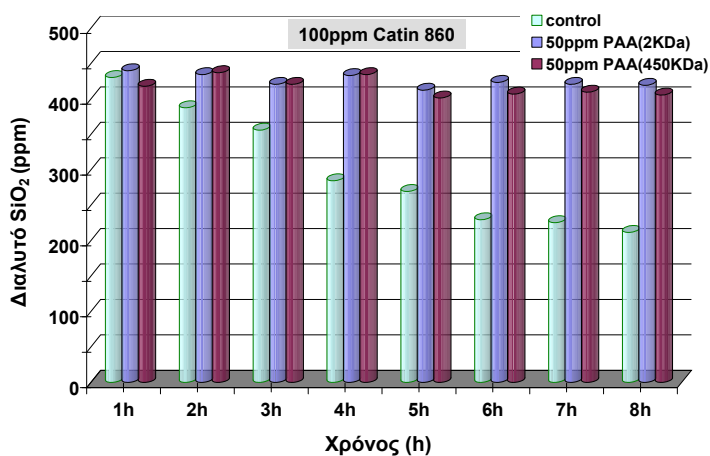
μειώνεται με την αύξηση των δόσεων ενώ στην δόση των 150ppm έχουμε την εμφάνιση ελάχιστου ιζήματος μόνο την 2<sup>η</sup> μέρα του πειράματος που αυξάνεται ελαφρώς στο τέλος.

### 1.3.2.2 Μικρής διάρκειας (Short term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις των PAA με Mw=2KDa και Mw=450KDa.

Επειδή η συνέργεια του παρεμποδιστή CATIN 220 με τους συμπαρεμποδιστές PAA(LMW) και PAA(HMW) δεν επηρέασε καθόλου τα επίπεδα των διαλυτών πυριτικών γι' αυτό δεν κρίθηκε σκόπιμη η περαιτέρω μελέτη του. Κατά συνέπεια, μελετήθηκε η συνεργιστική δράση των CATIN 860 & CATIN 1280 όπου είχαμε θετικά αποτελέσματα.

**Πίνακας 1.3.12.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 100 ppm CATIN 860 & 1280 σε συνέργεια με διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστών PAA(Mw=2KDa) & PAA(Mw=450KDa) τις πρώτες 8 ώρες.

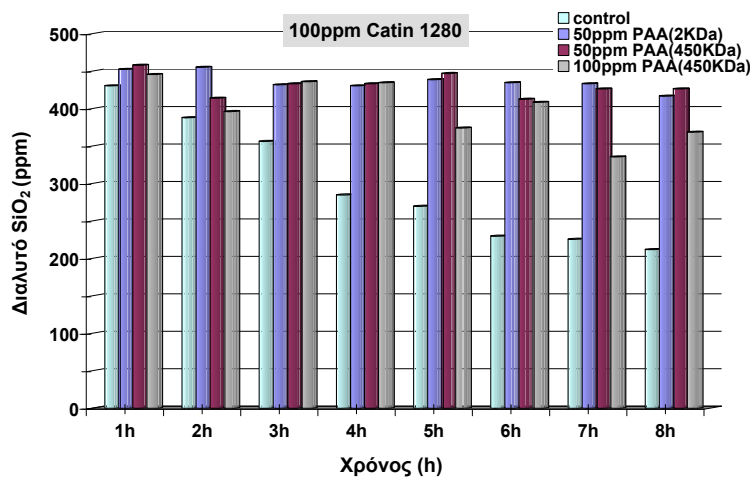
		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)					
		100ppm CATIN 860			100ppm CATIN 1280		
Χρόνος (h)	Control	50ppm PAA(2KDa)	50ppm PAA(450KDa)	50ppm PAA(2KDa)	50ppm PAA(450KDa)	100ppm PAA(450KDa)	
1	430	440	418	452	458	446	
2	388	435	437	455	414	396	
3	356	421	421	432	433	436	
4	285	433	435	430	433	434	
5	270	413	402	439	447	374	
6	230	424	407	435	413	408	
7	226	421	410	433	426	336	
8	212	419	406	417	426	369	



**Διάγραμμα 26:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 860 σε συνέργεια με διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστών PAA(Mw=2KDa) & PAA(Mw=450KDa) τις πρώτες 8 ώρες.

Αναλυτικότερα, μελετήθηκε ο συνδυασμός 100ppm CATIN 860 με την δόση των 50ppm PAA(HMW) & PAA(LMW) όπου παρατηρήθηκαν πολύ χαμηλοί ρυθμοί πολυμε-

ρισμού. Από το διάγραμμα 27 βλέπουμε ότι στην δόση των 50ppm PAA(LMW) τα διαλυτά πυριτικά ελάχιστα μειώνονται με την πάροδο του χρόνου ενώ μετά την 8<sup>η</sup> ώρα έχουμε σταθεροποίηση τους στα 419ppm. Παρόμοια συμπεριφορά έχουμε και στην δόση των 50ppm PAA(HMW) με σταθεροποίηση του διαλυτού SiO<sub>2</sub> στα 406ppm. Οι δύο συμπαρεμποδιστές στα διαλύματα με το CATIN 860, εμφανίζουν λευκό θόλωμα χωρίς ίζημα που αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Ο καλύτερος όμως συμπαρεμποδιστής PAA(LMW) παρουσιάζει εντονότερο θόλωμα.



**Διάγραμμα 27:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστών PAA(Mw=2KDa) & PAA(Mw=450KDa) τις πρώτες 8 ώρες.

Τα πειράματα μεγάλης διάρκειας με τον παρεμποδιστή CATIN 1280 στα 100ppm έδειξαν ότι οι υψηλότερες τιμές πυριτικών παρουσιάστηκαν στην δόση των 150ppm και για τους δύο συμπαρεμποδιστές. Παρόλα αυτά έγινε προσεκτική επιλογή βάσης των οπτικών συμπερασμάτων που είχαν δείξει έντονες διαφοροποιήσεις ως προς την θολότητα και την λευκή σκόνη που καθιζάνει. Έτσι μελετήθηκαν οι δόσεις 50ppm και 100ppm PAA(LMW) & PAA(HMW). Βέβαια η δόση των 50ppm PAA(HMW) & PAA(LMW) εμφάνισε υψηλότερα επίπεδα πυριτικών παρουσία CATIN 1280 από ότι στο CATIN 860.

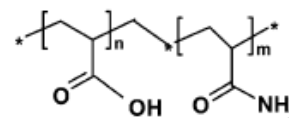
Βέβαια και στα τρία διαλύματα είχαμε την εμφάνιση λευκού αιωρήματος χωρίς παρουσία ιζήματος. Ενώ στα 100ppm PAA(HMW) παρόλο που είχαμε τα χαμηλότερα επίπεδα πυριτικών είχαμε και την μικρότερη θολότητα (αξιοσημείωτη είναι η εμφάνιση κηλίδας σε μορφή gel). Τα οπτικά αποτελέσματα του δώρου έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα των τριών ημερών.

Συμπερασματικά λοιπόν μπορεί κανείς να παρατηρήσει (βλέπε διαγράμματα 26 & 27) ότι ο συμπαρεμποδιστής PAA(LMW=2KDa) που εμφανίζει υψηλή θολότητα στα διαλύματα με τα CATINs, έχει ελαφρά καλύτερη απόδοση από ότι ο PAA(HMW=450KDa) σε μικρές συγκεντρώσεις. Αυτή η παρατήρηση χωρίς αμφιβολία σχετίζεται με το μήκος

της ανθρακικής αλυσίδας του πολυακρυλικού οξέος(PAA). Πιθανόν οι πολλαπλές αναδιπλώσεις του PAA(HMW=450KDa) να μπλοκάρουν την δράση των θετικά φορτισμένων τελικών αμινομάδων των CATINs, οι οποίες και αλληλεπιδρούν με τα διαλυτά πυριτικά.

### 1.3.3 Το πολυμερές PAMcoAA.

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η συνεργιστική δράση του συμπολυμερούς πολυακρυλαμίδιου-πολυακρυλικού οξέος [poly(acrylamide-co-acrylic Acid)]. Το PAMcoAA είναι ένας ανιοντικός πολυηλεκτρολύτης, που λόγω ιονισμού των καρβοξυλικών ομάδων που έχει, μπορεί εύκολα να αλληλεπιδράσει στο διάλυμα με τα κατιοντικά μακρομόρια. Το μοριακό του βάρος είναι κατά μέσο όρο 200KDa και περιέχει 20 % w/w ακρυλαμίδιο και 80 % w/w ακρυλικό οξύ.



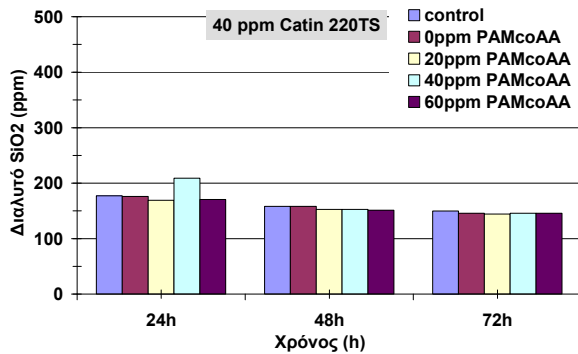
Εικόνα 3.4: Δομική μονάδα του PAMcoAA.

#### 1.3.3.1 Μεγάλης διάρκειας (Long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις με PAMcoAA .

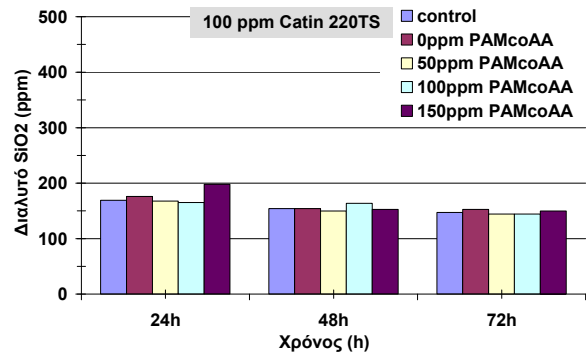
Τα πειράματα μεγάλης διάρκειας του ανιοντικού συμπαρεμποδιστή PAMcoAA παρουσιάζονται παρακάτω.

**Πίνακας 1.3.13.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 40 ppm και 100 ppm CATIN 220 σε συνέργεια με διάφορες δόσεις συμπαρεμποδιστή PAMcoAA (Mw=200KDa) σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)								
		+PAMcoAA								
		40 ppm CATIN 220				100 ppm CATIN 220				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm	Control	Control +0ppm	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm
24h	177	176	169	209	171	169	176	168	165	198
48h	158	158	153	153	151	154	154	150	164	153
72h	150	146	144	146	146	147	153	144	144	150



**Διάγραμμα 28:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40ppm CATIN 220 σε συνέργεια με PAMcoAA σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 29:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 220 σε συνέργεια με PAMcoAA σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

Η συνεργιστική δράση του συμπολυμερούς PAMcoAA με τον παρεμποδιστή CATIN 220 στα 40ppm έδειξε βάση του διαγράμματος 28, ότι μόνο η δόση των 40ppm του PAMcoAA εμφανίζει αξιοσημείωτα υψηλά επίπεδα διαλυτού SiO<sub>2</sub> το πρώτο μόνο 24h. Μετά τις 48h, καμία δόση PAMcoAA δεν εμφανίσει συμπαρεμποδιστική δράση. Ενώ στις 72h, τόσο ο παρεμποδιστής όσο και ο συμπαραεμποδιστής έχουν αρνητική δράση αφού τα επίπεδα των διαλυτών πυριτικών είναι χαμηλότερα του control. Στην περίπτωση που προστίθενται 100ppm CATIN 220, η βέλτιστη δόση συμπαρεμπόδισης το πρώτο 24h, εμφανίζεται στα 150ppm PAMcoAA ενώ στις 48h είναι στα 100ppm. Τελικά μετά το πέρας του πειράματος, η δόση των 150ppm PAMcoAA σταθεροποιεί τα διαλυτά πυριτικά, στα ίδια επίπεδα με την δόση των 100ppm CATIN 220 δηλαδή στα 150ppm.

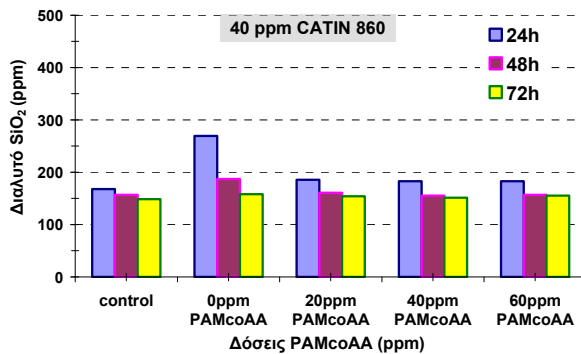
Το διάλυμα του CATIN 220 στα 40ppm παρουσιάζει ίζημα μικρή θολότητα (λευκό αιώρημα). Η προσθήκη PAMcoAA, εξαλείφει την θολότητα καθιστώντας όλα τα διαλύματα που περιέχουν τον συμπαραεμποδιστή, διαυγή. Στα 100ppm CATIN 220, η θολότητα είναι εντονότερη και η προσθήκη PAMcoAA καταφέρνει αυξανόμενου την δόσεων να την περιορίσει, με ταυτόχρονη εμφάνιση αιωρούμενης ημιδιαφανής σκόνης. Η σκόνη αυτή έχει ακανόνιστο σχήμα και αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των CATINs.

**Πίνακας 1.3.14.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 40 ppm CATIN 860 σε διάφορες δόσεις PAMcoAA σε pH=7 σε φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

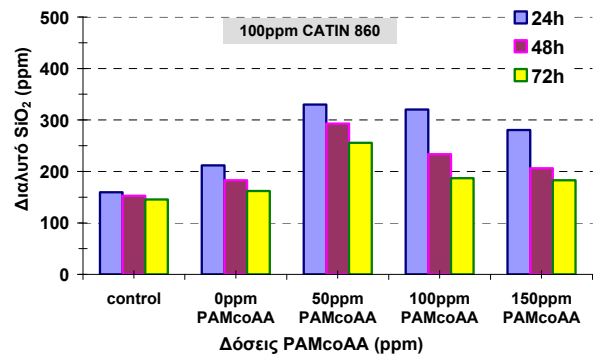
Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία 40 ppm CATIN 860					
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm PAM-coAA	Control +20ppm PAM-coAA	Control +40ppm PAM-coAA	Control +60ppm PAM-coAA
24h	168	270	186	183	183
48h	157	187	161	155	157
72h	149	158	154	151	155

**Πίνακας 1.3.15.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 100 ppm CATIN 860 σε διάφορες δόσεις PAMcoAA σε pH=7 σε φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία 100 ppm CATIN 860					
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm PAM-coAA	Control +50ppm PAM-coAA	Control +100ppm PAM-coAA	Control +150ppm PAM-coAA
24h	160	212	330	320	281
48h	153	183	293	234	206
72h	146	162	256	187	183



**Διάγραμμα 30:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40ppm CATIN 860 σε συνέργεια με PAMcoAA σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



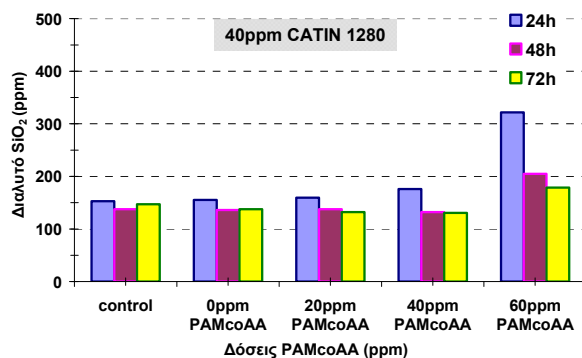
**Διάγραμμα 31:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm CATIN 860 σε συνέργεια με PAMcoAA σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

Η μελέτη των αποτελεσμάτων που επέφερε η προσθήκη 40ppm CATIN 860 σε διάφορες δόσεις PAMcoAA, μείωσε την παρεμποδιστική δράση του CATIN 860. Επίσης στις 72h, σταθεροποίησε το διαλυτό SiO<sub>2</sub> στα ίδια επίπεδα με το control σε όλες τις δόσεις του PAMcoAA. Η επίδραση όμως του PAMcoAA, με το CATIN 860 στα 100ppm επέφερε θετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα η συνέργεια αυτή, αύξησε την παρεμποδιστική δράση του CATIN 860 σε όλες τις δόσεις του PAMcoAA. Ειδικότερα η δόση των 50ppm κατάφερε να αυξήσει την διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub> σχεδόν κατά 100ppm σε σχέση με το διάλυμα που περιέχει μόνο τον παρεμποδιστή καθόλη την διάρκεια των τριών ημερών (βλέπε διάγραμμα 31). Ενώ η περαιτέρω αύξηση της δόσης μείωσε σταδιακά την διαλυτή διοξείδιο του πυριτίου. Τέλος η συνύπαρξη των δύο αυτών πολυμερών, καταφέρνει να εξαλείψει την θολότητα (λίγο μεγαλύτερη από αυτή του CATIN 220) που έχει εμφανιστεί παρουσία μόνο του βιοπολυμερούς CATIN 860 στα 40ppm και να καταστήσει όλα τα διαλύματα διαυγή για όλες τις δόσεις των PAMcoAA. Στην δόση των 100ppm CATIN 860 όμως, έχουμε την εμφάνιση πυκνού κολλοειδούς ιζήματος που εξαλείφεται με την προσθήκη του PAMcoAA. Αρχικά η δόση των 50ppm εξαφάνισε το ίζημα εμφανίζοντας έντονη και συνεχώς αυξανόμενη θολότητα. Η αύξηση των δόσεων του PAMcoAA μειώνει την θολότητα και στην δόση των 150ppm έχουμε καταβύθιση μικρού μέρους του λευκού αιω-

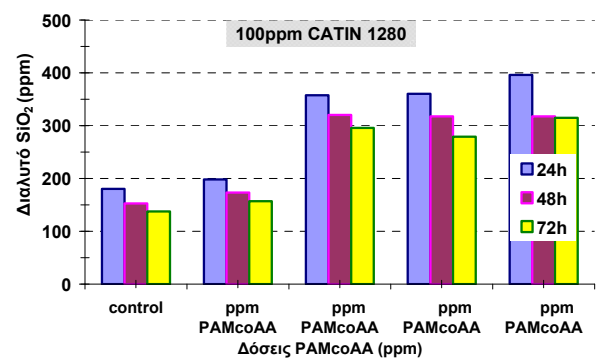
ρήματος (θόλωμα) στο τέλος του πειράματος.

**Πίνακας 1.3.16.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 40ppm και 100ppm CATIN 1280 σε διάφορες δόσεις PAMcoAA σε pH=7 σε μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)								
		+PAMcoAA								
		40 ppm CATIN 1280				100 ppm CATIN 1280				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm	Control	Control +0ppm	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm
24h	153	155	160	176	322	180	198	358	360	396
48h	138	136	138	132	205	153	173	320	318	318
72h	147	138	132	131	179	138	157	296	279	315



**Διάγραμμα 32:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με PAMcoAA σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 33:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με PAMcoAA σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

Ο παρεμποδιστής CATIN 1280, παρουσιάζει τις υψηλότερες αποδόσεις έναντι των υπολοίπων παρεμποδιστών παρουσία PAMcoAA. Καταφέρνει στην δόση των 60ppm να διατηρήσει τα διαλυτά πυριτικά στα 179ppm (32ppm επιπλέον από το control) καθόλη την διάρκεια του πειράματος (βλέπε διάγραμμα 32). Στην δόση των 100ppm CATIN 1280 παρουσία 50ppm PAMcoAA διπλασίασε τα διαλυτά πυριτικά έναντι του control σταθεροποιώντας τα στα 296ppm την 3<sup>η</sup> μέρα. Στις υπόλοιπες δόσεις δεν έχουμε ουσιαστική διαφοροποίηση, ενώ στις 72h καταλήγουμε στα 315ppm διαλυτών πυριτικών (που είναι και η υψηλότερη) και εμφανίζεται στην συνέργεια των 150ppm PAMcoAA. Τα οπτικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το λευκό συμπαγές ίζημα που σχηματίστηκε παρουσία του συμπαραεμποδιστή CATIN 1280 εξαφανίστηκε. Με την προσθήκη των 20ppm PAMcoAA έχουμε την εμφάνιση λευκού αιωρήματος που με την αύξηση των δόσεων αυξάνεται. Μετά τις 48h έχουμε καταβύθιση λευκής σκόνης στις δόσεις των 20ppm και 40ppm ενώ στις δόσεις των 60ppm, 100ppm και 150ppm εμφανίζεται κηλίδα σε μορφή τζέλ (gel).

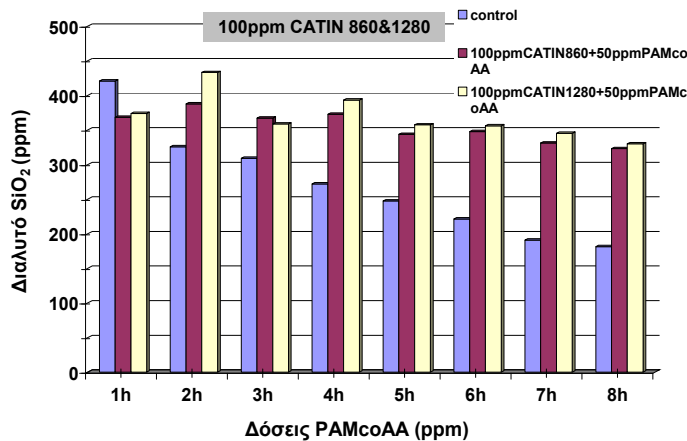


### 1.3.3.2 Μικρής διάρκειας (Short term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις με PAMcoAA .

Στην συνέχεια μελετήθηκε η συνεργιστική δράση του PAMcoAA με τους παρεμποδιστές CATIN 860 και CATIN1280, στην διάρκεια του δώρου. Ο παρεμποδιστής CATIN 220 δεν ελέγχθηκε επειδή τα αποτελέσματα που έδωσε σε μακροπρόθεσμη κλίμακα δεν ήταν θετικά.

**Πίνακας 1.3.17.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 100 ppm CATIN 860 & 1280 σε συνέργεια με 50ppm PAMcoAA σε pH=7 τις πρώτες 8 ώρες.

		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)	
		100ppm CATIN 860	100ppm CATIN 1280
Χρόνος (h)	Control	50ppm PAMcoAA	50ppm PAMcoAA
1	421	369	374
2	326	388	433
3	309	367	359
4	272	373	393
5	248	344	358
6	221	348	356
7	191	331	345
8	182	323	330



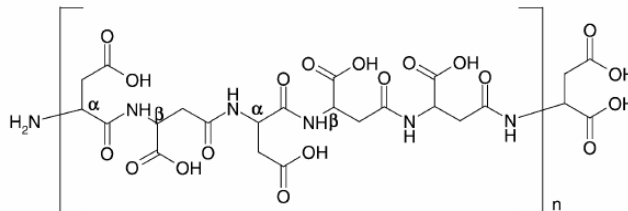
**Διάγραμμα 34:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> παρουσία 100 ppm CATIN 860 & 1280 σε διάφορες δόσεων συμπαρεμποδιστή PAMcoAA, τις πρώτες 8 ώρες.

Βάση του διαγράμματος 34, διαπιστώνουμε ότι για τις ίδιες ποσότητες PAMcoAA ο συνδυασμός με το CATIN 1280 δίνει την καλύτερη απόδοση. Παρόλα αυτά, έχουμε πολύ χαμηλούς ρυθμού πολυμερισμού και υψηλά επίπεδα διαλυτών πυριτικών, τουλάχιστον 140ppm παραπάνω από το control και για τους δύο παρεμποδιστές, στο τέλος του δώρου. Το διάλυμα με το CATIN 860 εμφανίζει μόνο λευκό αιώρημα, εντονότερο του CATIN 1280 που με την πάροδο του χρόνου μειώνεται, καθιζάνοντας με την μορφή σκόνης. Τα ίδια οπτικά αποτελέσματα εμφανίζονται και στο διάλυμα με το CATIN 1280 όπου η σκόνη παρουσιάζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα και σε λεπτότερους κόκκους.

### 1.3.4 Το πολυμερές Πολυασπαρτικό Οξύ (Polyaspartic Acid, PASP).

#### 1.3.4.1 Μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις με PASP.

Πρόκειται για μια βιοαποικοδομήσιμη βελτιωμένη σύνθεση πολυαμινών που έχει δομικές και λειτουργικές ομοιότητες με τις πρωτεΐνες που ελέγχουν τις βιο-εναποθέσεις είναι που χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία των υδάτων. Τα πολυασπαρτικά οξέα είναι πολυπεπίδια που ανήκουν στην κατηγορία των πολυανιόντικων πρωτεϊνών. Όταν διαλυθούν σε διάλυμα εμφανίζουν πυρήνες συμπύκνωσης κρυστάλλων σχηματίζοντας κρυσταλλικές μορφές. Όταν όμως το πολυασπαρτικό οξύ “σταθεροποιηθεί” δηλαδή σχηματίσει δεσμούς με κατιονικές ουσίες (πχ inulin, chitin που βρίσκονται και σε ιστούς) τότε μπορεί να παρέχει διασπορά, πυρήνωση, παρεμπόδιση ή και διαμόρφωση αδιάλυτων αλάτων ή κρυσταλλικών μορφών. Τα πολυασπαρτικά οξέα παρασκευάζονται με θερμικό πολυμερισμό και η δομή τους αποτελείται από α και β αμινομάδες (βλέπε εικόνα 3.5). Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονη δραστηριότητα στην αντικατάσταση πολυακρυλικών (που είναι μεν μη τοξικά, αλλά δεν είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμα) από πολυασπαρτικά.



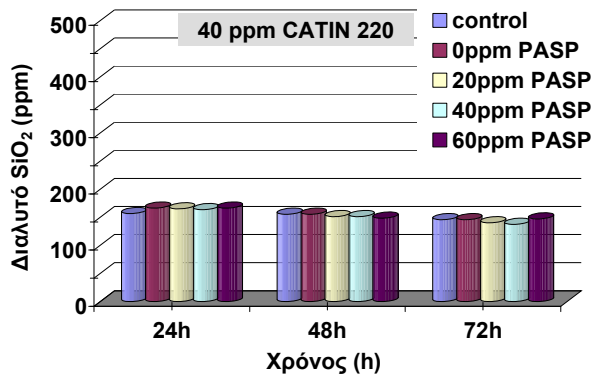
**Εικόνα 3.5:** Δομική μονάδα του πολυασπαρτικού οξέος (PASP).

**Πίνακας 1.3.18.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 40 ppm και 100 ppm CATIN 220 σε διάφορες δόσεις PASP σε pH=7 και σε διάρκεια 24-48 και 72 ώρες.

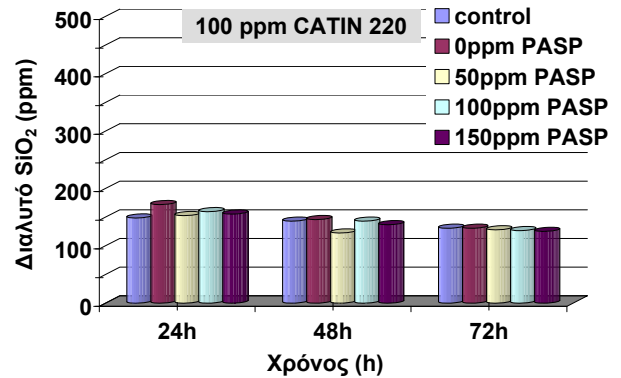
		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)								
		+PASP								
		40ppm CATIN 220				100ppm CATIN 220				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm	Control	Control +0ppm	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm
24h	157	166	165	164	166	149	172	153	160	155
48h	155	155	151	151	149	143	146	122	143	137
72h	146	146	140	138	147	131	131	128	127	125

Το πολυασπαρτικό οξύ όταν συνυπάρχει με το παρεμποδιστή CATIN 220 στα 40ppm, διατηρεί σχεδόν στα ίδια επίπεδα με το control τα διαλυτά πυριτικά (και λίγο μικρότερα στις δόσεις 20 και 40ppm). Στα 100ppm CATIN 220 η παρουσία του πολυα-

σπαρτικού οξέος δεν εμφανίζει συμπαρεμποδιστική δράση σε καμία δόση. Η μικρή θολότητα που εμφανίζεται στο διάλυμα CATIN 220 και στα 40ppm και στα 100ppm εξαλείφεται με την προσθήκη του PASP σε οποιαδήποτε δόση.



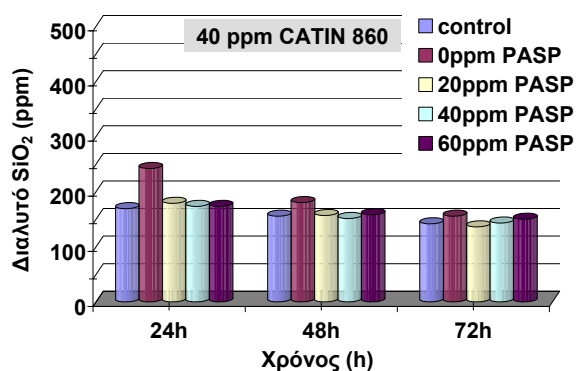
**Διάγραμμα 35:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40 ppm CATIN 220 σε συνέργεια με PASP σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



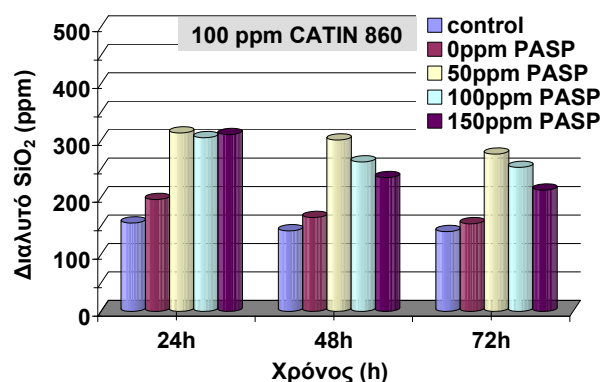
**Διάγραμμα 36:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100 ppm CATIN 220 σε συνέργεια με PASP σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

**Πίνακας 1.3.19.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 40 ppm και 100 ppm CATIN 860 σε διάφορες δόσεις PASP σε pH=7 σε μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)								
		+PASP								
		40ppm CATIN 860				100ppm CATIN 860				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm	Control	Control +0ppm	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm
24h	169	242	179	173	173	155	197	314	305	311
48h	155	180	157	151	158	142	165	301	263	235
72h	142	155	136	143	150	140	154	276	253	213



**Διάγραμμα 37:** Συνολική διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 40 ppm CATIN 860 σε συνέργεια με PASP σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 38:** Συνολική διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100 ppm CATIN 860 σε συνέργεια με PASP σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

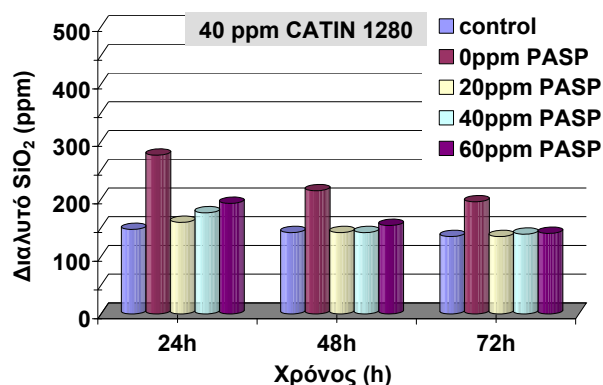
Ομοίως βλέπουμε ότι και στα 40ppm CATIN 860 (βλέπε διάγραμμα 37) η προσθήκη του PASP έχει αρνητική επίδραση στην διαλυτοποίηση του SiO<sub>2</sub> σε όλες τις δόσεις του. Αντίθετα ο παρεμποδιστής CATIN 860 στα 100ppm σε συνέργεια με το PASP εμφανίζει

έντονη παρεμποδιστική δράση. Αυξανόμενου των δόσεων του συμπαραεμποδιστή έχουμε μείωση της διαλυτότητας των πυριτικών σε όλη την διάρκεια των 72h. Ο συνδυασμός 100ppm CATIN 860 με 50ppm PASP είναι ο καλύτερος, αφού σταθεροποιεί τα διαλυτά πυριτικά στα 276ppm μετά το πέρας του πειράματος.

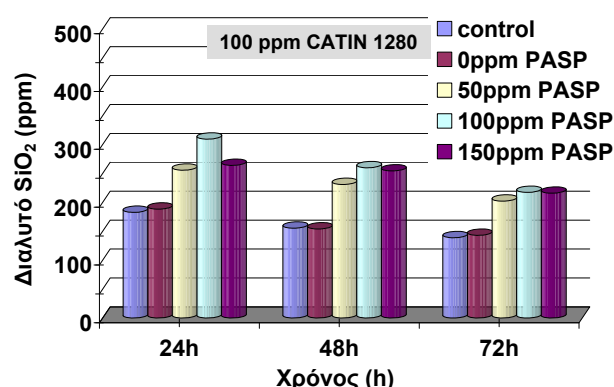
Η συμπαραεμποδιστική δράση του PASP, εξαφάνισε το ίζημα των 40ppm CATIN 860 με ταυτόχρονη εμφάνιση έντονης θολότητας στις μικρές δόσεις και ελάχιστης στις μεγάλες δόσεις. Επίσης μετά τις 48h, έχουμε την εμφάνιση παχύρρευστης διαφανής κηλίδας που μειώνεται με την αύξηση των δόσεων του PASP. Η επίδραση του PASP στα 100ppm CATIN 860 έχει σαν αποτέλεσμα την εξάλειψη του ιζήματος (που είναι περισσότερο και πυκνότερο από αυτό των 40ppm) και την εμφάνιση θολότητας. Η θολότητα αυξάνεται με την αύξηση των δόσεων του PASP και στην δόση των 100ppm έχουμε την εμφάνιση της διαφανής παχύρρευστης κηλίδας που μεγαλώνει με την πάροδο του χρόνου.

**Πίνακας 1.3.20.:** Διαλυτό  $\text{SiO}_2$  μετά την προσθήκη 40 ppm και 100 ppm CATIN 1280 σε διάφορες δόσεις PASP σε pH=7 σε μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

		Διαλυτό $\text{SiO}_2$ (ppm)								
		+PASP								
		40ppm CATIN 1280				100ppm CATIN 1280				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppm	Control +20ppm	Control +40ppm	Control +60ppm	Control	Control +0ppm	Control +50ppm	Control +100ppm	Control +150ppm
24h	147	276	160	176	193	183	188	256	309	264
48h	142	215	142	142	154	155	154	231	260	254
72h	135	195	135	139	140	139	143	202	217	216



**Διάγραμμα 39:** Συνολική διακύμανση διαλυτότητας  $\text{SiO}_2$  παρουσία 40 ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με PASP σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες και σε pH=7.



**Διάγραμμα 40:** Συνολική διακύμανση διαλυτότητας  $\text{SiO}_2$  παρουσία 100 ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με PASP σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες και σε pH=7.

Είναι εμφανές πως και στην περίπτωση της συνέργειας του PASP με τον παρεμποδιστή CATIN 1280 στα 40ppm, έχουμε αρνητική επίδραση στην διαλυτοποίηση των πυριτικών. Παρόλα αυτά καταφέρνει να εξαλείψει το ίζημα και να δημιουργήσει λευκό αιώρημα. Στην δόση των 20ppm όμως έχουμε καθίζηση του αιωρήματος σε μορφή σκόνης. Ε-

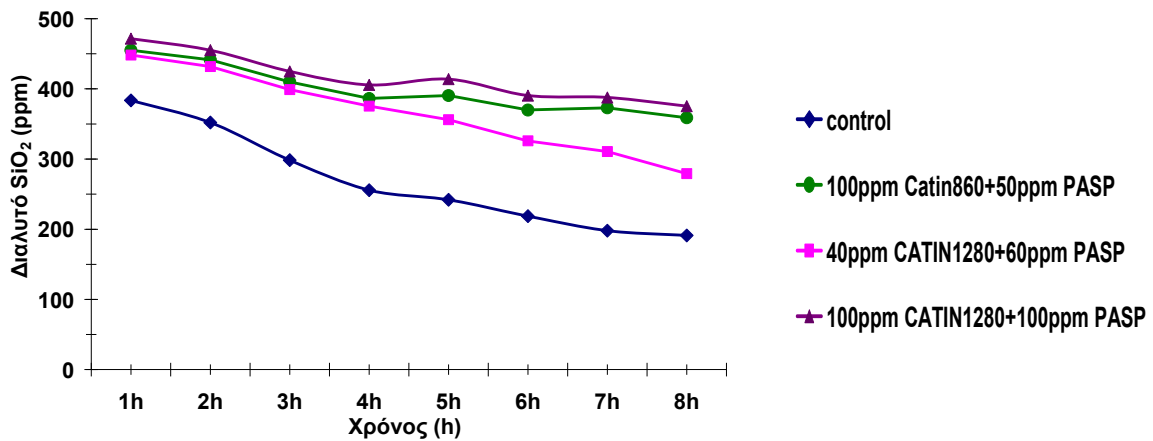
πίσης η θολότητα μειώνεται με την αύξηση των δόσεων. Η μελέτη όμως του CATIN 1280 στα 100ppm, επέφερε δραματικές αλλαγές στην παρεμποδιστική ικανότητα του. Κατάφερε στην δόση των 100ppm (όπου εμφάνισε και τα καλύτερα αποτελέσματα) να σταθεροποιήσει το διαλυτό SiO<sub>2</sub> στα 216ppm (στις 72h). Εντούτοις αυτή η δόση εμφάνισε και την μεγαλύτερη θολότητα, στο διάλυμα με την διοξειδίου του πυριτίου σε σχέση με τις άλλες χωρίς την εμφάνιση ιζήματος(εμφάνιση διαφανής παχύρρευστης κηλίδας ). Η μικρότερη θολότητα παρουσιάστηκε στην δόση των 50ppm με ταυτόχρονη καθίζηση αιωρήματος με την μορφή λευκής σκόνης. Σε όλα τα διαλύματα είχαμε εξάλειψη του ιζήματος.

#### 1.3.4.2 Μικρής διάρκειας (short term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις σε συνέργεια με CATIN 860 & 1280 και PASP.

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η συμπεριφορά των CATIN 860 και CATIN 1280 κάθε 1h για τις πρώτες 8 ώρες, στις καλύτερες δόσεις σε συνέργεια με το PASP, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο είναι ισχυρός ο ρυθμός πολυμερισμού του SiO<sub>2</sub> παρουσία ιόντων πολυασπαρτικού οξέος. Από το διάγραμμα 41, βλέπουμε ότι οι ρυθμοί πολυμερισμού (που είναι αρκετά χαμηλή) των παρεμποδιστών CATIN 860 και CATIN 1280 στα 100ppm, είναι ανάλογη. Συγκεκριμένα, τα επίπεδα των πυριτικών στα 100ppm CATIN 1280 είναι υψηλότερα κατά περίπου 15ppm σε σχέση με την συνέργεια του CATIN 860 σε όλη την διάρκεια του οκταώρου με την μισή δόση του συμπαρεμποδιστή PASP. Στα 40ppm CATIN 1280 έχουμε γρηγορότερους ρυθμούς πολυμερισμού που καταφέρνουν να σταθεροποιήσουν τα διαλυτά πυριτικά στα 279ppm (περίπου κατά 88ppm χαμηλότερα από τα υπόλοιπα πολυμερή) στο τέλος του οκταώρου.

**Πίνακας 1.3.21.:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 100 ppm CATIN 860 και 40-100 ppm CATIN 1280 σε διάφορες δόσεις PASP σε pH=7 τις πρώτες 8 ώρες.

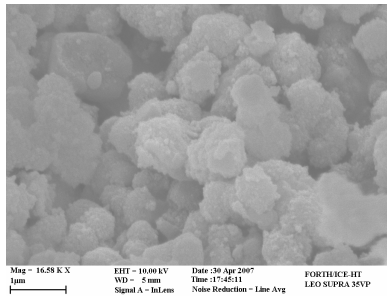
		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)		
		100ppm CATIN 860	CATIN 1280	
Χρόνος (h)	Control	50ppm PASP	40ppm CATIN +60ppm PASP	100ppm CATIN +100ppm PASP
1	384	455	448	472
2	352	441	432	455
3	298	400	400	425
4	256	386	375	406
5	242	391	356	414
6	219	370	326	391
7	198	385	311	388
8	191	359	279	375



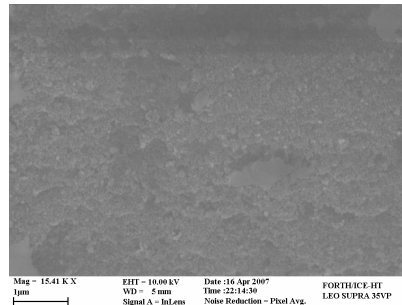
**Διάγραμμα 41:** Διαλυτό  $\text{SiO}_2$  παρουσία 100 ppm CATIN 860 σε συνέργεια με 50 ppm PASP τις πρώτες 8 ώρες.

#### 1.4 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός συνθέτων ιζημάτων $\text{SiO}_2$ - παρεμποδιστή.

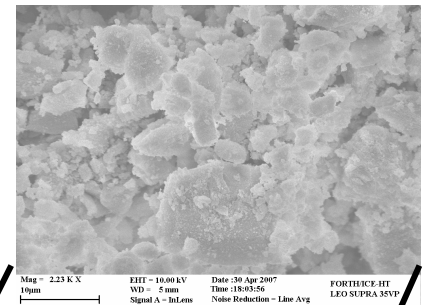
Βάση των οπτικών παρατηρήσεων που έγιναν στα διαλύματα των παρεμποδιστών CATIN 220,860 & 1280 διαπιστώθηκε η ύπαρξη θολώματος τις πρώτες 24 ώρες σε σύγκριση με το διαυγές διάλυμα αναφοράς που δεν περιέχει παρεμποδιστή. Συγκεκριμένα το οπτικό αποτέλεσμα που παρατηρήθηκε (εικόνα 3.6) ήταν η αύξηση τόσο της ποσότητας όσο και της πυκνότητας του θολώματος με αύξηση του βαθμού υποκατάστασης (DS) των παρεμποδιστών CATINs. Επιπλέον φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξαν τη μορφολογία των ιζημάτων που σχηματίστηκαν μεταξύ των παρεμποδιστών CATINs και του  $\text{SiO}_2$ . Συγκεκριμένα στις παρακάτω φωτογραφίες SEM μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι στα 80ppm CATIN 220 έχουμε μεγάλα σωματίδια με μικρή τάση συσσωμάτωσης, στα 80ppm CATIN 860 τα σωματίδια είναι μικρά με μεγάλη τάση συσσωμάτωσης ενώ στα 80ppm CATIN 1280 έχουμε μεγάλα σωματίδια με μεγάλη τάση συσσωμάτωσης. Τέλος με την προσθήκη του συμπαραεμποδιστή PAMcoAA σε 80ppm CATIN 1280 τα σωματίδια γίνονται μικρά με χαμηλή τάση συσσωμάτωσης.



80 ppm CATIN 220

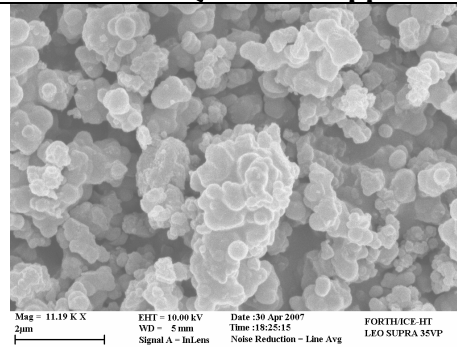


80 ppm CATIN 860

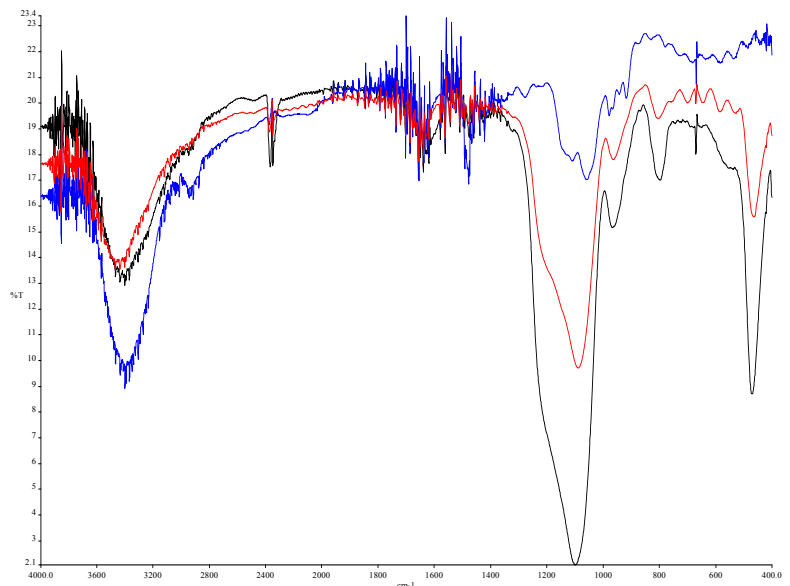
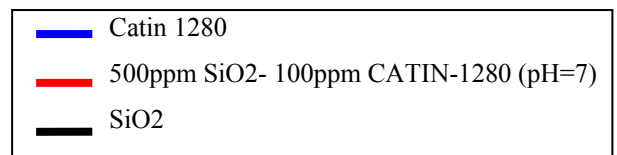


80ppm CATIN 1280

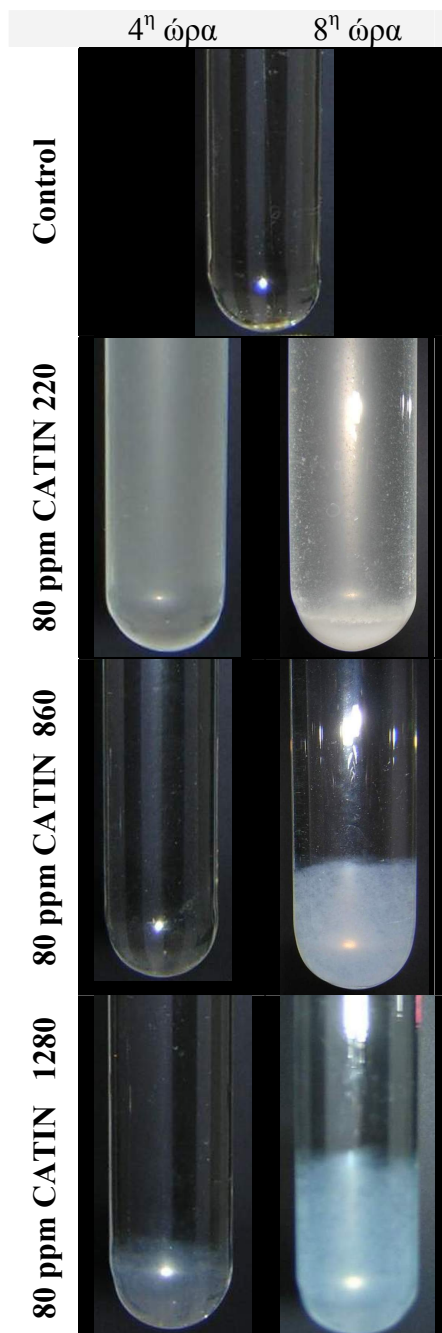
SiO<sub>2</sub>+80ppm CATIN 1280  
+50ppm PAMcoAA

Φωτογραφίες SEM της μορφολογίας των ιζημάτων SiO<sub>2</sub>-CATINs μετά τις 72h

Εν συνεχεία, ακολουθήθηκε χαρακτηρισμός των ιζημάτων με φασματοσκοπία FT-IR που επιβεβαίωσε την παρουσία CATINs στο κolloειδές SiO<sub>2</sub>. Παρατηρούμε (φάσμα 1) ότι υπάρχει μεγάλη αλληλοεπικάλυψη κορυφών του CATIN-1280 και του SiO<sub>2</sub>, οπότε η μόνη ένδειξη παγίδευσης του πολυμερούς στο SiO<sub>2</sub> είναι στην περιοχή 600-400 cm<sup>-1</sup>, όπου υπάρχει κάποιο “fine structure”, που μάλλον προέρχεται από το CATIN-1280.



**Φάσμα 1.** Φάσμα FT IR ιζήματος SiO<sub>2</sub> - CATIN 1280 από διάλυμα που περιέχει 100ppm παρεμποδιστή.



Εικόνα 3.6:

Το CMI δεν φαίνεται να παγιδεύεται στο ίζημα  $\text{SiO}_2$ . Παρατηρούμε το ίδιο φαινόμενο και με τα συμπολυμερή PAMcoAA και PASP, τα οποία δεν φαίνεται να παγιδεύονται στο ίζημα  $\text{SiO}_2$ . Τα φάσματα IR που πήραμε δείχνουν ότι μόνο τα κατιοντικά πολυμερή έχουν την τάση παγίδευσης στο ίζημα  $\text{SiO}_2$  (που είναι κάτι το αναμενόμενο), ενώ τα ανιοντικά πολυμερή δεν παγιδεύονται στο ίζημα  $\text{SiO}_2$ .



## 1.5 Συμπεράσματα 1ου κεφαλαίου

Οι αποπρωτονιωμένες ομάδες  $-\text{COO}^-$  των ανιοντικών παρεμποδιστών είναι σε θέση να εξουδετερώσουν (μερικώς) το θετικό φορτίο που φέρουν στην επιφάνεια τους τα CATINs. Η μερική εξουδετέρωση των πρωτονιωμένων τελικών τριτοταγών αμινομάδων των CATINs, περιορίζει τον σχηματισμό ιζημάτων μεταξύ  $\text{SiO}_2$ -CATINs. Η αλληλεπίδραση του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη, καταργεί τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των CATINs και  $\text{SiO}_2$ . Όταν με την πάροδο του χρόνου, το αρνητικό φορτίο που υπάρχει στο διάλυμα, υπερέχει του θετικού φορτίου, τότε η αποτελεσματικότητα του κατιοντικού παρεμποδιστή CATIN μειώνεται δραματικά. Το θετικό φορτίο στο μόριο του πολυμερικού παρεμποδιστή είναι απαραίτητο για την σταθεροποίηση διαλυτών πυριτικών.

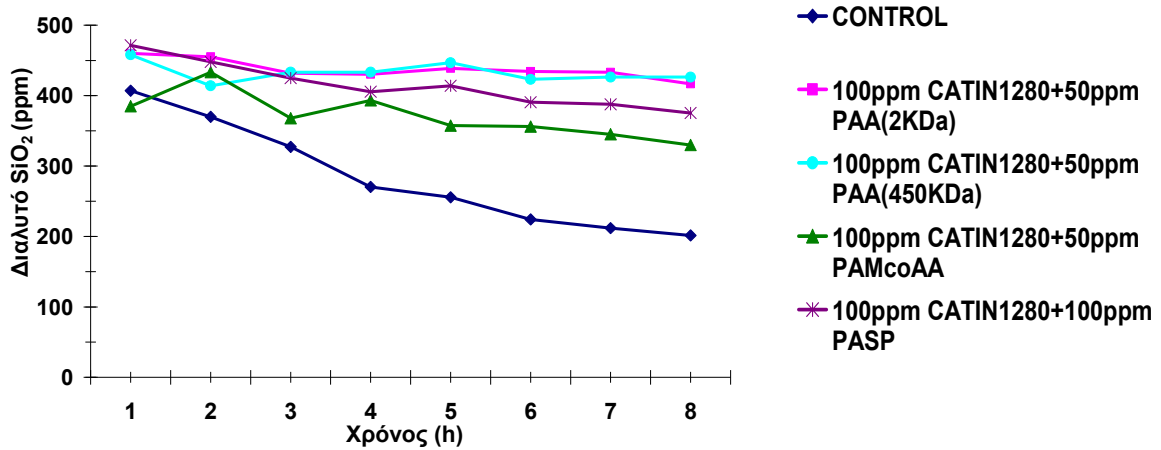
- (1) Σε γενικές γραμμές διαπιστώνουμε ότι καλύτεροι παρεμποδιστές είναι αυτοί που παρουσιάζουν χαμηλούς ρυθμούς πολυμερισμού πυριτικών κατά την διάρκεια του οκταώρου, διατηρώντας υψηλά επίπεδα διαλυτών πυριτικών.
- (2) Η αύξηση της πυκνότητας φορτίου(DS) στα CATINs, αύξησε την παρεμποδιστική τους δράση, αυξάνοντας παράλληλα και την εμφάνιση ιζήματος. Συγκεκριμένα αυξανόμενων των δόσεων των παρεμποδιστών CATINs έχουμε αύξηση της ποσότητας και πυκνότητας του ιζήματος. Επίσης η αύξηση της πυκνότητας του φορτίου μείωσε την βέλτιστη δόση παρεμπόδισης.
- (3) Οι καλύτεροι συνδυασμοί παρεμποδιστή-συμπαραεμποδιστή που μας έδωσαν τα υψηλότερα διαλυτά επίπεδα  $\text{SiO}_2$  είναι μεταξύ CATIN 220(40ppm)-CMI(60ppm), CATIN 860(40ppm)-CMI(40ppm) και CATIN 1280(40ppm)-CMI(20ppm). Όπως επίσης και για την δόση 100ppm όλων των CATINs είναι οι συνδυασμοί CATIN 220(100ppm)-CMI(100ppm), CATIN 860(100ppm)-CMI(40ppm) και CATIN 1280(100ppm)-CMI(150ppm).
- (4) Η συνέργεια στα 40 και 100ppm των CATINs με CMI, εξάλειψε το ίζημα δημιουργώντας λευκό αιώρημα (θολότητα). Η διασπορά του ιζήματος, με ταυτόχρονη δημιουργία αιωρήματος αυξάνεται με αύξηση των δόσεων CMI. Η συνέργεια του CMI με CATIN 220 ελαχιστοποίησε με την πάροδο του χρόνου αυξανόμενου των δόσεων, την θολότητα που υπήρχε αρχικά στο διάλυμα του παρεμποδιστή, ενώ δεν εμφανίζεται καμία είδους καθίζηση ιζήματος.
- (5) Η συνέργεια 40 και 100ppm CATIN 860 με CMI μείωσε την θολότητα στα διαλύματα, με αύξηση των δόσεων του CMI και παράλληλα αύξησε την πιθανότητα εμφάνι-

σης επικαθήσεων λευκού αιωρήματος σε μορφή σκόνης (μόνο στα 150ppm CMI είχαμε απόθεση λευκής σκόνης).

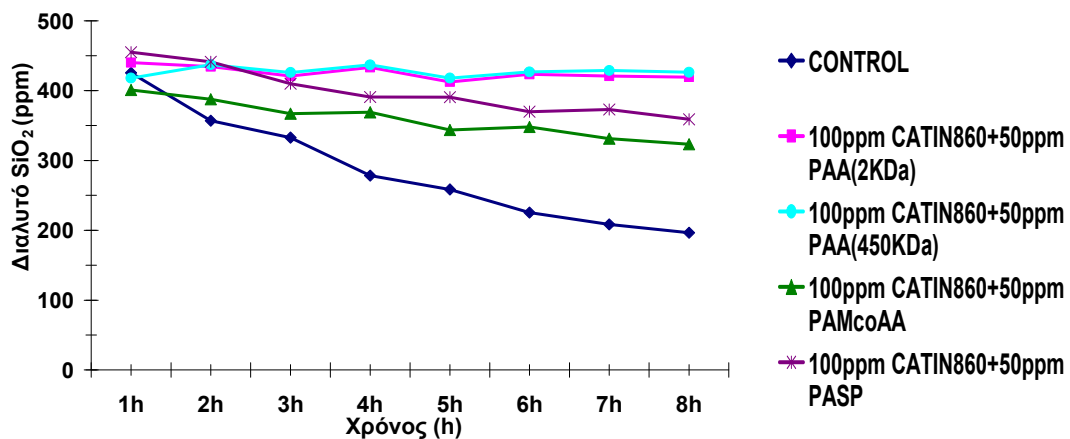
- (6) Η αύξηση των δόσεων του CMI σε συνέργεια με το CATIN 1280 (που εμφανίζει και το περισσότερο ίζημα από την υπόλοιπη σειρά), αύξησε τόσο την θολότητα στα διαλύματα όσο και οι αποθέσεις λευκής σκόνης.
- (7) Αποτελεσματική συνεργιστική δράση των PAA έχουμε στην δόση των 100ppm των παρεμποδιστών CATIN 860 και CATIN 1280, που εμφανίζουν χαμηλούς ρυθμούς πολυμερισμού. Ο καλύτερος συνδυασμός που δίνει τις υψηλότερες τιμές διαλυτών πυριτικών στα 100ppm CATIN 860 είναι στις δόσεις 100ppm PAA(LMW) και 50ppm PAA(HMW). Ο καλύτερος συνδυασμός στα 100ppm CATIN 1280 είναι με 150ppm PAA(LMW & HMW). Η παρουσία όμως των 150ppm PAA(HMW) δεν κατάφερε να εξαλείψει πλήρως το ίζημα σε αντίθεση με τα 150ppm PAA(LMW).
- (8) Στην συνέργεια των CATINs με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη πολυακρυλαμιδίου-πολυακρυλικού οξέος (PAMcoAA), οι καλύτεροι συνδυασμοί που επέφεραν τα υψηλότερα επίπεδα διαλυτών πυριτικών ήταν (α) CATIN 860(40ppm)-PAMcoAA(20ppm), (β) CATIN 860(100ppm)-PAMcoAA(50ppm), (γ) CATIN1280(40ppm)-PAMcoAA(60ppm) και CATIN 1280(100ppm)-PAMcoAA (150ppm).
- (9) Στην συνέργεια των CATINs με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη πολυασπαρτικού οξέος (PASP), οι καλύτεροι συνδυασμοί που επέφεραν τα υψηλότερα επίπεδα διαλυτών πυριτικών ήταν μεταξύ CATIN 860(40ppm)-PASP(60ppm), μεταξύ CATIN 860(100ppm)-PASP(50ppm), μεταξύ CATIN 1280(40ppm)-PASP(60ppm) και μεταξύ CATIN 1280(100ppm)-PASP(100ppm).

Στα διαγράμματα 45 και 46, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης των ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών στην παρεμποδιστική ικανότητα των CATIN 860 και CATIN 1280 στα 100ppm όπου παρουσίασαν αξιοσημείωτη απόδοση.

Στα δώρα πειράματα, φαίνεται ότι την υψηλότερη απόδοση παρουσίασε ο συμπαραεμποδιστής πολυακρυλικού οξέος PAA και στα δύο μοριακά βάρη έναντι των υπολοίπων και με τους δύο παρεμποδιστές CATIN 860 και CATIN 1280. Τα επίπεδα των διαλυτών πυριτικών με το PAA(LMW) σταθεροποιούνται στα 419ppm και με τους δύο παρεμποδιστές, μετά το πέρας του οκταώρου. Ομοίως, παρουσία του PAA(HMW) σταθεροποιούνται στα 426ppm.

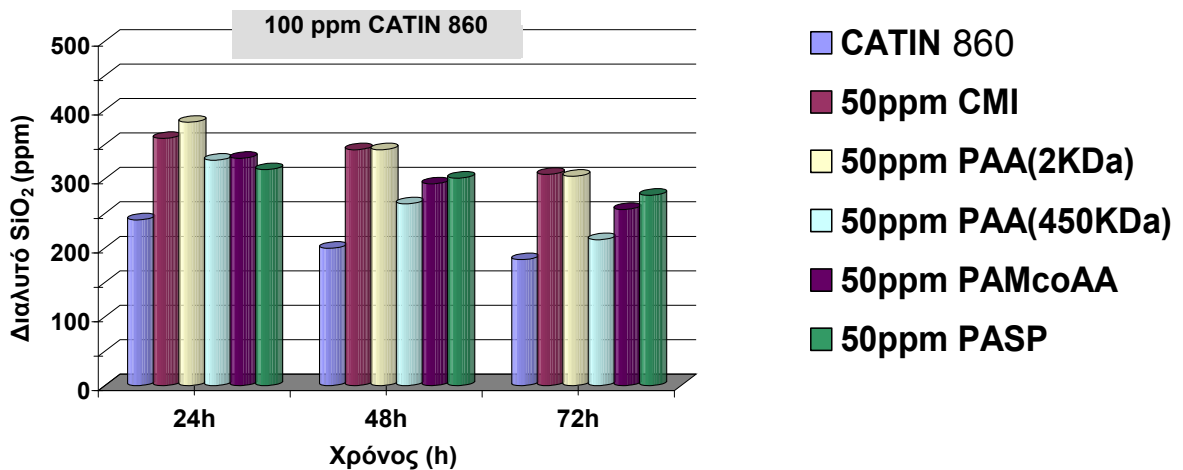


**Διάγραμμα 42:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100 ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με αρνητικούς πολυηλεκτρολύτες τις πρώτες 8 ώρες.

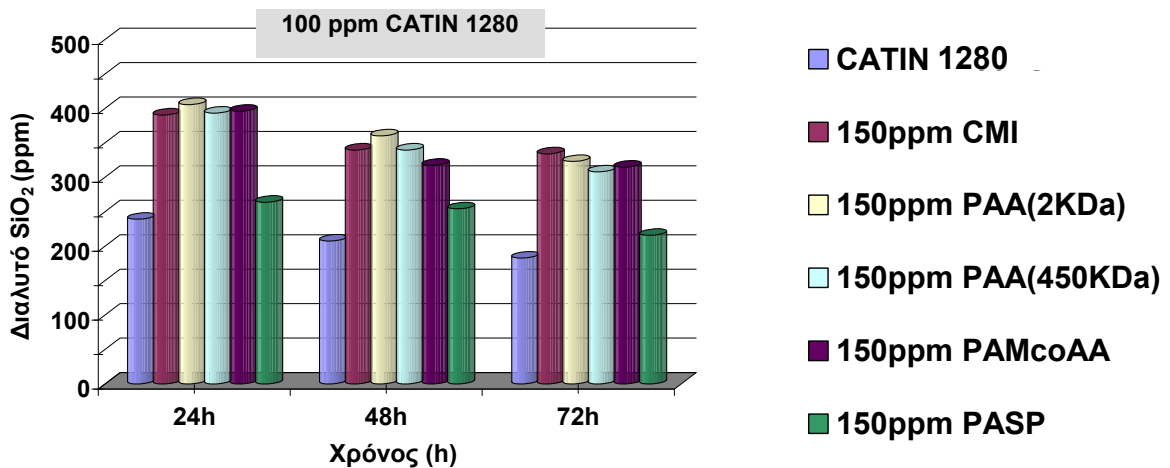


**Διάγραμμα 43:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 100 ppm CATIN 860 σε συνέργεια με αρνητικούς πολυηλεκτρολύτες τις πρώτες 8 ώρες.

Στα αντίστοιχα διαγράμματα 44 και 45 για μεγάλης διάρκειας φασματοφωτομετρικές μετρήσεις φαίνονται ανάλογα επίπεδα πυριτικών. Οι καλύτεροι συμπαρεμποδιστές παρουσία CATIN 860 είναι το CMI και PAA(LMW) όπου εμφανίζουν παρόμοια δραστηριότητα και σταθεροποιούν τα διαλυτά πυριτικά στα 306ppm μετά το πέρας του πειράματος. Η συνέργεια στα 100ppm CATIN 860 με τον συμπαρεμποδιστή CMI έδειξε λίγη μόνο θολότητα ενώ με τον συμπαρεμποδιστή PAA(LMW) εμφανίζεται μικρή θολότητα και μεγάλη ποσότητα σκόνης. Επίσης, με τον συμπαρεμποδιστή PAA(HMW) εμφανίστηκε μικρή θολότητα και ελάχιστη σκόνη ενώ με τον συμπαρεμποδιστή PAMcoAA εμφανίζεται μόνο πολύ μεγάλη θολότητα και με τον συμπαρεμποδιστή PASP έχουμε μικρή θολότητα και λίγη λευκή σκόνη.



**Διάγραμμα 44:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας  $\text{SiO}_2$  παρουσία 100 ppm CATIN 860 σε συνέργεια με αρνητικούς πολυηλεκτρολύτες τις σε μετρήσεις 24-48-72 ωρών σε pH=7.



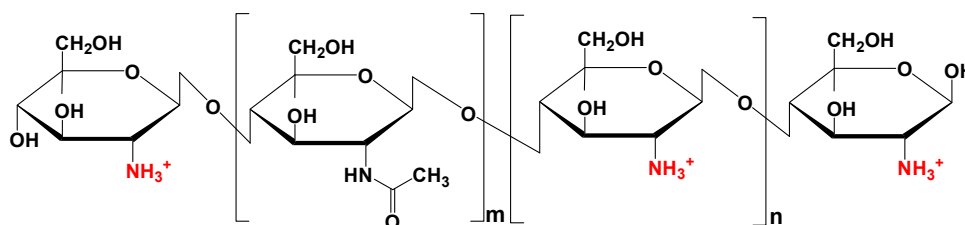
**Διάγραμμα 45:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας  $\text{SiO}_2$  παρουσία 100 ppm CATIN 1280 σε συνέργεια με αρνητικούς πολυηλεκτρολύτες τις σε μετρήσεις 24-48-72 ωρών σε pH=7.

Βάση του διαγράμματος 45, παρατηρήθηκε για το CATIN 1280 η ίδια τάση με το CATIN 860. Η δόση των 150ppm ανέβασε λίγο τα πυριτικά σταθεροποιώντας τα στα 334ppm, παρουσία CMI (εξαλείφοντας το ίζημα και εμφανίζοντας μέτρια θολότητα και εμφάνιση λευκής σκόνης). Αναλυτικότερα, στα 100ppm CATIN 1280 με τον συμπαρεμποδιστή PAA(LMW) εμφανίζεται μεγάλη θολότητα ενώ με τον συμπαρεμποδιστή PAA(HMW) ελάχιστη θολότητα με ψήγματα ιζήματος. Επιπλέον ο συμπαρεμποδιστής PAMcoAA εμφανίζει μεγαλύτερη θολότητα και παχύρρευστη κηλίδα και με τον συμπαρεμποδιστή PASP έχουμε μόνο μικρή θολότητα.

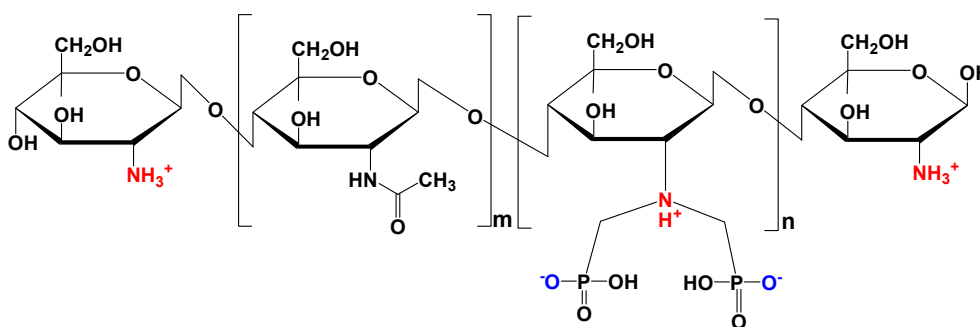
## 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο

### Φωσφονομεθυλιωμένη Χυτοζάνη (Phosphonated Chitosan, PCH).

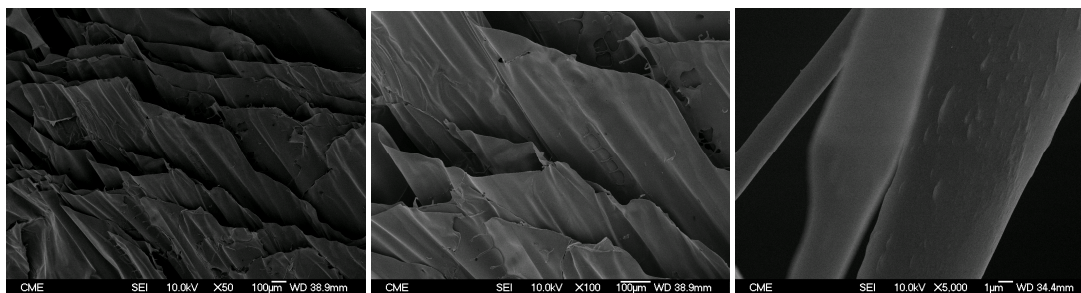
Το zwitterion πολυμερές PCH (εικόνα 3.8) είναι προϊόν εισαγωγής μεθυλενοφωσφορικών ομάδων στο μόριο του βιοπολυμερούς chitosan. Η προσθήκη των ομάδων αυτών είχε σαν σκοπό να αυξήσει την διαλυτότητα του πολυμερούς στο νερό [61]. Το chitosan είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης (εικόνα 3.7) που έχει ως κύριο συστατικό το φυσικό πολυμερές Chitin με χημικό τύπο  $(C_8H_{13}O_5N)_n$ . Η chitin αποτελεί δομικό στοιχείο του σκελετού των οστρακοειδών (καβουριών, γαρίδων κ.α). Το chitosan έχει πρωτοταγείς αμινομάδες και αποτελεί ένα σημαντικό μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο βιοπολυμερές με πολλαπλές βιολογικές και ανοσολογικές εφαρμογές [62].



Εικόνα 3.7: Σχηματική δομή του πολυμερούς chitosan.



Εικόνα 3.8: Σχηματική δομή του πολυμερούς PCH.



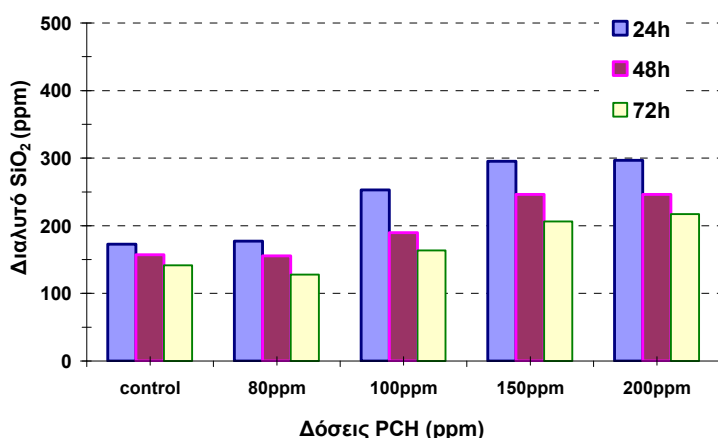
Εικόνα 3.9: Φωτογραφίες SEM της μορφολογίας του στερεού PCH που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο.

## 2.1 Μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις του PCH σε διάλυμα με SiO<sub>2</sub>.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πειράματα μεγάλης διάρκειας σε διάφορες δόσεις του κατιοντικού παρεμποδιστή PCH.

Πίνακας 2.1.1 : Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη PCH σε μετρήσεις 24-48-72 ωρών.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)					
Χρόνος (h)	Control	+80ppm PCH	+100ppm PCH	+150ppm PCH	+200ppm PCH
24h	173	177	253	296	297
48h	157	155	190	246	246
72h	142	128	164	206	217



Διάγραμμα 46: Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία PCH σε μετρήσεις 24-48-72 ωρών.

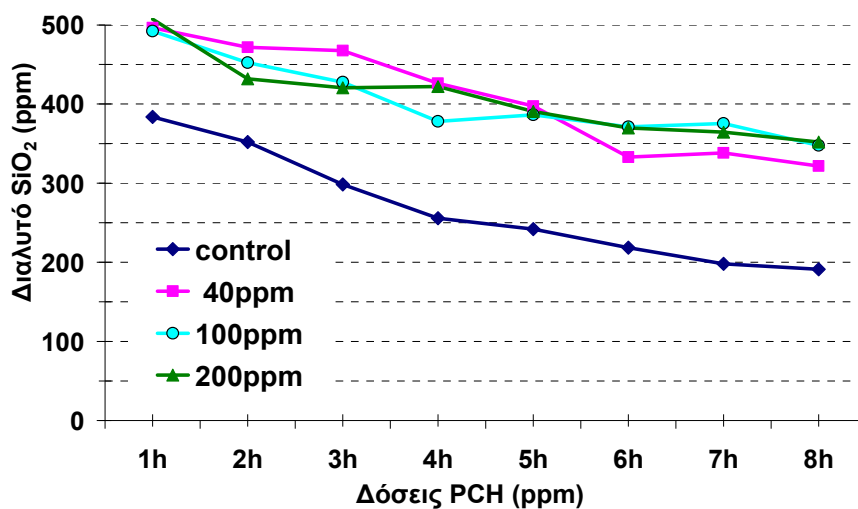
Το πολυμερές PCH, σε πειράματα μεγάλης διάρκειας έδειξε ότι εμφανίζει παρεμποδιστική δράση μετά την δόση των 80ppm. Η αύξηση της δόσης ανεβάζει την διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub> μέχρι και την δόση των 150ppm και έπειτα έχουμε σταθεροποίηση του παρεμποδιστή. Η δόση των 200ppm εμφανίζει τα υψηλότερα επίπεδα που σταθεροποιούνται στα 217ppm στις 72h. Σε όλα τα διαλύματα εμφανίστηκε ίζημα που με την πάροδο του χρόνου αυξήθηκε με αύξηση των δόσεων.

## 2.2 Μικρής διάρκειας (long-sort term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις του PCH σε διάλυμα με SiO<sub>2</sub>.

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης του PCH σε μετρήσεις που έγιναν τις πρώτες οκτώ ώρες.

Πίνακας 2.2.1 : Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη PCH.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)				
Χρόνος (h)	Control	+40ppm PCH	+150ppm PCH	+200ppm PCH
1	384	496	492	507
2	352	472	452	432
3	298	468	428	421
4	256	426	378	422
5	242	397	386	391
6	219	333	371	370
7	198	338	375	364
8	191	322	348	352



Διάγραμμα 47: Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία PCH τις πρώτες 8 ώρες.

Κατά τις πρώτες οχτώ ώρες του πειράματος με παρεμποδιστή PCH, εμφανίζονται παρόμοιοι ρυθμοί πολυμερισμού στις δόσεις 100ppm και 200ppm με αντίστροφη παρεμποδιστική δράση. Μετά το τέλος του πειράματος, σε αυτές τις δόσεις έχουμε σταθεροποίηση των πυριτικών περίπου στα 350ppm, τουλάχιστον 150ppm υψηλότερα του διαλύματος του control. Η συγκέντρωση του διαλυτού SiO<sub>2</sub> στο διάλυμα των 40ppm PCH, μειώνεται αισθητά μέχρι και την 6η ώρα (ο μεγαλύτερος ρυθμός πολυμερισμού) και καταλήγει στα 322ppm που αποτελούν τα χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τις υπόλοιπες δόσεις.

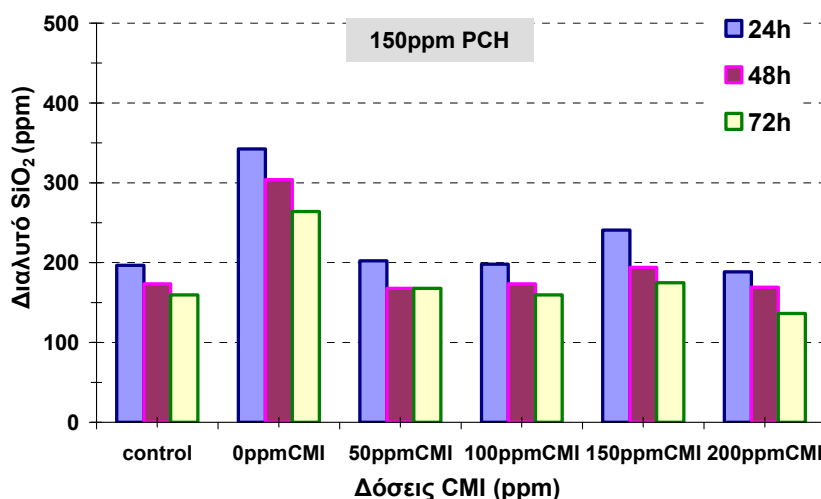
### 2.2.1 Συνέργεια PCH με CMI σε διάλυμα με SiO<sub>2</sub>.

Ο συνδυασμός του κατιοντικού-ανιοντικού πολυμερούς PCH με το ανιοντικό βιοπολυμερές CMI, δεν φαίνεται να βοηθά τη παρεμπόδιση του SiO<sub>2</sub>, αφού στις πρώτες 24 ώρες καταφέρνει να μειώσει κατά 30% το διαλυτό SiO<sub>2</sub> με την προσθήκη μόλις 50ppm CMI.

**Πίνακας 2.2.2 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την ενέργεια 150ppm PCH σε διάφορες δόσεις CMI.

		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)				
		150ppm PCH				
Χρόνος (h)	Control	Control +0ppmCMI	Control +50ppmCMI	Control +100ppmCMI	Control +150ppmCMI	Control +200ppmCMI
24h	162	342	202	198	241	188
48h	151	304	168	173	194	169
72h	142	264	168	160	175	136

Το PCH αποτελεί έναν καλό παρεμποδιστή στην δόση των 150ppm που σταθεροποιεί τα διαλυτά πυριτικά στα 264 ppm. Βασικό όμως μειονέκτημα, είναι ότι παράγει μεγάλη ποσότητα ιζήματος (βλέπε εικόνα 3.10). Η ενέργεια με τον ανιοντικό συμπαραεμποδιστή CMI σε όλες τις δόσεις του, επέφερε ραγδαία μείωση των διαλυτών πυριτικών. Την μικρότερη μείωση εμφάνισε η ενέργεια με την δόση των 150ppm CMI ενώ μετά την δόση αυτή, δεν υπήρξε θετική επίδραση.

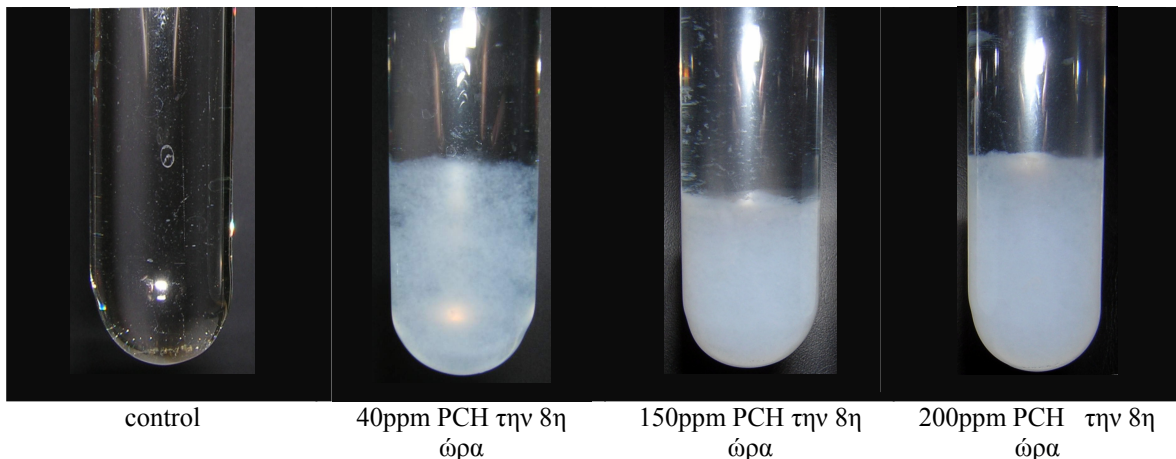


**Διάγραμμα 48:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 150 ppm PCH σε διάφορες δόσεις CMI.

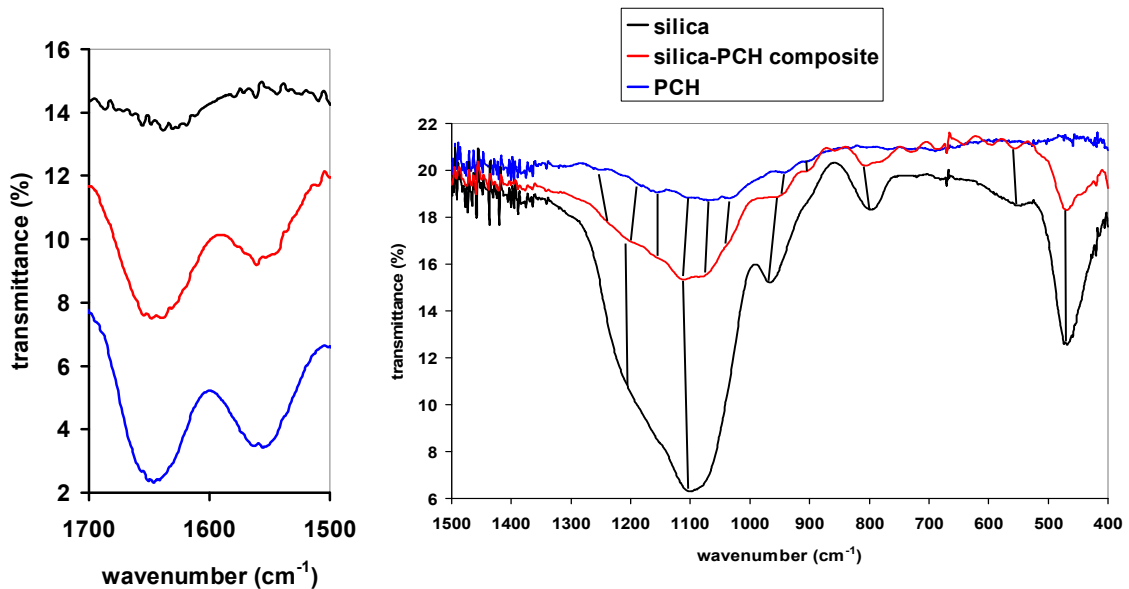


### 2.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιζημάτων PCH-SiO<sub>2</sub>.

Βάση των οπτικών παρατηρήσεων που έγιναν στα διαλύματα του παρεμποδιστή PCH, διαπιστώθηκε η ύπαρξη θολώματος και λευκού ιζήματος από την 2η κιόλας ώρα, του οκτάωρου πειράματος. Συγκεκριμένα στις παρακάτω εικόνες βλέπουμε το οπτικό αποτέλεσμα που παρατηρείται στο τέλος του οκτάωρου πειράματος. Το περισσότερο και πυκνότερο ίζημα εμφανίζεται στην δόση των 200ppm(εικόνα 3.10).

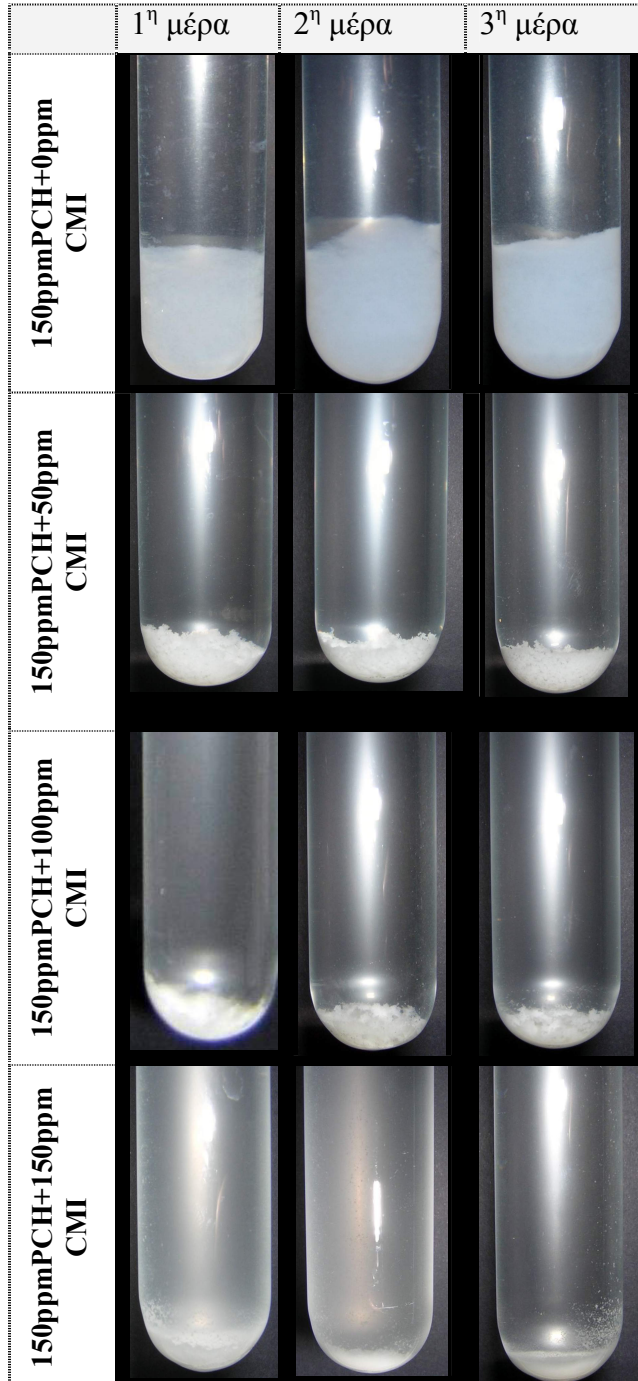


**Εικόνα 3.10** Επίδραση του πολυμερούς PCH στο σχηματιζόμενο ίζημα SiO<sub>2</sub> σε διάφορες δόσεις κατά την διάρκεια του οκτάωρου.



**Φάσμα 2 :** Παγίδευση PCH από τα κolloειδή σωματίδια του SiO<sub>2</sub> όπως απεικονίζεται στο φάσμα FT-IR.

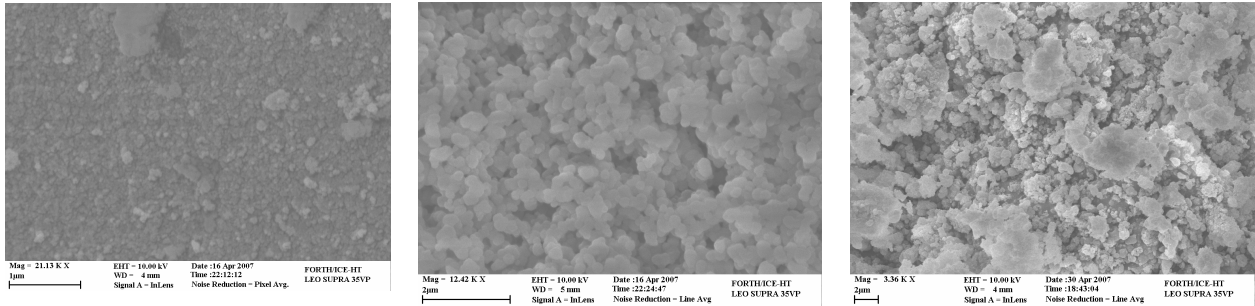
Το ίζημα που σχηματίστηκε μετά από 8h πολυμερισμού, απομονώθηκε και μελετήθηκε με φασματοσκοπία FT-IR (Φάσμα 2). Χαρακτηρισμός των ιζημάτων με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαίωσε την παρουσία παγιδευμένου PCH στο κolloειδές  $\text{SiO}_2$ .



**Εικόνα 3.11** Επίδραση του CMI στο σχηματιζόμενο ίζημα  $\text{SiO}_2$  με το πολυμερές PCH σε διάφορες δόσεις κατά την διάρκεια του οκταώρου.

Για να έχουμε καλύτερη εικόνα της συνεργιστικής δράσης του PCH με το CMI παρακάτω παρουσιάζονται τα οπτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα μεγάλης διάρκειας. Παρατηρούμαι ότι το έντονο ίζημα που εμφανίζεται στα 150ppmPCH εξαλείφεται με την προσθήκη του συμπαραμποδιστή CMI. Αρχικά εμφανίζεται λευκό αιώρημα που από την 1η μέρα καθιζάνει με τη μορφή σκόνης. Με αύξηση της δόσης CMI, η σκόνη συνεχώς μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.

Επιπλέον οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), έδειξαν ότι η μορφολογία του ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου με PCH είναι αρκετά διαφοροποιημένη από τα ιζήματα του PCH με τον ανιοντικό συμπαραμποδιστή CMI.



**Τζημα PCH με  $\text{SiO}_2$**

**Τζημα 150ppmPCH με  
50ppm CMI σε διάλυμα  $\text{SiO}_2$**

**Τζημα 150ppmPCH με  
150ppm CMI σε διάλυμα  
 $\text{SiO}_2$**

Φωτογραφίες SEM της μορφολογίας των ιζημάτων  $\text{SiO}_2$ -PCH μετά τις 72h.

## 2.4 Συμπεράσματα 2ου κεφαλαίου.

Ανακεφαλαιώνοντας, τα κύρια αποτελέσματα του Κεφαλαίου αυτού παρατίθενται ως εξής:

- (1) Το PCH είναι αποτελεσματικός κατιοντικός παρεμποδιστής και η αύξηση της συγκέντρωσης του βελτιώνει αισθητά την διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$ .
- (2) Με την προσθήκη PCH έχουμε έντονο σχηματισμό ιζήματος που αυξάνεται με αύξηση της δόσης του.
- (3) Η συνέργεια με το CMI κατά μέσο όρο μείωσε τα διαλυτά πυριτικά στην δόση των 100ppm CMI, ενώ σε μεγαλύτερες δόσεις τα αύξησε κατά περίπου 8ppm.
- (4) Τέλος, η μεγάλη ποσότητα ιζήματος που εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις του PCH με την προσθήκη του συμπαραεμποδιστή εξαλείφεται και την θέση του παίρνει μια λευκή σκόνη.

---

## 3ο Κεφάλαιο

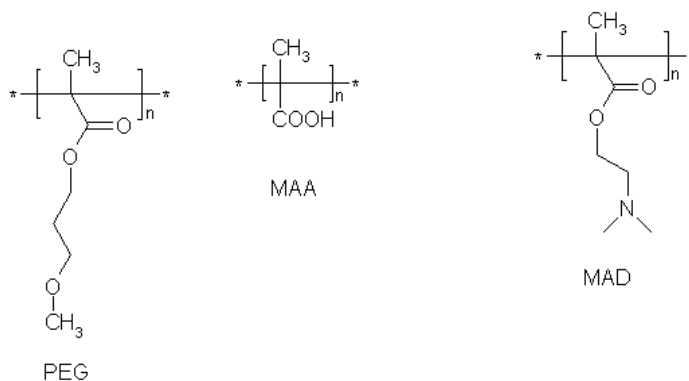
---

### Επίδραση σύνθετων, κατιοντικών-ανιοντικών πολυμερών (MAA-MAD-PEG) στο σχηματισμό άμορφου SiO<sub>2</sub>.

Από τις μέχρι τώρα μελέτες μας είναι φανερό πως η ύπαρξη θετικού φορτίου σε ένα μακρομόριο είναι απαραίτητη για αποτελεσματική παρεμποδιστική δράση στο σχηματισμό SiO<sub>2</sub>. Επίσης, από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα έχει αποδειχθεί ότι περίσσεια αυτού του θετικού φορτίου επιφέρει αντίθετα αποτελέσματα γιατί: (α) προκαλεί συμπύκνωση (condensation) των πυριτικών, αφού οι ιοντικές αλληλεπιδράσεις θετικά φορτισμένου πολυμερούς-ανιοντικών πυριτικών στο διάλυμα επικρατούν, (β) ο θετικά φορτισμένος πολυμερικός παρεμποδιστής παγιδεύεται στο τρισδιάστατο πλέγμα του SiO<sub>2</sub> που σχηματίζεται (γ) το αποτέλεσμα αυτής της παγίδευσης είναι η ανεπάρκεια ικανών ποσοτήτων του παρεμποδιστή στο διάλυμα για να συνεχίσει την παρεμπόδιση.

Στα προηγούμενα κεφάλαια αποδείξαμε ότι η παρουσία ενός ανιοντικού πολυμερούς σε συνδυασμό με τον κατιοντικό παρεμποδιστή, εξουδετερώνει (έστω και μερικά) το θετικό φορτίο, με αποτέλεσμα η παγίδευση του κατιοντικού παρεμποδιστή να μειώνεται και η παρεμπόδιση να βελτιώνεται. Η επόμενη σκέψη ήταν να εξετάσουμε την δυνατότητα σύνθεσης πολυμερών που να έχουν το θετικό και το αρνητικό φορτίο στην ίδια πολυμερική αλυσίδα. Έτσι, σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα του κ. Στέργιου Πίσα στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών στην Αθήνα, καταλήξαμε στη σύνθεση πολυμερών που περιέχουν τρεις δομικές μονάδες: (α) την ουδέτερη PEG, (β) την ανιοντική MAA και (γ) την κατιοντική MAD (βλέπε εικόνα 3.12). Τα πολυμερή αυτά είναι zwitterions και χαρακτηρίζονται σαν τρι-πολυμερή (terpolymers) όπου η πυκνότητα φορτίου τους αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος.

Συνδυάζοντας κατάλληλα τα πολυμερή MAA(-), MAD(+) και PEG(O) καταλήγουμε στον συνδυασμό πέντε τρι-πολυμερών zwitterions. Το ουδέτερο φορτίο του πολυμερούς PEG, σκοπό έχει να μειώσει την πυκνότητα φορτίου των τρι-πολυμερών.



**Εικόνα 3.12** Δομικές μονάδες του τρι-πολυμερούς (terpolymers) MAA(-)MAD(+)PEG(O).

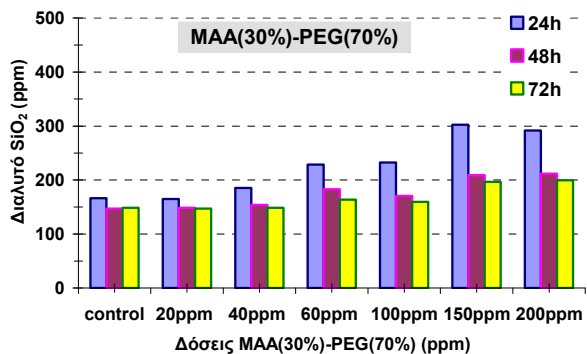
Δομικές μονάδες	Φορτίο	Τρι-πολυμερή	Συνολικό φορτίο
MAA	-	MAA(30%) PEG(70%)	αρνητικό
MAD	+	MAA(10%) MAD(20%)PEG(70%)	θετικό
PEG	ο	MAA(15%) MAD(15%)PEG(70%)	ουδέτερο
		MAA(20%) MAD(10%)PEG(70%)	αρνητικό
		MAD(30%) PEG(70%)	θετικό

### 3.1 Μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις των MAA-MAD-PEG σε διάλυμα με SiO<sub>2</sub>.

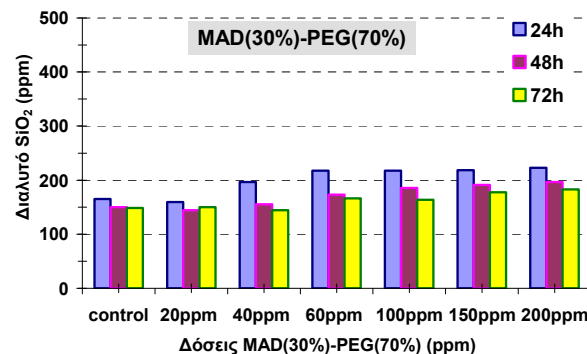
Παρακάτω παρουσιάζονται τα πειράματα μεγάλης διάρκειας των τρι-πολυμερών που έλαβαν χώρα σε pH=7.

**Πίνακας 3.1.1:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων MAA(30%)-PEG(70%) και MAD(30%)-PEG(70%).

		Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)						
MAA(30%) -PEG(70%)	Χρόνος (h)	Control	+20ppm	+40ppm	+60ppm	+100ppm	+150ppm	+200ppm
	24h	166	165	186	228	232	303	292
	48h	147	149	154	183	171	209	212
	72h	149	147	149	164	160	197	199
MAD(30%) -PEG(70%)	Χρόνος (h)	Control	+20ppm	+40ppm	+60ppm	+100ppm	+150ppm	+200ppm
	24h	165	160	197	217	217	219	223
	48h	150	144	155	173	186	191	197
	72h	149	150	144	166	164	177	183



**Διάγραμμα 49:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MAA(30%)-PEG(70%) σε μετρήσεις 24-48-72 ωρών.



**Διάγραμμα 50:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MAD(30%)-PEG(70%) σε μετρήσεις 24-48-72 ωρών.

Αρχικά μελετήθηκαν δύο αντίθετα φορτισμένα πολυμερή. Το MAA(30%)-PEG(70%) που φέρει αρνητικό φορτίο, το πρώτο 24h παρουσιάζει αξιοσημείωτα υψηλά επίπεδα διαλυτών πυριτικών που αυξάνονται, μετά την δόση των 20ppm, με αύξηση των δόσεων του (βλέπε διάγραμμα 49). Στις 48 και 72h έχουμε αισθητή μείωση του διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου που σταθεροποιείται στα 199 ppm και αφορά στην καλύτερη δόση των 200 ppm. Το θετικά φορτισμένο πολυμερές MAD(30%)-PEG(70%) εμφανίζει χαμηλότερα επίπεδα διαλυτών πυριτικών, σε 24-48-72h σε σχέση με το αρνητικά φορτισμένο πολυμερές. Η επίσης καλύτερη δόση των 200ppm σταθεροποιεί τα διαλυτά πυριτικά στα 183ppm ενώ και τα δύο πολυμερή, μετά την δόση των 20ppm εμφανίζουν παρεμποδιστική δράση. Το MAA(30%)-PEG(70%) μετά τις 48h, εμφανίζει ίζημα στην δόση των 60ppm και στα 100 και 150ppm μικρή θολότητα. Το MAD(30%)-PEG(70%) λόγω του θετικού του φορτίου παρουσιάζει ίζημα από το πρώτο κιάλας 24h, σε όλες τις δόσεις του. Συγκεκριμένα, μέχρι και την δόση των 60ppm το ίζημα συνεχώς αυξάνεται και από την δόση των 100ppm έως 200ppm έχουμε βαθμιαία μείωση του, με την πάροδο του χρόνου.

Η παρεμποδιστική δράση του MAA(30%)-PEG(70%) αποτελεί ένα «απρόσμενο» αποτέλεσμα, αφού αποτελεί εξαίρεση στον κανόνα που υποδεικνύει ότι το θετικό φορτίο στον παρεμποδιστή αποτελεί απαραίτητη συνθήκη για παρεμπόδιση του SiO<sub>2</sub>. Προφανώς, η παρουσία PEG στη δομή του πολυμερούς πρέπει να παίζει κάποιο παρεμποδιστικό ρόλο στην αντίδραση συμπύκνωσης των πυριτικών.

Τα σχετικά χαμηλά επίπεδα πυριτικών που ανιχνεύθηκαν παρουσία MAD(30%)-PEG(70%) μπορούν να εξηγηθούν από την υπόθεση ότι το πολυμερές αυτό, λόγω της υψηλής πυκνότητας θετικού φορτίου παγιδεύεται στο πλέγμα του άμορφου SiO<sub>2</sub> και έτσι δεν υπάρχουν ικανά επίπεδα παρεμποδιστή στο διάλυμα για να επιτελέσουν την παρεμπόδιση.

Στα παρακάτω πειράματα, δοκιμάστηκαν πολυμερή στα οποία το ποσοστό της ουδέτερης δομικής μονάδας (PEG) διατηρείται σταθερό (70 %), αλλά τα σχετικά ποσοστά των φορτισμένων δομικών μονάδων αλλάζουν συστηματικά. Πιο συγκεκριμένα, τα πολυμερή που εξετάστηκαν ήταν τα MAA(10%)-MAD(20%)-PEG(70%), MAA(15%)-MAD(15%)-PEG(70%) και MAA(20%)-MAD(10%)-PEG(70%), στα οποία και φαίνεται η % αναλογία των θετικών δομικών μονάδων MAD και των αρνητικών MAA.

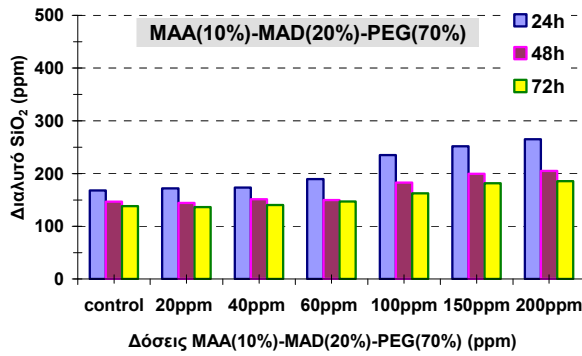
Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και στα Διαγράμματα 51-53, συμπεραίνεται ότι και τα τρία τρι-πολυμερή παρουσιάζουν παρεμποδιστική δραστηριότητα υψηλότερη του control. Το τρι-πολυμερές MAA(10%)-MAD(20%)-PEG(70%) στο οποίο υπερισχύει ελαφρώς το θετικό φορτίο εμφανίζει παρεμποδιστική δράση μετά την δόση των 40ppm, όπου με περαιτέρω αύξηση της, αυξάνεται η διαλυτότητα των πυριτικών. Στο διάγραμμα 52 όμως, το τρι-πολυμερές MAA(15%)-MAD(15%)-PEG(70%) εμφανίζει τα ίδια επίπεδα διαλυτών πυριτικών με το MAA(10%)-MAD(20%)-PEG(70%) παρόλο που έχει την ίδια αναλογία θετικού-αρνητικού φορτίου.

Στο τρι-πολυμερές MAA(20%)-MAD(10%)-PEG(70%) υπερισχύει το αρνητικό φορτίο λόγω του ανιοντικού πολυμερούς MAA. Μέχρι και την δόση των 60ppm στις πρώτες 24h έχουμε κατά 30ppm αυξημένα τα διαλυτά πυριτικά σε σχέση με το αντίστροφο του δηλαδή το MAA(20%)-MAD(10%)-PEG(70%). Μετά την δόση των 100ppm αντιστρέφεται η απόδοση του, σε σχέση με το MAA(10%)-MAD(20%)-PEG(70%). Στις 72h μόνο στην δόση των 100ppm έχουμε τα ίδια επίπεδα διαλυτών πυριτικών στα δύο αντίστροφης πολικότητας μακρομόρια. Επίσης όλα τα διαλύματα και των τρι-πολυμερών ήταν διαυγή.

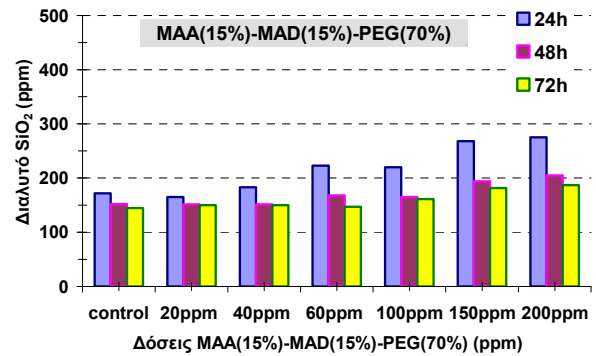
**Πίνακας 3.1.2 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων σε MAA(10%)-MAD(20%)-PEG(70%), MAA(15%)-MAD(15%)-PEG(70%) και MAA(20%)-MAD(10%)-PEG(70%) .

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)								
MAA-10% MAD-20% PEG-70%	Χρόνος (h)	Control	+20ppm	+40ppm	+60ppm	+100ppm	+150ppm	+200ppm
	24h	168	172	173	190	235	252	265
	48h	146	144	151	150	183	199	205
	72h	138	136	140	147	162	182	186
MAA-15% MAD-15% PEG-70%	Χρόνος (h)	Control	+20ppm	+40ppm	+60ppm	+100ppm	+150ppm	+200ppm
	24h	172	165	183	223	220	268	275
	48h	152	151	151	168	165	194	205
	72h	144	150	150	147	161	182	187

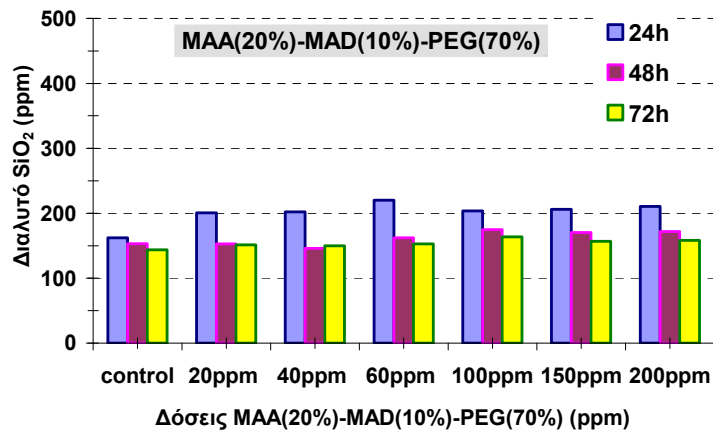
MAA-20% MAD-10% PEG-70%	Χρόνος (h)	Control	+20ppm	+40ppm	+60ppm	+100ppm	+150ppm	+200ppm
	24h	162	201	202	220	204	206	210
48h	153	153	146	162	175	171	172	
72h	144	151	150	153	164	157	158	



**Διάγραμμα 51:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MAA(10%)-MAD(20%)-PEG(70%) σε μετρήσεις 24-48-72 ωρών.



**Διάγραμμα 52:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MAA(15%)-MAD(15%)-PEG(70%) σε μετρήσεις 24-48-72 ωρών.



**Διάγραμμα 53:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MAA(20%)-MAD(10%)-PEG(70%) σε μετρήσεις 24-48-72 ωρών.



### 3.2 Μικρής διάρκειας (long-short term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις των MAA-MAD-PEG σε διάλυμα με SiO<sub>2</sub>.

Στα πειράματα μεγάλης διάρκειας διαπιστώθηκε ότι τα υψηλότερα επίπεδα διαλυτών πυριτικών εμφανίστηκαν στις υψηλές δόσεις των τρι-πολυμερών. Κατά συνέπεια επιλέχθηκαν οι δόσεις των 100ppm και 200ppm για ολόκληρη την σειρά τους, τις πρώτες 8 ώρες. Επιπλέον επειδή κατά την διάρκεια των πειραμάτων όλες οι κυψελίδες μέτρησης εμφάνισαν θολότητα (βλέπε εικόνα 15) που μαρτυρά την πιθανή αλληλεπίδραση παρεμποδιστή(MAA- MAD- PEG) με τα αντιδραστήρια της μολυβδοπυριτικής μεθόδου, κρίθηκε σκόπιμο η εφαρμογή του τεστ παρεμβολής. Σύμφωνα



**Εικόνα 3.13**

Ενδεικτική θολότητα της κυψελίδας.

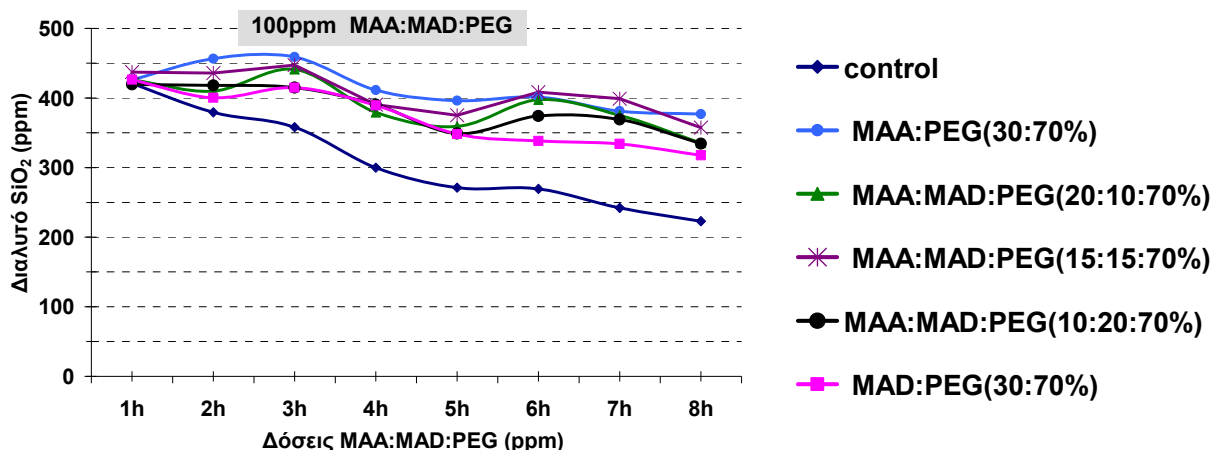
με το τεστ, σε διάλυμα με απιονισμένο νερό προστίθεται ο παρεμποδιστής και εφαρμόζεται η μέθοδος των μολυβδοπυριτικών. Σε περίπτωση που δεν εμφανίζεται θολότητα είτε στην κυψελίδα είτε στο διάλυμα σημαίνει ότι δεν παρεμβάλλεται καμιά αντίδραση μεταξύ παρεμποδιστή-αντιδραστηρίου οπότε καταφεύγουμε σε φιλτράρισμα των διαλυμάτων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, έγινε φιλτράρισμα όλων των διαλυμάτων στις κυψελίδες και κατόπιν έγιναν οι μετρήσεις που παρουσιάζονται παρακάτω.

**Πίνακας 3.2.1 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη 100ppm MAA- MAD- PEG.

Χρόνος (h)	Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)					
	Control	+100ppm MAA(30%)-PEG(70%)	+100ppm MAA(20%)-MAD(10%)-PEG(70%)	+100ppm MAA(15%)-MAD(15%)-PEG(70%)	+100ppm MAA(10%)-MAD(20%)-PEG(70%)	+100ppm MAD(30%)-PEG(70%)
1	421	426	426	437	419	426
2	380	457	410	436	418	400
3	358	459	441	447	415	415
4	300	411	380	391	391	389
5	271	396	359	375	349	348
6	270	402	397	408	374	338
7	242	381	375	399	369	334
8	223	377	336	358	334	318

Τα πειράματα στα 100ppm (βλέπε διάγραμμα 54), έδειξαν ότι όλα τα διαλύματα εμφανίζουν παρεμποδιστική δράση μετά την 1<sup>η</sup> ώρα με σχετικά μικρούς ρυθμούς πολυμερισμού σε σχέση με το control. Καλύτερος παρεμποδιστής μπορεί να θεωρηθεί ο MAA(30%)-PEG(70%) ο οποίος καθόλη την διάρκεια του 8ώρου διατηρεί τα υψηλότερα

επίπεδα διαλυτού  $\text{SiO}_2$ , σταθεροποιώντας τα στα 377ppm. Την μικρότερη παρεμποδιστική δράση έχει ο MAD(30%)-PEG(70%) (φέρει την υψηλότερη πυκνότητα θετικού φορτίου) εμφανίζοντας μετά την 4ή ώρα την χαμηλότερη διαλυτότητα η οποία σταδιακά μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και παράλληλα αυξάνεται το ίζημα που εμφανίζεται.



**Διάγραμμα 54:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας  $\text{SiO}_2$  παρουσία 100ppm MAA-MAD-PEG τις πρώτες 8 ώρες.

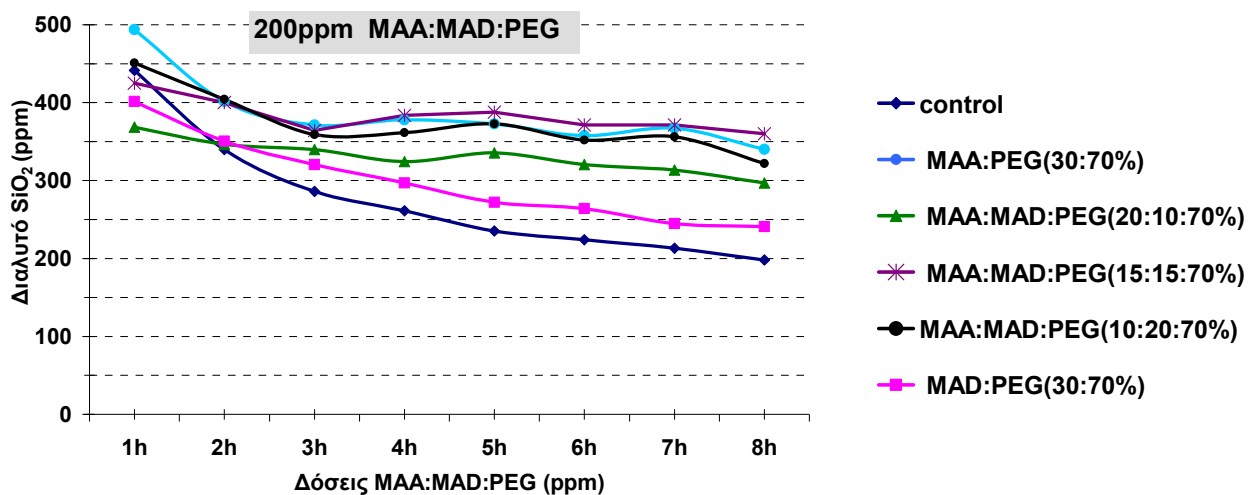
Πολύ θετικά αποτελέσματα παρουσίασε και το τρι-πολυμερές MAA(15%)-MAD(15%)-PEG(70%) που ενώ φέρει ισοδύναμη φόρτιση(εξισορρόπηση φορτίου) κατάφερε να σταθεροποιήσει στα 358ppm τα διαλυτά πυριτικά μετά την 7<sup>η</sup> ώρα. Τέλος όλα τα διαλύματα των παρεμποδιστών παρέμειναν διαυγή πλην του MAD(30%)-PEG(70%).

**Πίνακας 3.2.2 :** Διαλυτό  $\text{SiO}_2$  μετά την προσθήκη 200ppm MAA- MAD -PEG.

Χρόνος (h)	Διαλυτό $\text{SiO}_2$ (ppm)					
	Control	+100ppm MAA(30%)-PEG(70%)	+100ppm MAA(20%)-MAD(10%)-PEG(70%)	+100ppm MAA(15%)-MAD(15%)-PEG(70%)	+100ppm MAA(10%)-MAD(20%)-PEG(70%)	+100ppm MAD(30%)-PEG(70%)
1	441	494	369	425	451	402
2	340	402	347	400	404	351
3	286	371	340	364	359	320
4	261	378	325	384	362	297
5	235	373	336	388	373	272
6	224	358	320	371	352	264
7	213	367	314	371	356	245
8	441	494	369	425	451	402

Η προσθήκη δόσης 200ppm παρεμποδιστή (βλέπε διάγραμμα 55), αύξησε ακόμα περισσότερο τους ρυθμούς πολυμερισμού του διαλύματος MAD(30%)-PEG(70%). Επίσης η μελέτη διπλάσιας ποσότητας των συγκεκριμένων παρεμποδιστών κατάφερε σε γενικές γραμμές να μειώσει την διαλυτότητα  $\text{SiO}_2$ . Αναλυτικότερα υπήρξε κατά μέσο όρο μείωση

κατά 28ppm των διαλυτών πυριτικών παρουσία MAA(30%)-PEG(70%), κατά 60ppm παρουσία MAA(20%)-MAD(10%)-PEG(70%), κατά 23ppm παρουσία MAA(15%)-MAD(15%)-PEG(70%), κατά 11ppm παρουσία MAA(10%)-MAD(20%)-PEG(70%) και κατά 72ppm παρουσία MAD(30%)-PEG(70%). Ενώ και εδώ μόνο το διάλυμα παρουσία MAD(30%)-PEG(70%) εμφάνισε θολότητα που αυξήθηκε με την πάροδο του χρόνου.

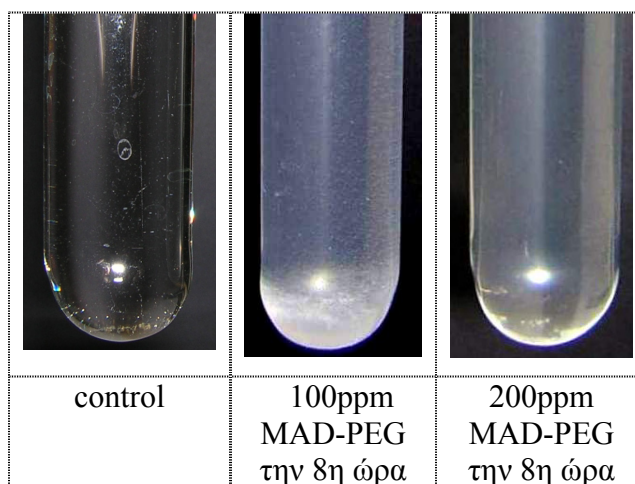


Διάγραμμα 55: Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία 200ppm MAA-MAD-PEG τις πρώτες 8 ώρες.

### 3.3 Οπτικές παρατηρήσεις των ιζημάτων SiO<sub>2</sub>-MAA-MAD-PEG .

Βάση των οπτικών παρατηρήσεων που έγιναν στα διαλύματα των zwitterions παρεμποδιστών MAA-MAD-PEG, διαπιστώθηκε θόλωμα και λευκό ίζημα στο διάλυμα τόσο του αρνητικά φορτισμένου πολυμερούς MAA(30%)-PEG(70%) όσο και του θετικά φορτισμένου παρεμποδιστή MAD(30%)-PEG(70%) (βλέπε εικόνα 3.14). Συγκεκριμένα σε όλες της δόσεις του MAD(30%)-PEG(70%) έχουμε την εμφάνιση ιζήματος ενώ ο παρεμποδιστής MAA(30%)-PEG(70%), εμφανίζει μόνο στην δόση των 60ppm. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, μετά την δόση των 100ppm είχαμε μείωση τόσο της θολότητας όσο και του ιζήματος που υπήρχε στα διαλύματα. Ενδεικτικά βλέπουμε το οπτικό αποτέλεσμα μετά από την ολοκλήρωση οκτάωρου πειράματος στις δόσεις 100ppm και 200ppm του θετικά φορτισμένου παρεμποδιστή.

Η αύξηση της δόσης στο διπλάσιο, κατάφερε να περιορίσει δραστικά το ίζημα και να μειώσει την θολότητα.



**Εικόνα 3.14**

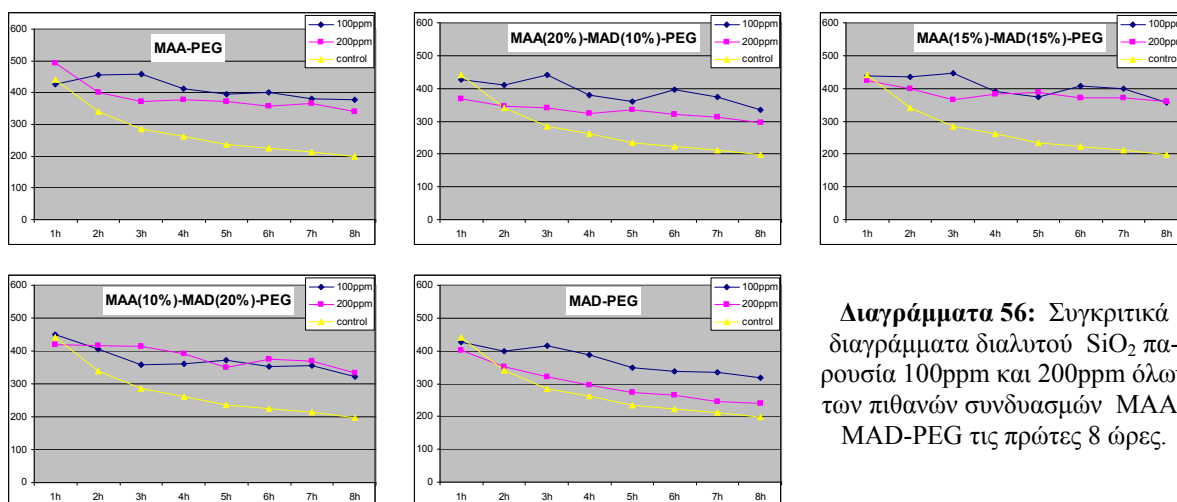
### 3.4 Συμπεράσματα 3<sup>ου</sup> Κεφαλαίου.

Ανακεφαλαιώνοντας, διαπιστώθηκαν τα εξής:

- (1) Όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί των πολυμερών zwitterions, δημιούργησαν πολυμερή με αξιοσημείωτη παρεμποδιστική δράση. Αυξάνοντας τις δόσεις τους, αυξάνεται το διαλυτό  $\text{SiO}_2$  σε όλα τα πολυμερή. Επιπλέον, μετά την δόση των 100ppm έχουμε ραγδαία αύξηση των διαλυτών πυριτικών στα MAD(30%)-PEG(70%), MAA(10%)-MAD(20%)-PEG(70%) και MAA(15%)-MAD(15%)-PEG(70%).
- (2) Μόνο τα MAA(30%)-PEG(70%) και MAD(30%)-PEG(70%) εμφάνισαν ίζημα. Συγκεκριμένα σε όλες τις δόσεις του MAD(30%)-PEG(70%) έχουμε την εμφάνιση ιζήματος και αυξανόμενου των δόσεων αυξάνεται και το ίζημα. Στον παρεμποδιστή MAA(30%)-PEG(70%), ίζημα εμφανίζεται μόνο στην δόση των 60ppm όπου η διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  είναι αρκετά υψηλή και στις δόσεις 100 ppm και 150ppm μικρή θολότητα.
- (3) Είναι εμφανές από τα διαγράμματα 59, ότι στα 100ppm έχουμε υψηλότερα επίπεδα πυριτικών σε σχέση με την δόση των 200ppm. Επίσης στα 100ppm όλα τα πολυμερή

εμφανίζουν τις ίδιες διακυμάνσεις και συγκεκριμένα μεταξύ (1<sup>ης</sup> έως 3<sup>ης</sup> ώρας) έχουμε αύξηση διαλυτών πυριτικών, (3<sup>ης</sup> έως 5<sup>ης</sup> ώρας) έχουμε μείωση διαλυτών πυριτικών, (5<sup>ης</sup> και 6<sup>ης</sup> ώρας) έχουμε αύξηση διαλυτών πυριτικών εκτός από το θετικό πολυμερές MAD-PEG, (6<sup>ης</sup> έως 7<sup>ης</sup> ώρας) έχουμε μείωση διαλυτών πυριτικών και (7<sup>ης</sup> και 8<sup>ης</sup> ώρας) έχουμε μείωση διαλυτών πυριτικών.

- (4) Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν τα δύο αντίθετα φορτισμένα πολυμερή. Το ανιοντικό πολυμερές MAA-PEG στην διάρκεια του οκταώρου, εμφανίζει αντίστροφη δράση στις συγκεντρώσεις των 100ppm και 200ppm. Το κατιοντικό zwitterion MAD-PEG έχει τα χαμηλότερα επίπεδα πυριτικών και στις δύο δόσεις από όλα τα πολυμερή.



**Διαγράμματα 56:** Συγκριτικά διαγράμματα διαλυτού SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm και 200ppm όλων των πιθανών συνδυασμών MAA-MAD-PEG τις πρώτες 8 ώρες.

Συγκεντρωτικά, φαίνεται η επίδραση των πολυμερών zwitterions, στην διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub>.

100ppm				
(-)	(O)	(-)+	(+)-	(+)
MAA-PEG	MAA(15%)MAD(15%) PEG	MAA(20%)MAD(10%)PEG	MAA(10%)MAD(20%) PEG	MAD-PEG
ίζημα	διαυγές	διαυγές	διαυγές	ίζημα

**Διαλυτότητα SiO<sub>2</sub>**

## 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο

Η ύπαρξη ιόντων μαγνησίου σε νερά αλκαλικού pH (> 8,5) και παρουσία υψηλών επιπέδων πυριτικών, οδηγεί συχνά στη δημιουργία ιζημάτων και επικαθήσεων πυριτικού μαγνησίου [63]. Επίσης, υπάρχουν άρθρα στη βιβλιογραφία που συνηγορούν στον καταλυτικό ρόλο των ιόντων Ca<sup>2+</sup> και Mg<sup>2+</sup> στον πολυμερισμό των πυριτικών [34].

Το πυριτικό μαγνήσιο σχηματίζεται βάση της παρακάτω αντίδρασης, σχηματίζει δυσδιάλυτα ιζήματα σε βιομηχανικά ύδατα. Ο σχηματισμός του πυριτικού μαγνησίου, εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Σε υψηλά pH ευνοείται η καταβύθιση του πυριτικού μαγνησίου, ενώ σε μεσαία 5<pH<6,5 δεν ευνοείται. Επίσης, το πυριτικό μαγνήσιο έχει αντίστροφη διαλυτότητα σε σχέση με το SiO<sub>2</sub>, δηλαδή είναι πιο δυσδιάλυτο σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σκοπός των πειραμάτων αυτού του κεφαλαίου είναι να αποσαφηνιστεί η καταλυτική δράση του Mg<sup>2+</sup> στον πολυμερισμό των πυριτικών προς δημιουργία κολλοειδούς SiO<sub>2</sub>. Επιπλέον δοκιμάστηκε η δέσμευση του Mg<sup>2+</sup> με η προσθήκη EDTA όπου και επιτεύχθει ο περιορισμός της καταλυτικής του δράσης.

### 4.1 Καταλυτική δράση του MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O στον πολυμερισμό των πυριτικών σε pH=7 και δέσμευση του με EDTA.

#### 4.1.1 Πολυμερισμός πυριτικών παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=7.

Αρχικά δοκιμάστηκαν δόσεις 20-40-60-80-100 ppm MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε μεγάλης διάρκειας φασματοφωτομετρικές μετρήσεις και σε pH 7- 8- 8,5-9 και 9,5. Οι μετρήσεις του πρώτου 24ώρου σε pH=7 διακόπηκαν, αφού όπως φαίνεται και στον πίνακα 1 δεν παρουσιάστηκε καταλυτική δράση του Mg<sup>2+</sup> (το control έχει τα ίδια περίπου διαλυτά πυριτικά σε σύγκριση με τα διαλύματα που περιέχουν δόσεις MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O). Άρα σε ουδέτερο pH= 7 τα ιόντα Mg<sup>2+</sup> δεν επηρεάζουν τον πολυμερισμό των πυριτικών, όπως αναμέναμε άλλω-

στε.

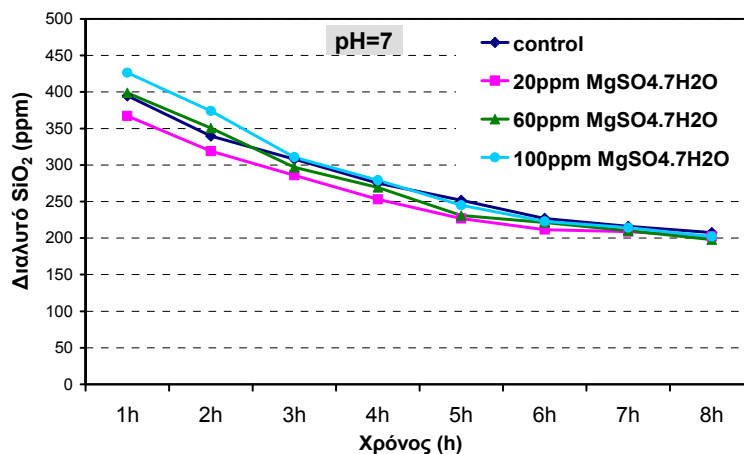
**Πίνακας 4.1.1:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=7 για μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)						
Χρόνος (h)	Control	Control+20ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control+40ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control +60ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control +80ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control +100ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
24h	169	164	161	162	164	165

Η παραπάνω διαπίστωση, μας οδήγησε στην μέτρηση του διαλυτού SiO<sub>2</sub> κάθε μία ώρα για τις πρώτες 8 ώρες σε δόσεις 20, 60 και 100 ppm Mg<sup>2+</sup>, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο είναι ισχυρός ο ρυθμός πολυμερισμού του SiO<sub>2</sub> παρουσία Mg<sup>2+</sup> στο πρώτο δωρο.

**Πίνακας 4.1.2:** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=7 τις πρώτες 8 ώρες.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)				
Χρόνος (h)	Control	Control+20ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control+60ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control +100ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
1	395	367	399	426
2	340	319	351	374
3	308	286	297	311
4	275	253	270	279
5	252	227	231	245
6	227	212	221	223
7	216	209	210	215
8	208	202	198	202

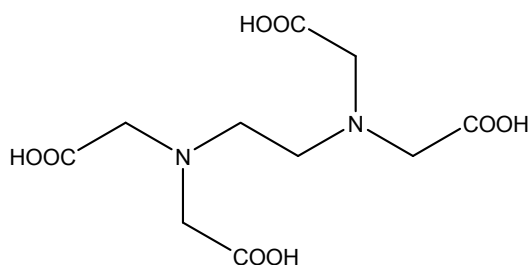


**Διάγραμμα 57:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O τις πρώτες 8 ώρες σε pH=7.

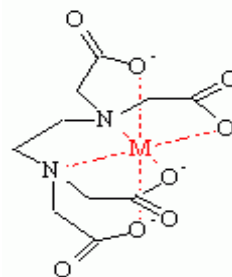
Είναι φανερό από το συνολικό διάγραμμα 57, ότι με την πάροδο του χρόνου έχουμε μείωση της διαλυτότητας των διαλυτών πυριτικών παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, αλλά στα ίδια επίπεδα με το control. Επομένως, οι δόσεις 20, 60 και 100 ppm MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O δεν επιταχύνουν τον πολυμερισμό των πυριτικών σε pH=7.

#### 4.1.2 Επίδραση προσθήκης EDTA σε διαλύματα πυριτικών, παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=7.

Για να περιορίσουμε την καταλυτική επίδραση του μαγνησίου σε διαλύματα διαλυτού SiO<sub>2</sub> και να “παρεμποδίσουμε” την ανάπτυξη κολλοειδών σωματιδίων SiO<sub>2</sub>, προσθέσαμε την γνωστή χηλική ένωση EDTA. Το EDTA έχει την ιδιότητα να δεσμεύει ισχυρά τα μέταλλα μέσω τεσσάρων καρβοξυλομάδων και δύο αμινομάδων. (εικόνα 3.15) και να δημιουργεί ισχυρά σύμπλοκα Mg-EDTA (εικόνα 3.16) [64]. Η προσθήκη του λοιπόν, στα διαλύματα Mg<sup>2+</sup>-SiO<sub>2</sub>, έχει σαν σκοπό την δέσμευση του Mg και κατά συνέπεια τον περιορισμό της καταλυτικής δράσης του, αυξάνοντας το διαλυτό SiO<sub>2</sub>.



Εικόνα 3.15 Σχηματική δομή του EDTA



Εικόνα 3.16 Σχηματισμός συμπλόκου Μετάλλου-EDTA.

Πριν διεξαχθούν τα πειράματα με το EDTA πιστοποιήσαμε ότι το EDTA δεν επηρεάζει τον πολυμερισμό των πυριτικών στις δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα. Από το διάγραμμα 58 φαίνεται, όπως αναμενόταν άλλωστε, ότι το EDTA πράγματι δεν έχει καμιά μετρήσιμη επίδραση στο σχηματισμό SiO<sub>2</sub>.

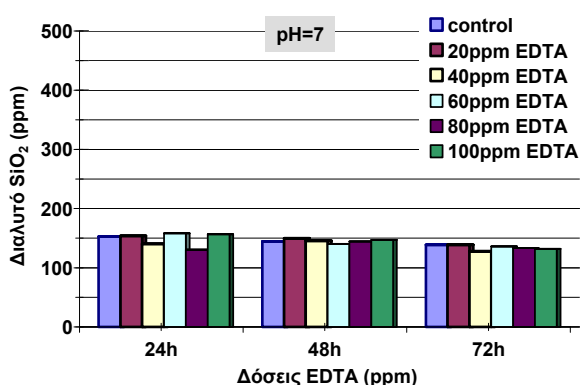
**Πίνακας 4.1.3 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> παρουσία EDTA σε pH=7, σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

Χρόνος (h)	Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)					
	Control	Control +20ppm EDTA	Control +40ppm EDTA	Control +60ppm EDTA	Control +80ppm EDTA	Control +100ppm EDTA
24h	153	154	140	158	131	157
48h	144	150	146	140	144	147
72h	139	139	128	136	133	132

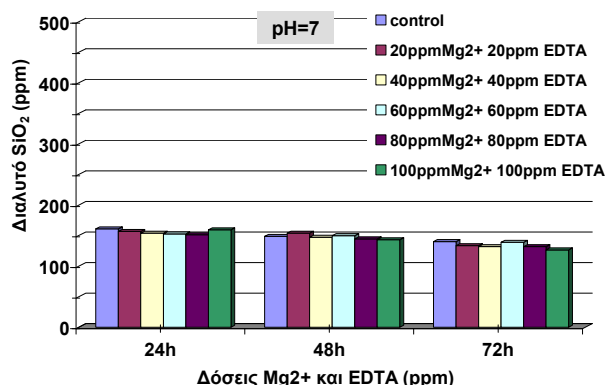


**Πίνακας 4.1.4 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την συνέργεια ισόποσων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O με EDTA σε pH=7 για μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις 24-48 και 72 ώρες.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία ισόποσων δόσεων MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O με EDTA.						
Χρόνος (h)	Control	Control +20ppm EDTA	Control +40ppm EDTA	Control +60ppm EDTA	Control +80ppm EDTA	Control +100ppm EDTA
24h	161	157	154	153	151	160
48h	149	154	147	150	144	143
72h	140	133	132	139	132	127



**Διάγραμμα 58:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία EDTA σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.



**Διάγραμμα 59:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε συνέργεια με EDTA σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες σε pH=7.

Ο συνδυασμός Mg με EDTA (βλ. Πίνακα 4.1.4 και Διάγραμμα 59) διατήρησε τα διαλυτά πυριτικά στα ίδια επίπεδα σε σχέση με το control μέχρι το τέλος του πειράματος. Όλα τα διαλύματα τόσο του EDTA όσο και της συνέργειας του με το μαγνήσιο είναι διαυγή.

## 4.2 Καταλυτική δράση του MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O στον πολυμερισμό των πυριτικών σε pH=8 και δέσμευση με EDTA.

### 4.2.1 Πολυμερισμός πυριτικών παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=8.

Στην συνέχεια δοκιμάστηκαν δόσεις (dosages) 20-40-60-80-100 ppm MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις και σε pH=8. Διαπιστώνουμε ότι η προσθήκη του μαγνησίου στο διάλυμα πυριτικών 500 ppm, δεν έχει κατα-

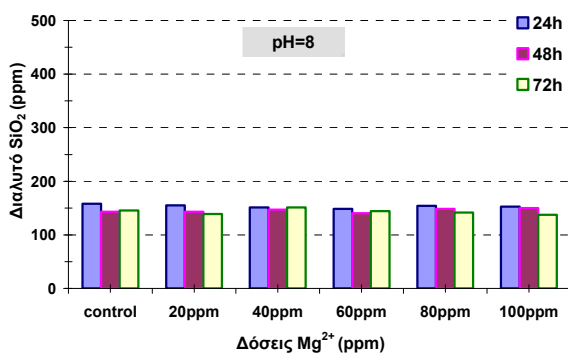
λυτική επίδραση στον πολυμερισμό των πυριτικών. Καμία δόση δεν παρουσιάζει καταλυτική δράση και όλα τα διαλύματα ήταν διαυγή.

**Πίνακας 4.2.1 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=8 σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες.

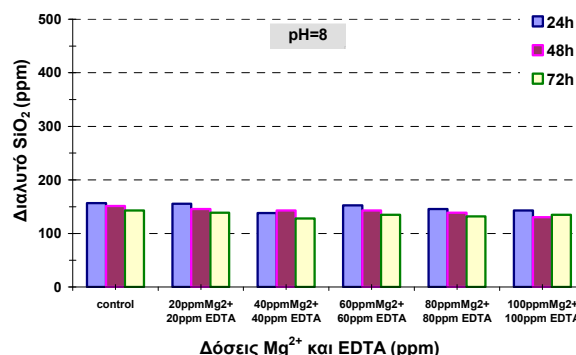
Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)						
Χρόνος (h)	Control	Control+20ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control+40ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control +60ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control +80ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control +100ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
24h	158	155	151	149	154	153
48h	143	143	147	140	149	150
72h	146	139	151	144	142	138

**Πίνακας 4.2.2 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την συνέργεια ισόποσων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O με EDTA σε pH=8 σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία ισόποσων δόσεων MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O με EDTA.						
Χρόνος (h)	Control	Control +20ppm EDTA	Control +40ppm EDTA	Control +60ppm EDTA	Control +80ppm EDTA	Control +100ppm EDTA
24h	157	155	122	153	146	143
48h	151	146	143	143	139	131
72h	143	139	128	135	132	135



**Διάγραμμα 60:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O τις πρώτες 8 ώρες, σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες για pH=8.



**Διάγραμμα 61:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες για pH=8.

Με την προσθήκη ισόποσων δόσεων EDTA και MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε διάλυμα SiO<sub>2</sub> δεν παρατηρείται καμία περαιτέρω επίδραση στον πολυμερισμό των πυριτικών. Τα διαγράμματα 60 και 61 είναι σχεδόν ταυτόσημα με παρόμοια επίπεδα πυριτικών σε όλες τις δόσεις Mg και EDTA. Η δέσμευση των ιόντων μαγνησίου από το EDTA δεν επηρεάζει την διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub> σε pH=8, ενώ όλα τα διαλύματα και με την παρουσία EDTA παρέμειναν διαυγή.

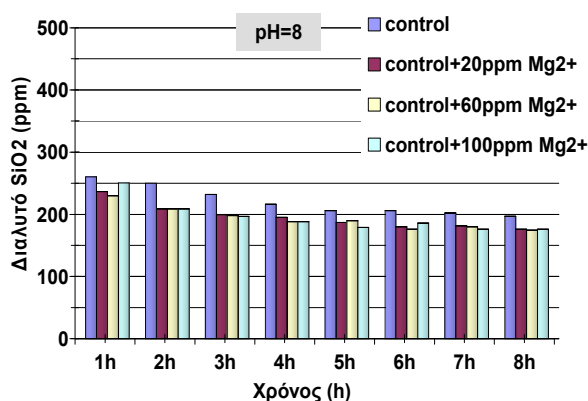
Τα αρνητικά αποτελέσματα των long-term πειραμάτων οδήγησαν στην μελέτη αντιπροσωπευτικών δόσεων 20-40-60ppm σε short-term μετρήσεις, για να κατανοηθεί ο τρόπος δράσης του Mg<sup>2+</sup> σε συνδυασμό με EDTA σε διαλύματα διαλυτών πυριτικών.

**Πίνακας 4.2.3 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=8.

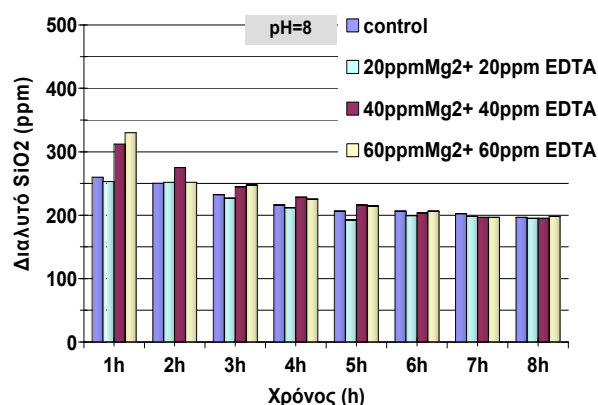
Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)				
Χρόνος (h)	Control	Control+20ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control+60ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control +100ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
1	260	237	230	250
2	250	209	209	209
3	232	199	198	197
4	216	195	188	188
5	206	187	190	179
6	206	180	176	186
7	202	182	180	176
8	197	176	175	176

**Πίνακας 4.2.4 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την συνέργεια ισόποσων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O με EDTA σε pH=8.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία ισόποσων δόσεων MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O με EDTA.				
Χρόνος (h)	Control	Control+20ppm EDTA	Control+40ppm EDTA	Control+60ppm EDTA
1	260	253	312	330
2	250	252	275	252
3	232	227	245	248
4	216	212	228	226
5	206	193	216	215
6	206	199	204	206
7	202	198	197	197
8	197	195	195	198



**Διάγραμμα 62 :** Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O για pH=8 τις πρώτες 8 ώρες.



**Διάγραμμα 63:** Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε συνέργεια με EDTA τις πρώτες 8 ώρες σε pH=8.

Η παραπάνω διαπίστωση, μας οδήγησε στην μέτρηση του διαλυτού SiO<sub>2</sub> κάθε μια ώρα για τις πρώτες 8 ώρες. Οι ρυθμοί πολυμερισμού σε όλες τις δόσεις του μαγνησίου, είναι σχεδόν ίδιοι σε σχέση με το control κυρίως μετά την 2η ώρα. Τα επίπεδα των διαλυτών πυριτικών σε όλες τις δόσεις κυμάνθηκαν λίγο χαμηλότερα από το control (βλέπε διάγραμμα 62). Η προσθήκη ισόποσων δόσεων EDTA (βλέπε διάγραμμα 63) κατάφερε να ανεβάσει κατά 20ppm σε όλες τις δόσεις του, τα διαλυτά πυριτικά σε σχέση με την παρουσία μόνο μαγνησίου, κατά την διάρκεια του οκταώρου. Η συνέργεια στις δόσεις 40 και 60ppm τις 5 πρώτες ώρες εμφάνισε παρεμποδιστική δράση και υψηλούς ρυθμούς πολυμερισμού. Μόνο η δόση των 60ppm EDTA, κατάφερε μετά το πέρας του πειράματος να διατηρήσει τα διαλυτά πυριτικά σε υψηλότερα επίπεδα έναντι του control. Όλα τα διαλύματα πριν και μετά την προσθήκη EDTA ήταν διαυγή.

### 4.3 Καταλυτική δράση του MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O στον πολυμερισμό των πυριτικών σε pH=9 και δέσμευση με EDTA.

#### 4.3.1 Πολυμερισμός πυριτικών παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=9.

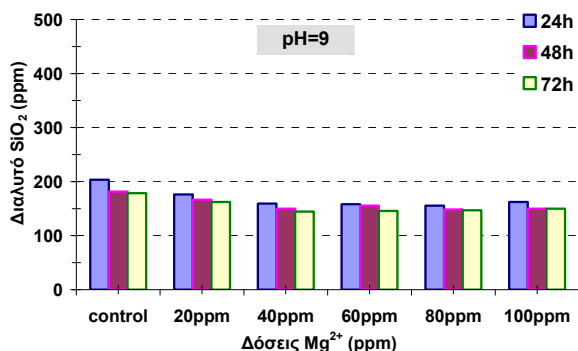
Κατά τον ίδιο τρόπο δοκιμάστηκαν δόσεις (dosages) 20-40-60-80-100 ppm MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε μεγάλης διάρκειας (long term) φασματοφωτομετρικές μετρήσεις και σε pH=9. Στα διαγράμματα 64, 65 φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

**Πίνακας 4.3.1 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=9 σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες.

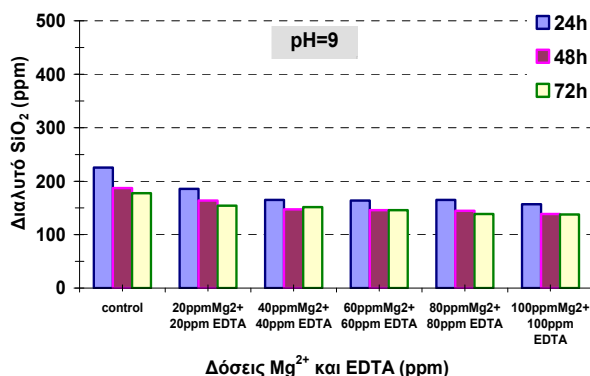
Χρόνος (h)	Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)					
	Control	+20ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	+40ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	+60ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	+80ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	+100ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
24h	204	176	160	158	155	162
48h	182	166	150	155	149	150
72h	179	162	144	146	154	150

**Πίνακας 4.3.2 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την συνέργεια ισόποσων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O με EDTA σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες για pH=9.

Χρόνος (h)	Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία ισόποσων δόσεων MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O με EDTA.					
	Control	Control +20ppm EDTA	Control +40ppm EDTA	Control +60ppm EDTA	Control +80ppm EDTA	Control +100ppm EDTA
24h	226	186	165	164	165	157
48h	187	164	147	146	144	139
72h	177	154	151	146	139	138



**Διάγραμμα 64:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες για pH=9.



**Διάγραμμα 65:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε συνέργεια με EDTA σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες για pH=9.

Η προσθήκη μαγνησίου δεν μείωσε δραματικά τα διαλυτά πυριτικά με την πάροδο του χρόνου. Στην δόση των 40ppm έχουμε την μικρότερη μείωση και τα επίπεδα των πυριτικών με αύξηση των δόσεων μειώθηκαν περισσότερο, διότι σχηματίστηκε ίζημα πυριτικού μαγνησίου. Η προσθήκη EDTA δεν άλλαξε την αρνητική επίδραση του μαγνησίου και κατάφερε μετά τις 48h να μειώσει ελαφρά την διαλυτότητα των πυριτικών, σε σχέση με τα επίπεδα που είχε πριν την προσθήκη του. Με την αύξηση των δόσεων EDTA έχουμε μείωση των διαλυτών πυριτικών. Επίσης η προσθήκη 80 και 100ppm EDTA στο διάλυμα Mg-SiO<sub>2</sub> σε pH=9, επέφερε ελαφριά θολότητα που με το πέρας των 72h μειώθηκε, σχηματίζοντας κolloειδές ίζημα. Με την αύξηση της δόσης είχαμε και αύξηση του ιζήματος.

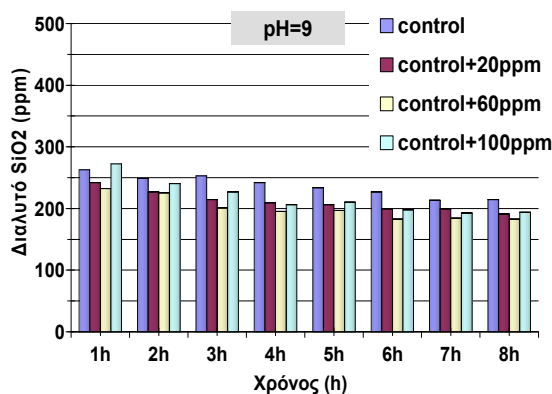
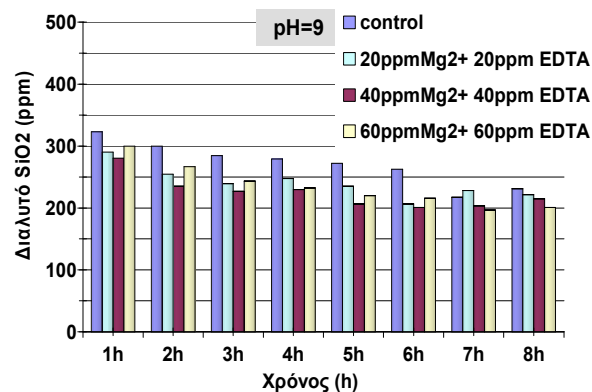
**Πίνακας 4.3.3 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=9.

Χρόνος (h)	Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)			
	Control	Control+20ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control+60ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control +100ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
1	263	242	232	272
2	249	227	226	241
3	253	215	201	227
4	242	209	195	206
5	234	206	197	210
6	227	199	183	198
7	213	199	184	193
8	215	191	183	194

**Πίνακας 4.3.4 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την συνέργεια ισόποσων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O με EDTA σε pH=9.

Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία ισόποσων δόσεων MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O με EDTA.				
Χρόνος (h)	Control	Control+20ppm EDTA	Control+40ppm EDTA	Control+60ppm EDTA
1	323	290	281	300
2	300	254	235	267
3	285	239	227	243
4	279	248	230	232
5	272	235	206	220
6	263	206	201	216
7	217	228	204	197
8	231	221	215	201

Κατά την διάρκεια του οκταώρου παρουσία μόνο μαγνησίου (βλέπε διάγραμμα 66) επιβεβαιώνεται η αρνητική επίδραση σε όλες τις δόσεις του στα πρώτα στάδια του πολυμερισμού των πυριτικών. Με την προσθήκη όμως EDTA έχουμε εμφανή αύξηση των επιπέδων των διαλυτών πυριτικών (βλέπε διάγραμμα 67). Η προσθήκη ή μη EDTA όμως δεν πρόβαλε καμία παρεμποδιστική δράση αφού το control παρείχε τα υψηλότερα επίπεδα πυριτικών. Εντούτοις, η ισόποση δόση των 20ppm Mg-EDTA παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση έναντι των υπολοίπων δόσεων. Όλα τα διαλύματα, με και χωρίς την προσθήκη μαγνησίου παρέμειναν διαυγή.

**Διάγραμμα 66:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O τις πρώτες 8 ώρες σε pH=9.**Διάγραμμα 67:** Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε συνέργεια με EDTA τις πρώτες 8 ώρες σε pH=9.

#### 4.4 Καταλυτική δράση του MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O στον πολυμερισμό των πυριτικών σε pH=9,5 και δέσμευση με EDTA.

##### 4.4.1 Πολυμερισμός πυριτικών παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=9,5.

Μέχρι στιγμής είδαμε ότι σε pH: 7-9, η προσθήκη μαγνησίου δεν μειώνει δραστικά τα επίπεδα των διαλυτών πυριτικών. Αυτό είναι σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία υποδεικνύουν ότι η επίδραση του μαγνησίου είναι μη σημαντική σε pH<9 [34]. Δεδομένου ότι, σε υψηλότερα pH έχουμε υψηλή διαλυτότητα πυριτικών, μελετήθηκε η δράση του μαγνησίου σε διάλυμα SiO<sub>2</sub> σε pH=9,5.

**Πίνακας 4.4.1 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=9,5 για μετρήσεις 24-48-72 ώρες.

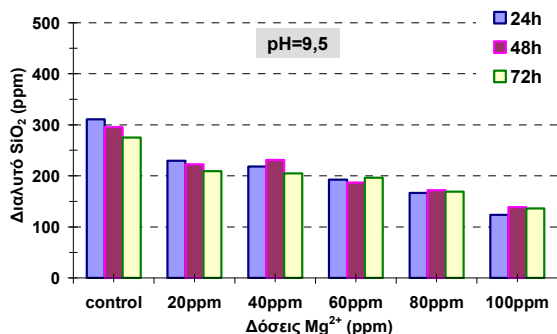
Χρόνος (h)	Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)					
	Control	+20ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	+40ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	+60ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	+80ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	+100ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
24h	311	230	219	193	166	124
48h	296	223	231	187	172	139
72h	275	209	205	197	169	136

**Πίνακας 4.4.2 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την συνέργεια ισόποσων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O με EDTA σε pH=9,5 για μετρήσεις 24-48-72 ώρες.

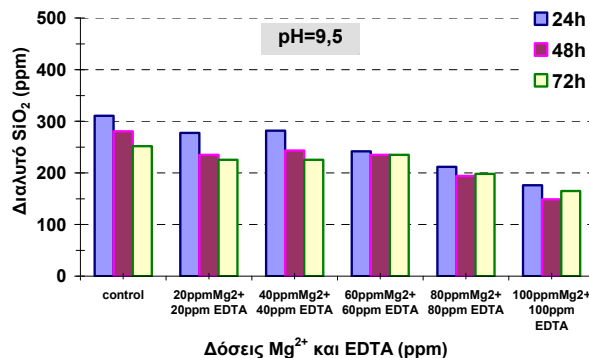
Χρόνος (h)	Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία ισόποσων δόσεων MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O με EDTA.					
	Control	Control +20ppm EDTA	Control +40ppm EDTA	Control +60ppm EDTA	Control +80ppm EDTA	Control +100ppm EDTA
24h	311	278	282	242	212	176
48h	281	235	243	235	194	149
72h	252	226	226	235	198	165

Βάση του διαγράμματος 68, φαίνεται ότι με την προσθήκη μόλις 20ppm MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O έχουμε απότομη πτώση των διαλυτών πυριτικών. Στις δόσεις 20 και 40ppm τα επίπεδα των πυριτικών κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και σταθεροποιούνται στα 205ppm. Με την αύξηση των δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O έχουμε ακόμα πιο απότομη πτώση του διαλυτού SiO<sub>2</sub>. Με την προσθήκη EDTA (βλέπε διάγραμμα 69) έχουμε τις ίδιες διακυμάνσεις πυριτικών, ενώ έχουμε και αύξηση τουλάχιστον κατά 25ppm διαλυτού SiO<sub>2</sub> σε όλες τις δόσεις του. Οπτικές παρατηρήσεις στα διαλύματα Mg- SiO<sub>2</sub> έδειξαν μετά τις 48h, ότι η δόση των 60ppm εμφάνισε αμυδρή θολότητα ενώ στην δόση των 80ppm εμφανίστηκε ίζημα που αυξήθηκε στην δόση των 100ppm. Η προσθήκη EDTA σε ισόποσες δόσεις,

κατάφερε να εξαλείψει την θολότητα των 60ppm μαγνησίου και το ίζημα των 80ppm ενώ μείωσε αισθητά το ίζημα στα 100ppm.



**Διάγραμμα 68:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε μετρήσεις 24-48-72 ώρες για pH=9,5.



**Διαγράμματα 69:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία ισόποσων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε συνέργεια με EDTA σε pH=9,5 για μετρήσεις 24-48-72 ωρών.

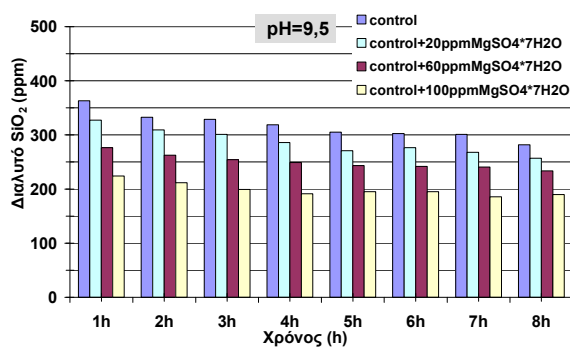
**Πίνακας 4.4.3 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH= 9,5 τις πρώτες 8 ώρες.

Χρόνος (h)	Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm)			
	Control	Control+20ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control+60ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Control +100ppm MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
1	363	327	276	224
2	333	309	263	212
3	329	301	254	199
4	319	286	249	191
5	305	271	243	195
6	303	276	242	195
7	301	268	241	186
8	282	257	234	190

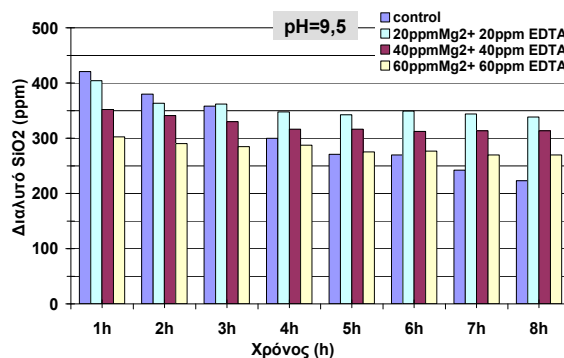
**Πίνακας 4.4.4 :** Διαλυτό SiO<sub>2</sub> μετά την συνέργεια ισόποσων δόσεων MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O με EDTA σε pH=9,5 τις πρώτες 8 ώρες.

Χρόνος (h)	Διαλυτό SiO <sub>2</sub> (ppm) παρουσία ισόποσων δόσεων MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O με EDTA			
	Control	Control+20ppm EDTA	Control+40ppm EDTA	Control+60ppm EDTA
1	421	404	352	303
2	380	363	341	290
3	358	362	330	285
4	300	348	316	287
5	271	342	316	275
6	270	349	312	276
7	242	344	314	270
8	223	338	314	270





**Διαγράμματα 70:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O τις πρώτες 8 ώρες σε pH=9,5.



**Διαγράμματα 71:** Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> παρουσία MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε συνέργεια με EDTA τις πρώτες 8 ώρες σε pH=9,5.

Σε μικρής διάρκειας πειράματα, η παρουσία ιόντων Mg<sup>2+</sup> αυξάνει λίγο τον ρυθμό πολυμερισμού των πυριτικών (βλέπε διάγραμμα 70). Με αύξηση των δόσεων του μαγνησίου, έχουμε μείωση της διαλυτότητας του SiO<sub>2</sub> σε pH=9,5, ενώ την μικρότερη μείωση παρουσίασε η δόση των 20 ppm MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O όπου τα διαλυτά πυριτικά σταθεροποιήθηκαν στα 257ppm. Η προσθήκη του EDTA κατάφερε να αυξήσει τα διαλυτά πυριτικά τουλάχιστον κατά 100ppm σε όλες τις δόσεις και σε όλη την διάρκεια του πειράματος. Ο ρυθμός πολυμερισμού μειώθηκε παρουσία του EDTA (αργή μείωση της διαλυτότητας) ενώ όλα τα διαλύματα πριν και μετά την προσθήκη του παρέμειναν διαυγή.

## 4.5 Συμπεράσματα 4ου κεφαλαίου

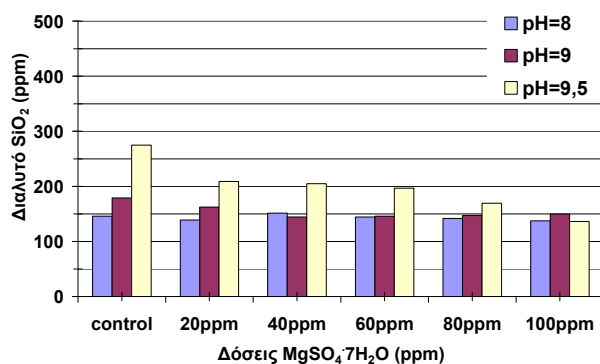
Από τα παραπάνω πειράματα μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Σε pH=7 το Mg<sup>2+</sup> δεν παρουσίασε καταλυτική δράση και δεν επιτάχυνε το ρυθμό πολυμερισμού των πυριτικών. Οι ρυθμοί πολυμερισμού τις πρώτες 8 ώρες ήταν παρόμοιοι με του control σε όλες τις δόσεις εκτός από την δόση των 20ppm Mg<sup>2+</sup>. Επίσης σε αυτό το pH δεν σχηματίζεται ίζημα πυριτικού μαγνησίου.
2. Σε pH=8 το Mg<sup>2+</sup> σε όλες τις δόσεις που δοκιμάστηκαν, παρουσίασε καταλυτική δράση (δηλαδή επιτάχυνε το ρυθμό πολυμερισμού των πυριτικών) μόνο στα πειράματα βραχείας διάρκειας. Στα πειράματα μακράς διάρκειας δεν διαφαίνεται κάποια διαφορά με τα διαλύματα control. Με αύξηση της δόσης Mg<sup>2+</sup> η καταλυτική δράση δεν διαφοροποιείται. Η προσθήκη EDTA αύξησε ελαφρά την διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub>, μόνο στα πειράματα βραχείας διάρκειας, ενώ στα πειράματα μακράς διάρκειας δεν διαφαίνεται

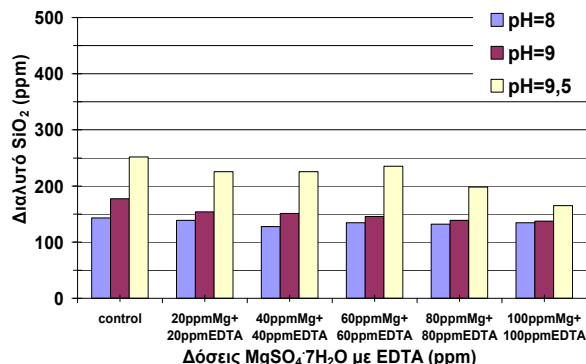
- κάποια διαφορά. Προφανώς, όλο το Mg<sup>2+</sup> δεσμεύτηκε από το εκκολαπτόμενο ίζημα πυριτικού μαγνησίου (εμφάνιση θολότητας) που εμφανίστηκε σε όλα τα διαλύματα
3. Σε pH=9 το Mg<sup>2+</sup> παρουσίασε καταλυτική δράση σε όλες τις δόσεις που δοκιμάστηκαν ενώ στα 40ppm, εμφάνισε τα χαμηλότερα επίπεδα διαλυτού SiO<sub>2</sub>. Η προσθήκη EDTA κατάφερε να αυξήσει τα επίπεδα διαλυτού SiO<sub>2</sub> (δεσμεύοντας Mg<sup>2+</sup>) αλλά όχι πάνω από το control.
  4. Σε pH=9,5 το Mg<sup>2+</sup> παρουσίασε την υψηλότερη καταλυτική δράση από όλα τα προηγούμενα, όπως αναμενόταν. Αναλυτικότερα με αύξηση των δόσεων Mg<sup>2+</sup> αυξάνεται η καταλυτική του δράση στο σχηματισμό SiO<sub>2</sub> σε υπέρκορο διάλυμα των πυριτικών, συνεπώς και η μέγιστη δόση των 100ppm εμφάνισε τον υψηλότερο ρυθμό πολυμερισμού των πυριτικών. Επιπλέον η προσθήκη EDTA κατάφερε να αντίστοιχα να αυξήσει τα επίπεδα διαλυτού SiO<sub>2</sub> σε όλες τις δόσεις του Mg<sup>2+</sup>.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται μερικά συγκριτικά διαγράμματα όπου συμπεραίνουμε ότι με αύξηση του pH μειώνονται τα επίπεδα του διαλυτού SiO<sub>2</sub> δηλαδή αυξάνεται η καταλυτική δράση του Mg<sup>2+</sup> στον πολυμερισμό των πυριτικών. Επίσης από το συγκριτικό διάγραμμα 75, παρατηρούμε σε γενικές γραμμές ότι το Mg<sup>2+</sup> παρουσιάζει την ίδια καταλυτική δράση σε pH 8 και 9 και σε όλες τις δόσεις του. Σε pH 8 και 9 η αύξηση των δόσεων δεν φαίνεται να έχει καμία επίδραση στην καταλυτική δράση του Mg<sup>2+</sup>, ενώ σε pH=9,5 η αύξηση των δόσεων Mg<sup>2+</sup> οδηγεί σε μείωση του διαλυτού SiO<sub>2</sub>. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι παρουσία μόνο Mg<sup>2+</sup>:

- (1) Σε pH<8 : δεν εμφανίζεται ίζημα σε καμιά δόση MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.
- (2) Σε pH=8 : έχουμε εμφάνιση θολότητας σε όλες τις δόσεις.
- (3) Σε 9 ≤ pH ≤ 9,5 : στις δόσεις 80 και 100ppm MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, έχουμε ίζημα.



**Διαγράμματα 72:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> σε διάφορες δόσεις MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=8-9-9,5 για μετρήσεις 24-48-72 ωρών.



**Διαγράμματα 73:** Συνολική Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> σε ισόποσες δόσεις MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O με EDTA σε pH=8-9-9,5 για μετρήσεις 24-48-72 ωρών.

Προσθήκη EDTA σε διαλύματα σε pH 8 και 9 δείχνει ότι τα διαλυτά πυριτικά παραμένουν σχεδόν στα ίδια επίπεδα με πριν, ενώ σε pH=9,5 έχουμε αύξηση τουλάχιστον κατά 20ppm σε κάθε δόση σε σχέση με τα μικρότερα pH. Επιπλέον, η παρουσία EDTA καταφέρει να περιορίσει το ίζημα πυριτικού μαγνησίου της δόσης των 100ppm μαγνησίου (βλέπε εικόνες 3.17, 3.18).



**Εικόνα 3.17 :** Εμφάνιση ιζήματος SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O σε pH=9,5



**Εικόνα 3.18 :** Εμφάνιση ιζήματος SiO<sub>2</sub> παρουσία 100ppm MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O και 100ppm EDTA σε pH=9,5

## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ανακεφαλαιώνοντας, οι σκοποί της παρούσας ερευνητικής εργασίας ήταν η αναζήτηση πολυμερικών προσθέτων που συντελούν στην διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων διαλυτού  $\text{SiO}_2$  σε υπερκορεσμένα νερά, ο έλεγχος της εναπόθεσης του άμορφου  $\text{SiO}_2$  με επιλογή κατάλληλων ανιοντικών πολυμερών και ο προσδιορισμός της καταλυτικής δράσης του μαγνησίου σε διάφορες συγκεντρώσεις και pH .

Τα πειράματα του 1<sup>ου</sup> κεφαλαίου έδειξαν ότι:

1. Τα βιοπολυμερή CATINs εμφάνισαν ικανοποιητική παρεμποδιστική δράση κατά τον πολυμερισμό των πυριτικών. Συγκεκριμένα τα CATINs που είχαν υψηλότερη πυκνότητα φορτίου (DS) εμφάνισαν και την υψηλότερη παρεμποδιστική δράση και το περισσότερο ίζημα.
2. Το ίζημα που εμφανίστηκε στην κατιοντική σειρά CATINs, είναι αποτέλεσμα της παγίδευσης του κατιοντικού πολυμερούς στο εσωτερικό της κolloειδούς διαμόρφωσης των σωματιδίων  $\text{SiO}_2$ .
3. Σε γενικές γραμμές βέλτιστη παρεμποδιστική δράση εμφάνισαν οι μεσαίες δόσεις των πολυμερών ενώ η αύξηση της πυκνότητας του φορτίου μείωσε την βέλτιστη δόση παρεμπόδισης.
4. Η αύξηση των δόσεων των παρεμποδιστών CATINs είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας και πυκνότητας του ιζήματος.
5. Καλύτεροι παρεμποδιστές είναι αυτοί που παρουσιάζουν χαμηλούς ρυθμούς πολυμερισμού πυριτικών κατά την διάρκεια του οκταώρου, διατηρώντας υψηλά επίπεδα διαλυτών πυριτικών.
6. Η συνεργιστική δράση όλων των ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών που χρησιμοποιήθηκαν, κατάφερε να αυξήσει τα επίπεδα του διαλυτού  $\text{SiO}_2$  και να περιορίσει ή ακόμα και να εξαλείψει το ίζημα..
7. Αποδοτικότεροι συμπαραεμποδιστές ως προς την διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  αποδείχθηκαν για το CATIN 860 με σειρά από τον καλύτερο προς τον χειρότερο οι ανιοντικοί πολυηλεκτρολύτες CMI-PAA(LMW)-PASP-PAMcoAA-PAA(HMW), ενώ για το CATIN 1280 ο καλύτερος είναι εξίσου το βιοπολυμερές CMI και ακολουθούν PAA(LMW)-PAMcoAA-PAA(HMW)-PASP.

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο διαπιστώθηκε ότι το zwitterion βιοπολυμερές PCH έχει έντονη παρεμποδιστική δράση που αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης στο διάλυμα των πυρι-

τικών. Επιπλέον εμφανίζει έντονο σχηματισμό ιζήματος που αυξάνεται με αύξηση της δόσης του ενώ η συνέργεια του με το CMI μειώνει την παρεμποδιστική του δράση αλλά εξάλειψε το ίζημα.

Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο, παρατηρήθηκε σε γενικές γραμμές ότι η αύξηση των δόσεων των πολυμερών, αύξησε το διαλυτό SiO<sub>2</sub> σε όλα τα πολυμερή ενώ στα δύο αντίθετα φορτισμένα δι-πολυμερή είχαμε την εμφάνιση ιζήματος και συγκεκριμένα σε δόσεις που διατηρούν το διαλυτό SiO<sub>2</sub> αρκετά υψηλό. Επιπλέον γίνεται εμφανές ότι όλα τα πολυμερή MAA-MAD-PEG εμφανίζουν παρεμποδιστική δράση υψηλότερη του control. Η παρουσία του θετικού MAD σε διάφορα ποσοστά στο τελικό πολυμερές φαίνεται να έχει μικρή επίδραση στα επίπεδα διαλυτών πυριτικών, τουλάχιστο τις 8 πρώτες ώρες. Η παρεμποδιστική δράση του MAA-PEG το οποίο περιέχει αποκλειστικά αρνητικά φορτισμένα (MAA) και ουδέτερα (PEG) πολυμερή, αποτελεί απρόσμενο αποτέλεσμα, που όμως υποδεικνύει ότι πιθανώς οι ουδέτερες (PEG) ομάδες μπορεί να παίζουν κάποιο ρόλο στη σταθεροποίηση των διαλυτών πυριτικών.

Ενώ στο 4<sup>ο</sup> κεφαλαίο, διαπιστώθηκε ότι με αύξηση του pH του διαλύματος πυριτικών αυξάνεται η καταλυτική δράση του Mg<sup>2+</sup> και έτσι επιταχύνεται ο ρυθμός πολυμερισμού των πυριτικών. Επίσης στα pH 8 και 9 η βέλτιστη καταλυτική δράση εμφανίζεται στις μεσαίες δόσεις Mg<sup>2+</sup> ενώ για pH=9,5 στις υψηλότερες. Η ανασταλτική επίδραση του EDTA στην καταλυτική δράση του Mg<sup>2+</sup>, εμφανίζεται γενικά σε υψηλά pH (pH>9) ενώ σε διαλύματα που εμφανίζουν επικαθήσεις πυριτικού μαγνησίου καταφέρνει να τις περιορίσει.

Σε επόμενα ερευνητικά στάδια η επίδραση πρόσθετων στο σχηματισμού SiO<sub>2</sub> θα πρέπει να προσανατολιστεί σε πέραν των «ιδανικών» εργαστηριακών συνθηκών:

- Σε δοκιμές σε πραγματικά συστήματα σε διαφορετικά pH, σε υψηλότερες θερμοκρασίες και σε συνθήκες συνεχούς ανάδευσης του διαλύματος των πυριτικών.
- Σε δοκιμές με μεγάλη ποικιλία γλυκών, υφάλμυρων και θαλασσινών νερών.
- Σε περαιτέρω μελέτη σχεδιασμένων πολυμερών του διαθέτουν εναλλάξ ανιοντικές και κατιοντικές ομάδες.
- Μελέτη κατιοντικών πεπτιδίων όπως: πολυ-λυσίνη, πολυ-αργινίνη, πολυ-ασπαραγίνη, πολυ-γλουταμίνη.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] (a) Smith, C.W. *Industrial Water Treatment* **1993**, July/August, 20. (b) *Mineral Scale Formation and Inhibition*, Amjad, Z. Ed.; Plenum Press: New York, **1995** and references therein. (c) *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems*, Amjad, Z. Ed.; Kluwer Academic Publishers: Boston, **1998** and references therein. (d) Amjad, Z.; Hooley, J.P. *Tenside. Surf. Det.* **1994**, 31, 12. (e) Amjad, Z.; *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 2180. (f) Oddo, J.E.; Tomson, M.B. *SPE Production & Facilities* **1994**, 47.
- [2] Copyright © **1995** by Gulf Coast Chemical Commercial, Inc. Revised: June 29, (1998), <http://www.gc3.com/techdb/manual/coolfs.htm>.
- [3] Article Source: [http://EzineArticles.com/?expert=Dave\\_Faulkner](http://EzineArticles.com/?expert=Dave_Faulkner)
- [4] (a) *Procedures of Industrial Water Treatment*, Tanis, J.N. Ltan Inc., Ridgefield, CT: **1987**. (b) J. Katzel, *Plant Engineering* **1989**, 27, 32. (c) *Power Special Report Power* **1973**, March, S-1. (d) E.C. Elliot, *Power* **1985**, December, S-1. (e) *Rules of Thumb for Chemical Engineers*, Branam, C.R.; Gulf Publishing Co. Houston, TX, **1994**, 127.
- [5] (a) *Corrosion inhibitors: principles and applications*, Sastri, V.S., Chichester; New York: Wiley, **1998**. (b) *Corrosion Inhibitors*, Nathan, C.C. Ed., NACE International: Houston, TX, **1973**. (c) *Organic inhibitors of corrosion of metals*, Kuznetsov, Y.I., Plenum Press: New York, **1996**. (d) *Corrosion Inhibitors*, European Federation of Corrosion, Publication, 11, The Institute of Metals: London, England, **1994**. (e) Farooqi, I.H.; Nasir, M.A.; Quraishi, M. *Corr. Prev. & Control* 1997, October, p. 129.
- [6] (a) Bartholomew R.D., **1998**, *International Water Conference*, pp. 523-552. (b) L. Scerbo, paper 471, *National Association of Corrosion Engineers*, Houston, TX, **1993**.
- [7] Samir EI-Manharawy, Azza Hafez, "Water type and guidelines for RO system design", *Desalination*, (**2001**), 139, 97-113.
- [8] Ning Y. Robert, "Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction", *Desalination*, (**2002**), 151, 67-73.
- [9] Etcheverry Leandro, "Cooling tower repairs", *Focus on O&M*, <http://www.powermag.plat.com/search.jsp>.
- [10] Hoo E. John , Donald A. Johnson et al, "Operate Cooling Towers, Correctly at high cycles of concentration" *Cooling Towers*, Nalco Chemical Co. March **2001**.
- [11] Sjoberg S., "Silica in aqueous environments", *Journal of non crystalline solids*, (**1996**), 196, 51-57.

- [12] Sripanyakorn Supanee, Jugdaohsigh Ravin et al, “Dietary silicon and bone health”, British Nutrition Foundation, Nutrition Bulletin (2005), 30(3), 222–230.
- [13] Edding D. Darrell, Gammon D. Steven, “General Chemistry” copyright 2002 Εκδοτικός οίκος Π. ΤΡΑΥΛΟΣ, ISBN:960-7990-66-8.
- [14] Koo T., Lee Y.J., Sheikholeslami R., “Silica fouling and cleaning of reverse osmosis membranes”, Desalination, (2001), 139, 43-56.
- [15] Iler R. K., The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, New York, 1979, Book.
- [16] Sheikholeslami R., Tan S., “Effect of water quality on silica fouling of desalination plan”, Desalination, (1999), 126, 267-280.
- [17] Alexander G.B., W.M. Heston and Iler R.K., J.Phys. Chem., (1954), 58, 453.
- [18] I.B. Owen, “Precipitation of amorphous silica from High-Temperature Hypersaline Geothermal Brines”, Lawrence Livermore Laboratory, University of California, June 1975.
- [19] Ning R.Y., “Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction”, Desalination, (2002), 151, 67-73.
- [20] B.A. Fleming, J.Colloid, Interface Sci., (1986), 110, 40.
- [21] Greenwood N. N and A. Earnshaw, “Chemistry of the Element”, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1997.
- [22] Owen L. B., “Precipitation of amorphous silica from High Temperature hypersaline Geothermal Brines”, University of California, June 1975, Lawrence Livemore Laboratory.
- [23] Bremere I., Kennedy, M. Mhyio, S. Jaljuli, A. Witkamp., Schippers J., “Prevetion of silica scale in membrane systems: removal of monomer and polymer silica”, Desalination, (2000), 132, 89-100.
- [24] Alexander G.B., “The polymerization of Monosilicic Acid”. Am. Chem. Soc.J., 76 (1954), 2094-2096.
- [25] M. Ben Sik Ali, Hamrouni B. et al, “Silica removal using ion-exchange resins”, Desalination, (2004), 167, 273-279.
- [26] Coradin Thibaud and Lopez J.Pascal, “Biogenic Silica Patterning: Simple Chemistry or Subtle Biology”, ChemBioChem, (2003), 3, 1- 9.
- [27] Gill J.S., “Inhibition of silica – silicate deposit in industrial waters”, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.,(1993), 74, 101-106.
- [28] Fermly R Andrew, Cho Herman et al, “An aqueous Thermodynamic Model for po-

- lymerized Silica Species to High Ionic Strength”, *Journal of Solution Chemistry*, (2001), 30(6), 509-525.
- [29] Alok Maskara and Douglas M. Smith “Agglomeration during the Drying of Fine Powders, Part II: The role of particle Solubility”, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1997), 80(7), 1715-1722.
- [30] Baldan A., “Review: Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys”, *Journal of Materials Science*, (2002), 37, 2171-2202.
- [31] Dudin L., Dammerier R.L., Hart R.A., “Deposit control in high silica water”, *Materials Performance*, October 1985.
- [32] Frenier W., “Technology for chemical cleaning of industrial equipment”, Houston, TX: NACE 2000.
- [33] Wayne W. Frenier, “Technology for chemical Cleaning of Industrial Equipment”, Nace International, January 2001, Book.
- [34] Demadis K.D., “Water Treatment’s ‘Gordian Knot’”, *Corrosion Control*, (2003), 29-32.
- [35] Vrieling G. Engel., Beelen P. M Theo et al., “Nanoscale uniformity of pore architecture in diatomaceous silica: A combined small and wide angle x-ray scattering study”, *J Phycol.*, (2000), 36, 146-159.
- [36] Sumper Manfred and Kroger Nils, ”Silica formation in diatoms: the function of long-chain polyamines and silaffins”, *Journal of Materials Chemistry*, (2004), 14, 2059 - 2065.
- [37] Demadis D. Konstantinos, “A structure/function study of polyaminoamide dendrimers as silica scale growth inhibitors”, *Journal of Chemical Technol Biotechnol*, (2005), 80, 630-640.
- [38] Dubin L., “Silica Inhibition in Cooling Water”, *Surface Reactive Peptides and Polymers*, American Chemical Society Symposium Series, (1991), 444(25), 354 -79.
- [39] Gill J. L., “Silica scale control”, *Materials Performance* , (1998), 37, 41-45.
- [40] Mujeriego R., “Silica Removal from Industrial Water”, Ph.D. Thesis, University of California, Berkley, CA, 1976.
- [41] Weng P., “ Silica scale inhibition and colloidal silica dispersion for reverse osmosis systems”, *Desalination*, (1995), 103, 59-67.
- [42] Neofotistou Eleftheria, Demadis D.K, “Use of antiscalants for mitigation of silica SiO<sub>2</sub> fouling and deposition: fundamentals and application systems”, *Desalination*,



- (2004), 167, 257-272.
- [43] Demadis D.K, Yang B, Young R.P et al., Rational development of new cooling water chemical treatment programs for scale and microbial control in *Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies*, Amjad Z. Plenum Press, (2000), 215-234.
- [44] Gallup D.L., “Aluminum silicate scale formation and inhibition: scale characterization and laboratory experiments”, *Geothermics*, (1997), 26, 4, 483-499.
- [45] Gallup D.L., “Aluminum silicate scale formation and inhibition (2): Scale solubilities and laboratory and field inhibition tests”, *Geothermics*, (1998), 28(4), 485-501.
- [46] Al-Rehaili A. M., “Comparative chemical clarification for silica removal from RO groundwater feed”, *Desalination*, (2003), 159, 21-31.
- [47] Dubin L., “Silica Inhibition in Cooling Water”, *Surface Reactive Peptides and Polymers*, American Chemical Society Symposium Series, (1991), 444(25), 354 -379.
- [48] Mavredaki E., Stathoulopoulou A., Demadis D.K., et al., “Environmentally benign chemical additives in the treatment and chemical cleaning of process water systems: Implications for green chemical technology” *Desalination*, (2007), 210, 257-265.
- [49] Demadis D.K., and Stathoulopoulou A, “Solubility enhancement of amorphous silica with polyamine/polyammonium cationic macromolecules: relevance to silica laden process waters”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2006), 45, 4436.
- [50] Ketsetzi A., Stathoulopoulou A. and Demadis D.K, “Being “Green” in Chemical Water Treatment Technologies: Issues, Challenges and Development”, *Conference on Desalination and the Environment*, Halkidiki, Greece (2007), April 22-25.
- [51] Perry, C. C.; Keeling-Tucker, T. J. *Biol. Inorg. Chem.*, (2000), 5(537), 1979.
- [52] Patwardhan S.V. and Clarson S.J., “Silicification and Biosilicification Part 7: Poly-L-Arginine Mediated Bioinspired Synthesis of Silica”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, (2003), 13(4), 193.
- [53] (a) Kröger N., Deutzmann R and Sumper M., “Polycationic Peptides from Diatom Biosilica That Direct Silica Nanosphere Formation”, *M. Science*, (1999), 286, 1129.  
 (b) Kröger, N., Deutzmann, R., Bergsdorf, C. and Sumper, M., “Species specific polyamines from Diatoms control silica morphology” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (2000), 97, 14133. (c) Kröger, N., Lorenz, S., Brunner, E. and Sumper, M., “Self-Assembly of Highly Phosphorylated Silaffins and Their Function in Biosilica Morphogenesis. *Science*”, (2002), 298, 584-586.
- [54] (α) W. H. van de Poll, E. G. Vrieling and W. W. C. Gieskes, *J. Phycol.*, (1999), 35,

- 1044-1053. (β) Kroger N. and Wetherbee R., *Protist*, (2000), 151, 263–273.
- [55] Sumper M., “A Phase Separation Model for the Nanopatterning of Diatom Biosilica”, *Science*, (2002), 295, 2430 – 2433.
- [56] Poulsen N., Sumper M., and Kröger N., “Biosilica formation in Diatoms: Characterization of native silaffin-2 and its role in silica morphogenesis”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, (2003), 100, 12075.
- [57] (a) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington D.C., 19th Edition, 1995. (b) *Water Analysis Handbook*, The Hach Company, Loveland, Colorado, U.S.A., 2005.
- [58] Hamrouni B. and Dhahbi M., “Analytical aspects of silica in saline waters-application to desalination of blacking waters”, *Desalination*, (2001), 136, 225-232.
- [59] Johannsen F.R., “Toxicological profile of carboxymethyl inulin”, *Food and Chemical Toxicology*, (2003), 41, 49–59.
- [60] Moulay S., M. Boukherissa et al., “Low Molecular Weight Poly(acrylic acid) as a Salt Scaling Inhibitor in Oilfield Operations”, *Journal of the Iranian Chemistry Society*, (2005), 2, 212-219.
- [61] [61] Ramos V.M., Rodriguez M.N et al, “N-methylene phosphonic chitosan. Effect of preparation methods on its properties.”, *Carbohydrate Polymers*, 52 (2003), 39-46.
- [62] (α) Ramos V.M., Rodriguez M.N et al, “Modified chitosan carrying phosphonic and alkyl groups”, *Carbohydrate Polymers*, (2003), 51, 425-429. (β) Heras A., Rodriguez M.N et al, “N-methylene phosphonic chitosan: a novel soluble derivative”, *Carbohydrate Polymers*, (2001), 44, 1-8.
- [63] (a) Brooke, M. *Corrosion/84*, Paper No. 327, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1984. (b) Young, P.R. *Corrosion/93*, Paper No. 466, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1993. (c) Young, P.R.; Stuart, C.M.; Eastin, P.M.; McCormick, M., *Cooling Technology Institute Annual Meeting 1993*, Technical Paper TP93-11.).
- [64] T.P. Knepper, “Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment”, *Trends in Analytical Chemistry*, (2003), 22, 708-724.