

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

**Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού
Κρυστάλλων**



Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης

**Μελέτη της πολυσυμπύκνωση του πυριτικού οξέος:
Πολυμερισμός του μονομερούς ή ενσωμάτωση σε
νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου απουσία και
παρουσία χημικών προσθέτων.**

Σκορδαλού Γεωργία

Υπεύθυνος Καθηγητής: Κωνσταντίνος Δημάδης

Ηράκλειο 2018

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME
Crystal Engineering, Growth and Design Laboratory



Master thesis

**Study of polycondensation of silicic acid: Polymerization of
the monomer or incorporation into silicon dioxide
nanoparticles in the absence and presence of chemical
additives.**

Skordalou Georgia

Thesis supervisor: Konstantinos Demadis

Heraklion 2018

Εξεταστική Επιτροπή

Κωνσταντίνος Δημάδης

Καθηγητής (Επιβλέπων), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο
Κρήτης

Κωνσταντίνος Μήλιος

Αναπληρωτής καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο
Κρήτης

Απόστολος Σπύρος

Αναπληρωτής καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο
Κρήτης

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, όλους εκείνους που συνέβαλλαν με τον τρόπο τους στην διεκπεραίωση αυτής της εργασίας.

Πρώτα απ' όλα το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την αποδοχή στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, την ευκαιρία που μου δόθηκε να υλοποιήσω αυτή την έρευνα καθώς και την παροχή υλικοτεχνικής υποδομής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα Καθηγητή μου, τον κύριο Κωνσταντίνο Δημάδη για την ευκαιρία που μου έδωσε να είμαι μέλος αυτής της υπέροχης ερευνητικής ομάδας. Η εμπιστοσύνη και η πολύτιμη καθοδήγησή του κάθε στιγμή, η στήριξη αλλά και η βοήθειά του σε επιστημονικά και διαδικαστικά θέματα, αποτέλεσαν καθοριστικούς παράγοντες τόσο για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής όσο και για την όμορφη επικοινωνία και ομαλή λειτουργία του εργαστηρίου.

Οφείλω να ευχαριστήσω και τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, που πρόθυμα δέχτηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία: Αν. Καθ. Κωνσταντίνο Μήλιο και Αν. Καθ. Απόστολο Σπύρο.

Για τη ανεξάντλητη προθυμία τους να βοηθήσουν, την όμορφη συνεργασία, την παρέα, αλλά πάνω όλα για το υπέροχο κλίμα που έχουμε καταφέρει να δημιουργήσουμε, ακόμα και στις δύσκολες στιγμές μας, ευχαριστώ τα μέλη του εργαστηρίου Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων για τις μοναδικές στιγμές και τις όμορφες αναμνήσεις που μου χάρισαν. Δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω ξεχωριστά το άτομο που με εισήγαγε στη χημεία του διοξειδίου του πυριτίου και ήταν πάντα εκεί να ακούει τις απορίες και τους προβληματισμούς μου, την Ηρώ. Δε θα μπορούσα να παραλείψω τα μέλη του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας του Αν. Καθ. Κωνσταντίνου Μήλιου για την συνεχόμενη προθυμία τους για βοήθεια και συνεργασία.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ με όλη μου την καρδιά στους ανθρώπους που στάθηκαν πάντα δίπλα μου, με όλους τους δυνατούς τρόπους, που πίστεψαν σε εμένα χωρίς ίχνος αμφιβολίας, που δεν έπαψαν στιγμή να με στηρίζουν, να με εμπυχώνουν. Ευχαριστώ τους γονείς μου για όλη την ανιδιοτελή του την αγάπη καθώς και έναν πολύ σημαντικό άνθρωπο, την Ανδρομάχη, που δεν έφυγε στα δύσκολα.

Βιογραφικό σημείωμα

Σκορδαλού Γεωργία

Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Διεύθυνση: Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης,
Βασιλικά Βουτών 71003, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα

Τηλέφωνο: +00306981043618

E-mail: georskor@yahoo.gr

Ημερομηνία γέννησης: 14 Φεβρουαρίου 1994

Τόπος διαμονής: Ηράκλειο, Κρήτης, 71304

Εκπαίδευση:

10/2016-04/2019: Μεταπτυχιακή φοιτήτρια στο Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθ. Κωνσταντίνου Δημάδη.

2012-2016: Πτυχίο χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Εργαστηριακή Εμπειρία:

09/2017-11/2017: Διεξαγωγή έρευνας μέσω του Ευρωπαϊκού προγράμματος Erasmus + στο University of Eastern Finland, School of Pharmacy.

09/2015-06/2016: Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας στον τομέα Ανόργανης Χημείας, του τμήματος Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθ. Κ. Δημάδη, με τίτλο «Σχηματισμός Διοξειδίου του Πυριτίου σε ακραίες συνθήκες».

06/2015-09/2015: Πρακτική Άσκηση στο χημείο ανάλυσης τροφίμων Food Allergens Laboratory, Ρέθυμνο Κρήτης.

Διδακτική Εμπειρία:

07/2019-σήμερα: Παράδοση μαθημάτων Χημείας στο φροντιστήριο μέσης εκπαίδευσης “Ορόσημο”.

02/2018-05/2018: Βοηθός σε προπτυχιακό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας.

02/2017-05/2017: Βοηθός σε προπτυχιακό εργαστήριο Οργανικής Χημείας.

Συνέδρια:

02-04/05/2019: Προφορική παρουσίαση στο 19^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, που διοργάνωσε ο Σύλλογος Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, υπό την αιγίδα του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης, Ηράκλειο Κρήτης.

Δημοσιεύσεις:

Spinthaki, G. Skordalou, A. and K. D. Demadis, «Modified macromolecules in the prevention of silica scale», Pure Appl. Chem. 2016, 88(10-11):1037-1047.

Konstantinos D. Demadis, Argyro Spinthaki, Georgia Skordalou, Ioannis Aristodemou, Aikaterini Zepou, “Influence of Structural Features of Scale Inhibitors on the Control of Silica Scaling”, NACE International 2019, No 12861.

Ξένες γλώσσες:

Certificate of Competency in English (Lower), University of Michigan

Certificat d'état de connaissance des langues du niveau B1 & B2

Curriculumvitae

Skordalou Georgia

Graduate Student, University of Crete.

Address: Department of Chemistry, University of Crete,
Vasilika Vouton 71003, Heraklion Crete, Greece.

Mobile: +00306981043618

E-mail: georskor@yahoo.gr

Date of birth: February 14th, 1994

Place of residence: Heraklion, Crete, 71304

Education:

10/2016-04/2019: Graduate student, Postgraduate Studies Programme in Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, under the supervision of Prof. Konstantinos Demadis.

2012-2016: B. Sc. in Chemistry, University of Crete.

Laboratory experience:

09/2017-11/2017: Training Placement in University of Eastern Finland, School of Pharmacy.

09/2015-06/2016: Undergraduate research thesis, in the field of Inorganic Chemistry, at the Department of Chemistry, University of Crete, under the supervision of Prof. Konstantinos Demadis, titled «Formation of silicon dioxide in extreme conditions».

06/2015-09/2015: Training Placement in Food Allergens Laboratory in Rethymnon, Crete.

Teaching experience:

07/2019-today: Chemistry teacher at Orosimo.

02/2018-05/2018: Teaching assistant in the undergraduate Inorganic Chemistry Lab.

02/2017-05/2017: Teaching assistant in the undergraduate Organic Chemistry Lab.

Conferences:

02-04/05/2019: “19th Postgraduates Conference on Chemistry” Association of Postgraduate Students of Chemistry, sponsored by Department of Chemistry, campus of the University of Crete, Voutes, Heraklion, Crete, Greece.

Publications:

A. Spinthaki, G. Skordalou, A. and K. D. Demadis, «Modified macromolecules in the prevention of silica scale» Pure Apl. Chem. 2016, 88(10-11):1037-1047.

Konstantinos D. Demadis, Argyro Spinthaki, Georgia Skordalou, Ioannis Aristodemou, Aikaterini Zepou, “Influence of Structural Features of Scale Inhibitors on the Control of Silica Scaling”, NACE International 2019, No 12861.

Languages:

Certificate of Competency in English (Lower), University of Michigan

Certificat d'état de connaissance des langues du niveau B1 & B2

Περίληψη

Τα διάτομα, μια βασική κατηγορία από μονοκύτταρα φύκη, παίζουν βασικό ρόλο στη διαχείριση του διαλυτού πυριτίου των θαλάσσιων βιοτόπων. Έχουν την ικανότητα να συλλέγουν και να αποθηκεύουν υπέρκορα διαλύματα πυριτικού οξέος (μέχρι και 340 mM) το οποίο στη συνέχεια πολυμερίζουν με πολύ γρήγορους ρυθμούς προς παραγωγή άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, ώστε να το χρησιμοποιήσουν ως δομικό υλικό για τη σύνθεση του κελύφους τους.

Η παρούσα προσέγγιση εντάσσεται στο ευρύτερο ερευνητικό πλαίσιο μιας μελέτης με θέμα την αναστολή του σχηματισμού άμορφου διοξειδίου του πυριτίου σε υδατικά συστήματα. Στη διάρκεια τέτοιων ερευνών έχει μελετηθεί πληθώρα χημικών προσθέτων (κυρίως πολυμερών), είτε ως καταλύτες του πολυμερισμού του διοξειδίου του πυριτίου είτε ως παρεμποδιστές της διαδικασίας αυτής. Στη δεύτερη περίπτωση, τα πρόσθετα σταθεροποιούν το εξαιρετικά ασταθές μονομερές πυριτικό οξύ, $\text{Si}(\text{OH})_4$, σε επίπεδα υψηλότερα εκείνων που έχουν επιτευχθεί *in vitro* (~180 ppm), απουσία προσθέτων. Στόχος είναι να αποσαφηνιστούν οι πολύπλοκοι μηχανισμοί που διέπουν τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος στα διάτομα. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη δράση ορισμένων συνθετικών πολυμερών που περιέχουν λειτουργικές ομάδες πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) και πυριδίνης με παρεμποδιστική ή/και καταλυτική ικανότητα στη διαδικασία πολυμερισμού του $\text{Si}(\text{OH})_4$ σε διαφορετικές συνθήκες pH, καθώς και στις αλληλεπιδράσεις που είναι υπεύθυνες για τις δύο αυτές πλευρές της χημείας του πυριτικού οξέος. Τέλος μελετάται η ενσωμάτωση μονομερών πυριτικού οξέος σε νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου απουσία και παρουσία χημικών προσθέτων σε διαφορετικές συνθήκες pH και θερμοκρασίας.

Λέξεις Κλειδιά: διάτομα, πυριτικό οξύ, πολυμερισμός, παρεμπόδιση, κατάλυση.

Abstract

Diatoms constitute a fundamental class of unicellular algae that play a significant role in global silica biogenic cycle. They are capable of collecting and maintaining supersaturated solutions of soluble silicon (up to 340 mM) which they polymerize in order to form their cell wall using polymeric, amorphous silica.

This research is focused on strategies to prevent the formation of amorphous silica in aqueous systems. Over the years a great deal of chemical additives have been studied (mostly polymers), either for their ability to enhance the polymerization process of silicic acid or to delay silica formation. In the latter, the additives seem to stabilize the extremely unstable silicic acid monomer, $\text{Si}(\text{OH})_4$, at levels significantly above the, *in vitro*, saturation concentration (~180 ppm, ~ 2 mM), in the absence of additives. The aim of this study is to shed further light on the complex mechanisms that govern the polycondensation process performed by diatoms, by using certain artificial polymers which contain functional groups of polyethyleneglycol (PEG) and pyridine rings. This project focuses on the effect of these polymers on the two aspects of silica chemistry (enhancement and inhibition), at different pH values and the interactions involved in these processes. Incorporation of monomeric silicic acid species into silica nanoparticles is also studied in the absence and presence of artificial polymers under different pH conditions and temperatures.

Key words: diatoms, silicic acid, polymerization, inhibition, catalysis.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	4
Βιογραφικό σημείωμα	5
Περίληψη	9
Κεφάλαιο I: Εισαγωγή στη Χημεία του Διοξειδίου του Πυριτίου	13
I.1. Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO ₂)	16
I.2. Η Χημεία του διοξειδίου του πυριτίου	16
I.2.1. Διαλυτότητα Διοξειδίου του Πυριτίου	17
I.2.2. Πολυμερισμός του Διοξειδίου του Πυριτίου	22
I.3. Διοξείδιο του Πυριτίου στο Βιολογικό Κόσμο	27
I.3.1. Extreme biosilicification	33
I.4. Διοξείδιο του Πυριτίου στο Βιομηχανικό Κόσμο	33
Κεφάλαιο II: Όργανα, Αντιδραστήρια και βασικές πειραματικές διαδικασίες	36
II.1. Όργανα και Αντιδραστήρια	37
II.2. Παρασκευή Διαλυμάτων	38
II.2.1. Παρασκευή διαλυμάτων stock πυριτικών “SiO ₂ ” (ppm)	38
II.2.2. Παρασκευή διαλυμάτων stock μορίων-παρεμποδιστών	39
II.2.3. Παρασκευή διαλυμάτων stock για το Φασματοφωτομετρικό Τεστ	39
II.3. Πειραματική Μέθοδος Προσδιορισμού του Διαλυτού SiO ₂	40
II.4. Πειραματική Πορεία Προσδιορισμού της Θολερότητας των Διαλυμάτων	42
II.5. Πειραματική Πορεία Λήψης Ιζημάτων για Φασματοσκοπία FT-IR, Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM, Στοιχειακή Ανάλυση EDS	43
Κεφάλαιο III: Συνθετικά Πολυμερή	44
III.1. Poly(VP-co-PEGMA), Quaternized Poly(VP-co-PEGMA)	45
III.2. Επίδραση στον Πολυμερισμό του SiO ₂ σε 3-ήμερα Πειράματα	46
III.3.1. Επίδραση στον Πολυμερισμό του SiO ₂ σε 8-ωρα Πειράματα	53
III.3.2. Επίδραση του Μοριακού Βάρους των Πολυμερών στον Πολυμερισμό του SiO ₂	60

III.4. Μελέτη των Ιζημάτων SiO ₂ παρουσία Poly(VP-co-PEGMA), QuaternizedPoly(VP-co-PEGMA)	63
III.5. Συνοπτική Ανακεφαλαίωση Συμπερασμάτων 3 ^{ου} Κεφαλαίου	73
Κεφάλαιο IV: Νανοδομημένα Διοξειδίου του Πυριτίου	75
IV.1. Μελέτη Ενίσχυσης του Πολυμερισμού του Πυριτικού Οξέος σε Υδατικά Διαλύματα Παρουσία Νανοδομημένων SiO ₂	76
IV.1.1. Αποτελέσματα Κατάλυσης του Πολυμερισμού του SiO ₂ σε 8-ωρα Πειράματα	77
IV.1.2. Αποτελέσματα Κατάλυσης του Πολυμερισμού του SiO ₂ σε Πολύμερα Πειράματα	80
IV.1.3. Μελέτη Διαλυτότητας των Νανοδομημένων SiO ₂	86
IV.2. Μελέτη Διαλυτότητας του Πυριτικού Οξέος σε Υδατικά Διαλύματα Παρουσία Νανοδομημένων SiO ₂ και του Πολυμερούς PEG	87
IV.2.1. Αποτελέσματα Προσθήκης του Πολυμερούς PEG σε Πολύμερα Πειράματα	87
IV.2.2. Σύγκριση Αποτελεσμάτων Παρουσία και Απουσία του Πολυμερούς PEG	89
IV.3. Μελέτη Διαλυτότητας του Πυριτικού Οξέος σε Υδατικά Διαλύματα Παρουσία Νανοδομημένων SiO ₂ , σε υψηλές θερμοκρασίες	90
IV.4. Συνοπτική Ανακεφαλαίωση Συμπερασμάτων 4 ^{ου} Κεφαλαίου	93
Κεφάλαιο V: Συμπεράσματα- Προοπτικές	95
Βιβλιογραφία	99
Παράρτημα	103

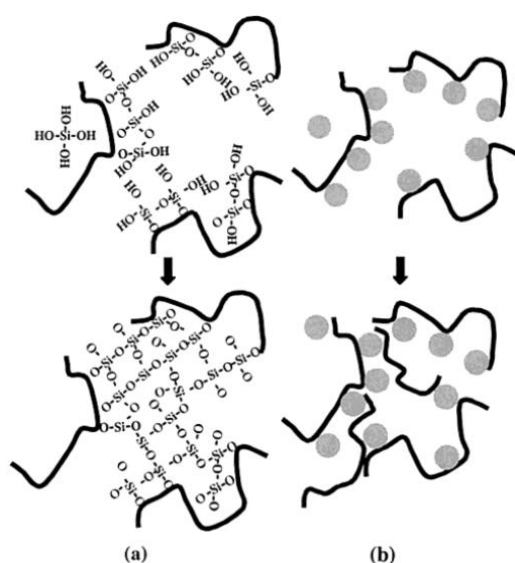
Κεφάλαιο I

Εισαγωγή στη Χημεία του Διοξειδίου του Πυριτίου

Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) είναι μια ένωση πολύ διαδεδομένη στη φύση σε άμορφη (κολλοειδές SiO_2 , silica) ή κρυσταλλική μορφή (χαλαζίας). Παρουσιάζει ξεχωριστή χημεία και αρκετά ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Αυτές έχουν καταστήσει τη διαδικασία πολυμερισμού του διοξειδίου του πυριτίου καθώς και την αναστολή αυτής ένα σημαντικό κομμάτι της ανόργανης χημείας κολλοειδών. Οι εφαρμογές του πολυμερούς διοξειδίου του πυριτίου είναι ποικίλες. Όμως, υπάρχουν περιπτώσεις που η παρουσία του δεν είναι επιθυμητή. Για παράδειγμα, η παρουσία του σε υδατικά βιομηχανικά συστήματα δημιουργεί ιζήματα και επικαθίσεις σε κρίσιμες επιφάνειες. Η απομάκρυνση ή διαλυτοποίηση τέτοιων επικαθίσεων είναι δύσκολη, χρονοβόρα και δαπανηρή. Επομένως, η αναστολή της επικαθίσης άμορφου διοξειδίου του πυριτίου αποτελεί επιτακτική ανάγκη για τη βιομηχανία αλλά και μεγάλη πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα.^[1] Το έναυσμα για τις έρευνες που σχετίζονταν με τη χημεία του πυριτίου έδωσαν οι πιθανότητες δημιουργίας πορωδών υλικών βασισμένων σε SiO_2 , παρόμοιων με τον πυριτικό κορμό τον οποίο συναντάμε στα μονοκύτταρα φύκη (διάτομα).^[2] Οι μονοκύτταροι αυτοί φυτοπλαγκτονικοί οργανισμοί βρέθηκε ότι διαχειρίζονται ένα μεγάλο κομμάτι του διαλυτού πυριτίου των θαλάσσιων βιοτόπων λόγω της ιδιότητάς τους να αποθηκεύουν υπέρκορα διαλύματα πυριτικού οξέος, σε πολύ μικρό χώρο και στη συνέχεια να το πολυμερίζουν ώστε να το χρησιμοποιήσουν ως δομικό υλικό για τη σύνθεση βιολογικής μεμβράνης.

Η εργασία αυτή εντάσσεται στο ευρύτερο ερευνητικό πλαίσιο μιας μελέτης που βρίσκεται σε εξέλιξη εδώ και αρκετά χρόνια στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, με θέμα την αναστολή του σχηματισμού άμορφου διοξειδίου του πυριτίου σε υδατικά συστήματα. Για να βρεθεί όμως η πιο αποτελεσματική και εφικτή λύση στο πρόβλημα αυτό απαιτείται η κατανόηση και η γνώση της διαδικασίας του πολυμερισμού του διοξειδίου του πυριτίου καθώς και οι παράγοντες που την επηρεάζουν, είτε θετικά είτε αρνητικά. Στη διάρκεια τέτοιων ερευνών έχουν μελετηθεί ποικίλα χημικά πρόσθετα είτε ως καταλύτες του πολυμερισμού του διοξειδίου του πυριτίου είτε ως παρεμποδιστές της διαδικασίας αυτής ώστε να αποσαφηνιστεί πλήρως ο μηχανισμός. Παραδείγματα τέτοιων μορίων αποτελούν διάφορα μεταλλικά κατιόντα, τα οποία είναι γνωστό ότι επιταχύνουν τη διαδικασία πολυμερισμού κολλοειδών σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου μέσω αλληλεπίδρασης με τα αρνητικά φορτισμένα πυριτικά είδη καλύπτοντας το επιφανειακό φορτίο τους και ευνοώντας τη συσσωμάτωσή τους.^[3,4] Ακόμη κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες φαίνεται να ωθούν το σχηματισμό διοξειδίου του πυριτίου μέσω απορρόφησης των κατιοντικών τους ομάδων στις ανιοντικές θέσεις στην επιφάνεια των σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου το οποίο μειώνει τις

ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των σωματιδίων και οδηγεί σε συμπύκνωση.^[5] Πολυμερή μακρίας αλυσίδας μπορούν να γεφυρώνουν σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, το οποίο οδηγεί σε συσσωμάτωση και τελικά σε καταβύθιση στερεού. Η συμπεριφορά πολυμερών που περιέχουν αμίνες, όπως π.χ. ορισμένα κατιοντικά πεπτίδια, σε διαλύματα πυριτικών και συστήματα διασποράς σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (ή silicasols, όπως χαρακτηρίζονται) έχει διερευνηθεί. Προσθήκη τους στα αραιά διαλύματα πυριτικού οξέος σε ουδέτερο pH επιταχύνει το σχηματισμό πυριτικών ολιγομερών μειώνοντας την ποσότητα μονοπυριτικού οξέος. Η μείωση φαίνεται να είναι πιο έντονη με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας του πολυμερούς. Έχει προταθεί επομένως η ύπαρξη ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των θετικά φορτισμένων αμινομάδων της πεπτιδικής αλυσίδας και των αρνητικά φορτισμένων πυριτικών μονομερών αλλά και δεσμών υδρογόνου μεταξύ



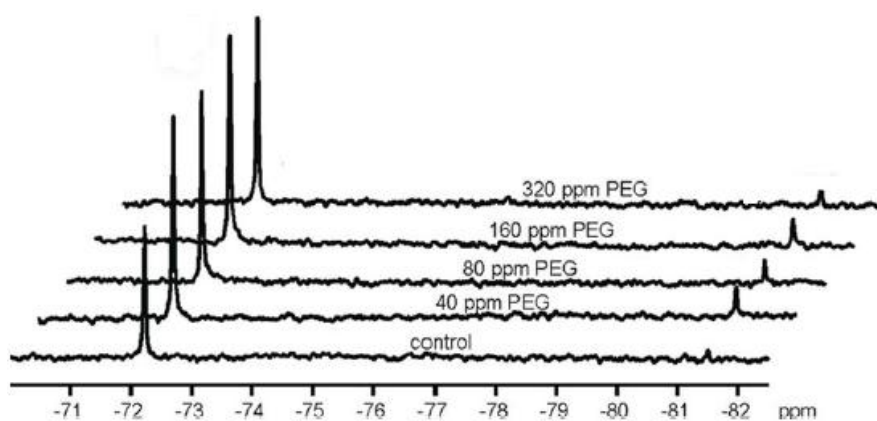
Εικόνα I.1: Σχηματική απεικόνιση των προτεινόμενων μοντέλων για τη δράση των πεπτιδίων παρουσία μονομερών πυριτικού οξέος (a) και σωματιδίων SiO₂ (b).^[6]

αφόρτιστων ατόμων αζώτου της πεπτιδικής αλυσίδας με ομάδες σιλανόλης των πυριτικών ειδών που οδηγεί σε γρήγορη καθίζηση διοξειδίου του πυριτίου (Εικόνα I.1, a). Αντίστοιχα προσθήκη τους σε διαλύματα σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (silica nanoparticles) φαίνεται να προκαλεί το σχηματισμό συσσωματώσεων από σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου τα οποία έχουν προσδεθεί στην πολυπεπτιδική αλυσίδα μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (Si-O⁻/NH₃⁺) και στη συνέχεια να ευνοείται η γεφύρωση των συσσωματωμάτων αυτών. Αυτό οδηγεί σε αποσταθεροποίηση των silica sols και τελικά σε σύμπτυξη (Εικόνα I.1, b).^[6]

Πιο πρόσφατα παρατηρήθηκε η αύξηση της ποσότητας των διαλυτών πυριτικών ειδών, πέρα από το όριο διαλυτότητάς τους. Έτσι

αντίστοιχα μόρια έχουν μελετηθεί ως χημικά πρόσθετα για τη παρεμπόδιση του πολυμερισμού πυριτικού οξέος με στόχο την αναστολή του σχηματισμού άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Διάφορα πολυαμιδικά κατιοντικά μακρομόρια όπως τα CATINs (cationicinulins)^[7] τα οποία διαθέτουν “καθαρό” κατιοντικό φορτίο λόγω τεταρτοταγούς αμινομάδας (-NR₃⁺) και τα πολυαμινοαμιδικά δενδριμερή (Polyaminoamide dendrimers) PAMAM 1 και PAMAM 2 τα οποία διαθέτουν θετικό φορτίο λόγω πρωτονίωσης των αμινομάδων τους.^[8, 9] Η παρεμποδιστική ικανότητα που εμφάνισαν τα μόρια αυτά αποδόθηκε στην πιθανή ύπαρξη ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του κατιοντικού τους φορτίου και των πυριτικών ανιόντων. Πρόσφατες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριό μας πρότειναν τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πυριτικών ειδών και του κορμού των πολυμερών ως τον κύριο παράγοντα της παρατηρούμενης παρεμποδιστικής δράσης ορισμένων τέτοιων μακρομορίων. Χρησιμοποιήθηκαν μη φορτισμένα πολυμερή

(πολυ)αιθυλενογλυκόλης (polyethyleneglycol, PEGs)^[10]τα οποία εμφάνισαν σαφή σταθεροποίηση μονομερών και διμερών μονάδων πυριτικών με χρήση φασματοσκοπίας ²⁹Si NMR. Στο φάσμα της Εικόνας I.2 φαίνεται σαφής αύξηση της έντασης των κορυφών Q⁰ και Q¹ που αντιστοιχούν στα μόρια του μονοπυριτικού και διπυριτικού οξέος, αντίστοιχα, με προσθήκη πολυμερών όπως τα PEGs στο διάλυμα πυριτικών, το οποίο αποδεικνύει την αύξηση της συγκέντρωσης των μονομερών πυριτικού οξέος και άρα την παρεμπόδιση, έως ένα βαθμό, του πολυμερισμού τους. Τα αποτελέσματα αυτά αποδόθηκαν στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ομάδων σιλανόλης (-Si-O-H) και των αιθερικών ομάδων (-CH₂-CH₂-O-H) των πολυμερών.



Εικόνα I. 2: Αποτέλεσμα φασματοσκοπίας ²⁹Si NMR υγρής κατάστασης διαλύματος 500 ppm SiO₂ με προσθήκη διάφορων συγκεντρώσεων PEG Mw 10000 σε διάφορες συγκεντρώσεις. ^[10]

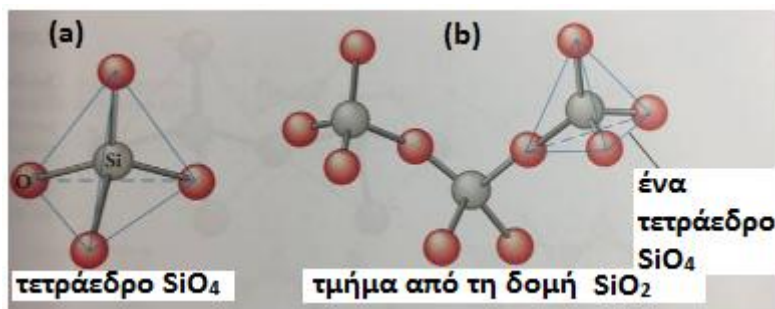
Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση ορισμένων συνθετικών πολυμερών στη διαδικασία του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος. Χρησιμοποιήθηκαν το Poly(4-vinylpyridine-co-polyethyleneglycol methyl ether methacrylate) ή poly(VP-co-PEGMA) και το αντίστοιχο τροποποιημένο πολυμερές με μεθυλίωση του αζώτου N του δακτυλίου πυριδίνης, σε δύο μοριακά βάρη (υψηλό και χαμηλό). Μελετήθηκε η επίδραση των μορίων αυτών στη διαδικασία του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος για διάφορες συγκεντρώσεις αυτών, κατά τη διάρκεια οκτώωρων (8 hours) και τριήμερων (3 days) πειραμάτων σε υπέρκορα διαλύματα πυριτικού οξέος (500 ppm ως SiO₂ ή 8,3 mM). Οι έρευνες πραγματοποιήθηκαν αρχικά σε τιμή pH 7 καθώς οι περισσότερες βιολογικές διαδικασίες στα φυσικά ύδατα πραγματοποιούνται γενικά σε ουδέτερα ή ελαφρώς αλκαλικά pH (~7-8) όπως π.χ. οι διεργασίες στα ψυκτικά συστήματα των βιομηχανιών, τα οποία πλήττονται από την επικάθιση του διοξειδίου του πυριτίου. Στην επιλογή του pH συνέβαλε επίσης το γεγονός ότι σε τιμές pH κοντά στο 7 παρατηρείται ο μέγιστος βαθμός πολυμερισμού του διοξειδίου του πυριτίου και η δυνατότητα παρεμπόδισης της διαδικασίας πολυμερισμού καθίσταται πιο δύσκολη. Στη συνέχεια μελετήθηκαν τιμές pH 5,5 και 8,5.

I.1: Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO₂)

Το πυρίτιο (Silicon) είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο το “Si”, ατομικό αριθμό 14 και ατομική μάζα 28,0855 amu. Το πυρίτιο και το οξυγόνο αποτελούν τα δύο πιο άφθονα στοιχεία στον φλοιό της γης (47% και 27% αντίστοιχα). Αυτά τα δύο στοιχεία σε ποικίλους συνδυασμούς με μικρότερες ποσότητες άλλων, σχηματίζουν διάφορα ορυκτά. Πάνω από το 90% του φλοιού της γης αποτελείται από πυριτικά ορυκτά, ενώ έχει βρεθεί πως το διοξείδιο του πυριτίου (silica) είναι η ένωση με τη μεγαλύτερη αφθονία στο φλοιό της γης.^[11] Το πυρίτιο είναι το όγδοο συνηθέστερο στοιχείο στο σύμπαν αλλά σπανίως το συναντάμε ελεύθερο, στη φύση. Στη στοιχειακή του μορφή αποτελεί κύριο συστατικό των περισσοτέρων ημιαγωγικών συστημάτων και μικροτσιπ. Στη μορφή του χαλαζία αλλά και διάφορων πυριτικών ενώσεων, το πυρίτιο απαντάται στα γυάλινα σκεύη, σε τσιμέντα και κεραμικά προϊόντα ενώ το διοξείδιο του πυριτίου αποτελεί κύριο συστατικών των σιλικονών (πολυμερών πυριτίου, άνθρακα, οξυγόνου και υδρογόνου), τα οποία συναντάμε πολύ συχνά πλέον στην καθημερινή μας ζωή.^[12] Ακόμα πιο ενδιαφέρουσα είναι η χρησιμότητά του στους ζώντες οργανισμούς, αφού αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο αλλά και πολύ σημαντικό κομμάτι του μεταβολισμού των φυτών.^[13] Παράλληλα χρησιμοποιείται από μονοκύτταρους μικροοργανισμούς όπως τα διάτομα και διάφοροι σπόγγοι για τη δημιουργία κυτταρικής μεμβράνης ώστε να προστατευτούν, να επιβιώσουν και να αναπαραχθούν, παίζοντας έτσι σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια διαχείριση του πυριτίου.^[14]

I.2: Η χημεία του Διοξειδίου του Πυριτίου (SiO₂)

Το πυρίτιο παρουσιάζει την τάση να σχηματίζει εκτεταμένες αλυσίδες (σε μικρότερο βέβαια βαθμό από τον άνθρακα), φαινόμενο σπάνιο για τα στοιχεία του υπόλοιπου περιοδικού πίνακα. Ενώσεις πυριτίου-υδρογόνου μακριάς αλυσίδας (σιλανίων, πυριτιούχα ανάλογα των αλκανίων) φαίνεται να είναι πολύ ασταθείς σε σχέση με τα αντίστοιχα αλκάνια.^[15] Αυτό δικαιολογείται λόγω των ενεργειών δεσμού C-H, C-O και C-C οι οποίες βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους και άρα οι τρεις δεσμοί έχουν την ίδια πιθανότητα να σχηματιστούν. Αντιθέτως η ενέργεια δεσμού του “Si-O” είναι αισθητά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ενέργεια δεσμού του Si-H και η διπλάσια από την αντίστοιχη ενέργεια του δεσμού Si-Si. Ως εκ τούτου η χημεία του πυριτίου κυριαρχείται από ενώσεις με αλυσίδες και πλέγματα δεσμών πυριτίου-οξυγόνου.^[16] Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂, silica) είναι ένα στερεό ομοιοπολικού πλέγματος στο οποίο κάθε άτομο πυριτίου είναι ενωμένο με ομοιοπολικούς δεσμούς με τέσσερα άτομα οξυγόνου και έχει τετραεδρική διάταξη (Εικόνα I.3). Κάθε άτομο οξυγόνου συνδέεται με ένα άλλο άτομο πυριτίου.^[12]



Εικόνα I. 3: Δομή του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2). (a) Ένα άτομο πυριτίου τετραεδρικά ενωμένο με τέσσερα άτομα οξυγόνου, (b) ένα τμήμα της δομής του SiO_2 με τρία τετράεδρα SiO_4 ενωμένα μεταξύ τους.^[10]

Το διοξείδιο του πυριτίου απαντάται σε δύο μορφές: την κρυσταλλική (quartz, cristobalite, tridymite) και την άμορφη (άμμος και γυαλί). Αποτελεί κύριο συστατικό των ηφαιστιογενών και ιζηματογενών πετρωμάτων καθώς κι ένα σημαντικό συστατικό των ιζημάτων και των εδαφών. Με τη μορφή πυριτικών αλάτων αποτελεί περίπου το 75 wt % του φλοιού της γης, όπως ο ζirkονίτης (ZrSiO_4), ο βιλλεμίτης (Zr_2SiO_4), η βήρυλλος ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ κ.ά.. Το διοξείδιο του πυριτίου (silica) κυρίως απαντάται στη μορφή του χαλαζία (quartz), το οποίο αποτελεί το 12-14 wt % της λιθόσφαιρας. Ορισμένες μορφές όπως “Keatite”, “silicaW” και τα πορώδη αποτελούν προϊόντα τεχνητού κρυσταλλικού διοξειδίου του πυριτίου, τα οποία δεν υπάρχουν ελεύθερα στη φύση.^[17]

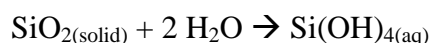
I.2.1: Διαλυτότητα του Διοξειδίου του Πυριτίου (SiO_2)

Η διαλυτοποίηση και ο επανασηματισμός του διοξειδίου του πυριτίου πραγματοποιούνται συνεχόμενα σε ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας της Γης. Η συγκέντρωση των διαλυτών πυριτικών φαίνεται να εξαρτάται ισχυρά από το pH, τη θερμοκρασία και σχετίζεται με διάφορες διαδικασίες όπως διαλυτοποίηση/καθίζηση, απορρόφηση/προσρόφηση, συμπλοκοποίηση κ.ά.^[18] Στον Πίνακα I.1, παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές τιμές συγκέντρωσης διαλυτών πυριτικών σε φυσικά ύδατα.

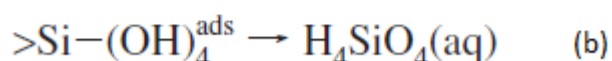
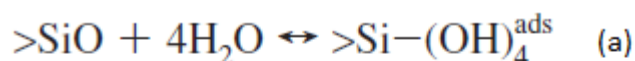
Πίνακας I. 1: Συγκέντρωση διαλυτού Si σε φυσικά ύδατα.^[16]

<u>Φυσικά ύδατα</u>	<u>ppm</u>
Λίμνη	1-3
Μεγάλα ποτάμια	3-15
Θαλασσινό νερό	1-10
Πηγές	2-60
Πηγές σε ηφαιστιογενής περιοχές ή πετρελαιοπηγές	5-300

Αξίζει να σημειωθεί πως ενώ η συγκέντρωση διαλυτού πυριτικού οξέος στην επιφάνεια των θαλάσσιων υδάτων είναι αρκετά μικρή (περίπου 0,0001-0,2 ppm) εμφανίζεται πιο αυξημένη σε μεγάλα βάθη (1-7 ppm).^[18] Η διαδικασία διαλυτοποίησης των πυριτικών αλάτων και του διοξειδίου του πυριτίου σε υδατικά διαλύματα οφείλεται κυρίως στην υδρόλυση των δεσμών “Si-O-Si”, καταλήγοντας σε απελευθέρωση πυριτικού οξέος “Si(OH)₄” στην υδατική φάση. Η πλέον διαλυτή μορφή του διοξειδίου του πυριτίου είναι τα μονομερή, τα οποία περιέχουν ένα μόνο άτομο πυριτίου και μοριακό τύπο: Si(OH)₄. Συνήθως ονομάζονται “ορθοπυριτικά” ή “μονοπυριτικά” οξέα (molybdate-reactive silica). Πρόκειται για αρκετά ασθενή οξέα (pKa 9.8), τα οποία είναι μη ιοντικά σε ουδέτερα και ασθενώς όξινα διαλύματα. Το διαλυτό πυρίτιο παραμένει στη μορφή μονοπυριτικών για μεγάλα χρονικά διαστήματα σε υδατικά διαλύματα, στους 25°C, εφόσον η συγκέντρωσή τους είναι μικρότερη από 0,002 M, αλλά πολυμερίζεται γρήγορα όταν βρεθεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, σχηματίζοντας, αρχικά, πολυπυριτικά οξέα μικρού μοριακού βάρους (ολιγομερή) και στη συνέχεια μεγαλύτερα πολυμερικά είδη (κολλοειδή).^[19] Η διαδικασία του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος θα περιγραφεί σε επόμενο κεφάλαιο αναλυτικότερα. Έχει βρεθεί πως το διοξείδιο του πυριτίου στα θαλάσσια ύδατα^[20, 21] καθώς και στα νερά λιμνών και ποταμών^[22] βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά στη μορφή του μονοπυριτικού οξέος. Τα κολλοειδή σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου διαλυτοποιούνται στο θαλασσινό νερό, το οποίο θεωρείται μη κορεσμένο σε σχέση με το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου. Το καθαρό διοξείδιο του πυριτίου, στη μορφή του χαλαζία, προέρχεται από πλήρως αφυδατωμένο πυριτικό οξύ, ενώ τα πυριτικά άλατα προέρχονται από αφυδατωμένα άλατα μεταλλικών ιόντων με πυριτικό οξύ. Έτσι η διαλυτοποίηση του SiO₂ προς το σχηματισμό διαλυτού πυριτικού οξέος θα μπορούσε να περιγραφεί μέσω επανενυδάτωσης του SiO₂ όπως φαίνεται και στην παρακάτω αντίδραση:^[16]



Η διαδικασία αυτή θα μπορούσε να περιγραφεί με βάση έναν απλό μηχανισμό, ο οποίος περιλαμβάνει τη γρήγορη και αντιστρεπτή προσρόφηση τεσσάρων μορίων νερού στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου και ένα αργό στάδιο υδρόλυσης:



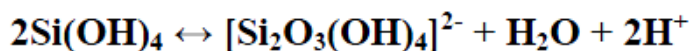
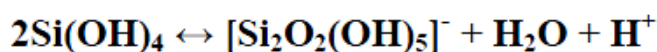
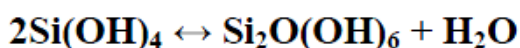
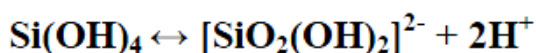
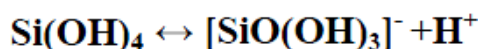
Εικόνα 1.4: Μηχανισμός αντίδρασης διάλυσης του διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂). (a) Πρώτο στάδιο: προσρόφηση τεσσάρων μορίων νερού, (b) δεύτερο στάδιο: υδρόλυση.^[19]

Παρόλο που ο χαλαζίας είναι η πιο σταθερή μορφή του διοξειδίου του πυριτίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο ρυθμός κρυστάλλωσης αυτού είναι εξαιρετικά αργός. Οπότε η υψηλότερη τιμή του ορίου για τη συγκέντρωση διαλυτού Si στο νερό ελέγχεται από τη διαλυτότητα του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου (Πίνακας I.2).^[18]

Πίνακας I. 2: Συγκέντρωση διαλυτού Si σε φυσικά ύδατα ^[18]

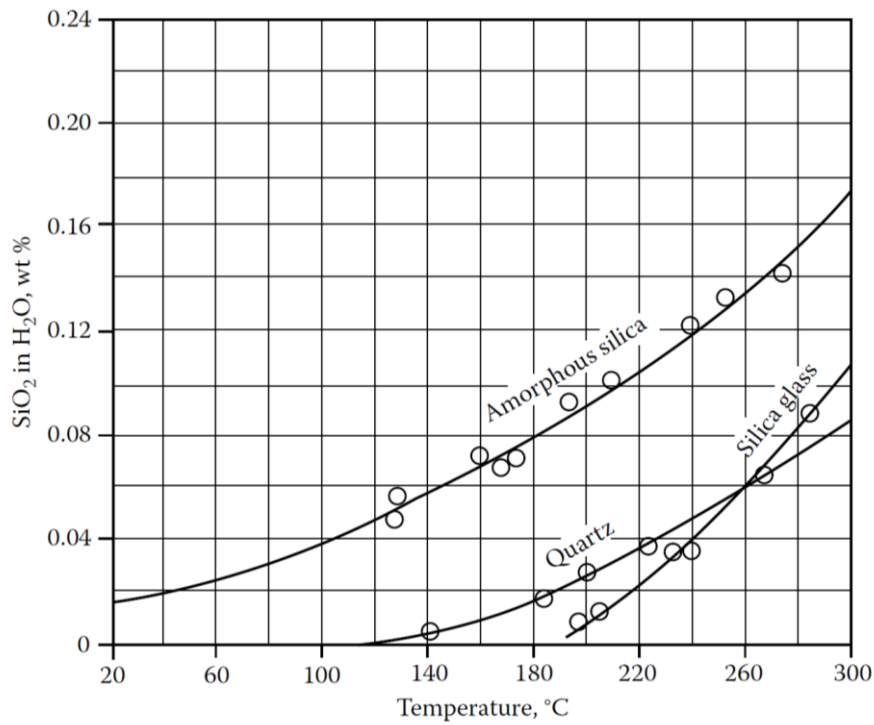
Concentration of Si in some natural waters [2]	
	Si (mg/l)
Soil solution	1–40
Ground water	0.8–15
Soda lake	44
Sea water, bulk	1–7
Sea water, surface	0.0001–0.2
Quartz	5
Silica (amorph.)	36–70

Όμως η διάλυση του διοξειδίου του πυριτίου δεν περιγράφεται από μια απλή αντίδραση όπως αυτή αναγράφεται παραπάνω, αλλά από ένα πολύπλοκο σύστημα αντιδράσεων ισορροπίας όπως φαίνεται παρακάτω:



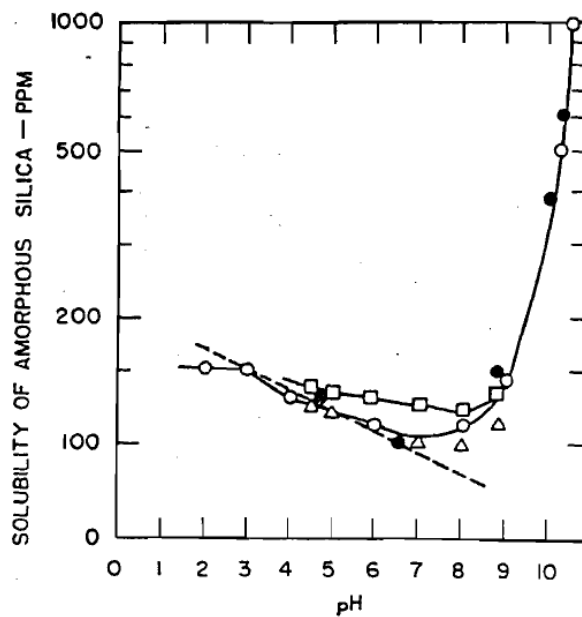
Η διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου είναι μια ιδιότητα η οποία έχει βρεθεί να εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες, όπως η τιμή pH, η θερμοκρασία, η παρουσία αλάτων, η μορφή στην οποία βρίσκονται τα πυριτικά σωματίδια κ.ά.

Όσον αφορά τη θερμοκρασία, με την αύξηση αυτής αυξάνεται αναλογικά και η διαλυτότητα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Εικόνα I.5) ενώ ταυτόχρονα φαίνεται πως το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου είναι συγκριτικά πιο ευδιάλυτο από το κρυσταλλικό.^[23]



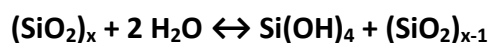
Εικόνα I. 5: Εξάρτηση της διαλυτότητας από τη θερμοκρασία του συστήματος αλλά και τη μορφή του διοξειδίου του πυριτίου.^[23]

Ωστόσο η εξάρτηση της διαλυτότητας του διοξειδίου του πυριτίου από το pH διαφέρει από την απλή σχέση που παρατέθηκε παραπάνω. Σε τιμές pH έως 9 η διαλυτότητα του άμορφου SiO₂ είναι σχετικά σταθερή (100-150 ppm στους 25°C). Οι παρατηρούμενες διαφορές εξηγήθηκαν λόγω του διαφορετικών μεγεθών σωματιδίων αλλά και της ύπαρξης επιμολύνσεων. Σε τιμές pH 9-10 υπάρχει μια εμφανής αύξηση στη διαλυτότητα του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της Εικόνας I.6.^[24]



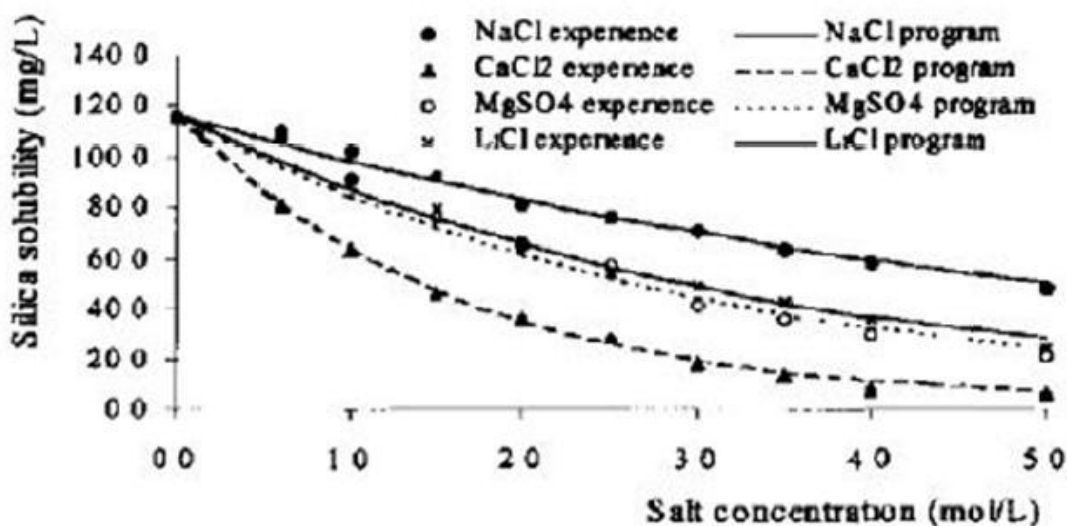
Εικόνα I. 6: Η διαλυτότητα του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου σε σχέση με το pH^[24]

Η αύξηση της διαλυτότητας σε πιο βασικά pH αποδόθηκε στο σχηματισμό του πυριτικού ιόντος $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με το ουδέτερο μονομερές $\text{Si}(\text{OH})_4$ και κατ' επέκταση με το διοξείδιο του πυριτίου:



Έτσι σε υψηλότερες τιμές pH το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου διαλύεται προς το σχηματισμό μονομερούς πυριτικού οξέος, το οποίο μετατρέπεται στην ανιοντική του μορφή, λόγω αποπρωτονίωσης. Οι αρνητικά φορτισμένες σιλανόλες απωθούνται μεταξύ τους καταλήγοντας σε παρεμπόδιση του επανασχηματισμού διοξειδίου του πυριτίου.

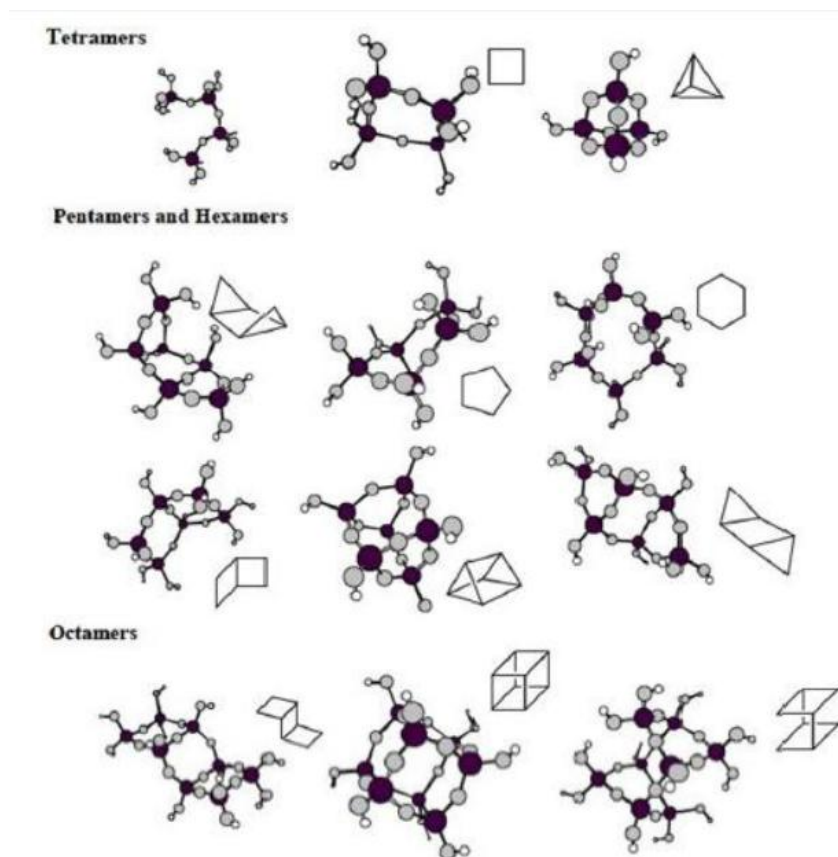
Άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει άμεσα τη διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου είναι η παρουσία ή μη ευδιάλυτων αλάτων.^[25] Μέσα από πολλές έρευνες και μελέτες έχει βρεθεί πως άλατα όπως CaCl_2 και MgSO_4 επιδρούν στη διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου και μάλιστα με αντίστροφη σχέση (Εικόνα I.7) ενώ ακόμα έχει διαπιστωθεί πως αναλογικά με την αύξηση της ιοντικής ακτίνας μονοσθενών κατιόντων αυξάνεται και η διαλυτότητα του SiO_2 .



Εικόνα I. 7: Οι θεωρητικές και πειραματικές τιμές διαλυτότητας του SiO_2 συγκριτικά με τη συγκέντρωση αλάτων.^[25]

I.2.2: Πολυμερισμός του Διοξειδίου του Πυριτίου

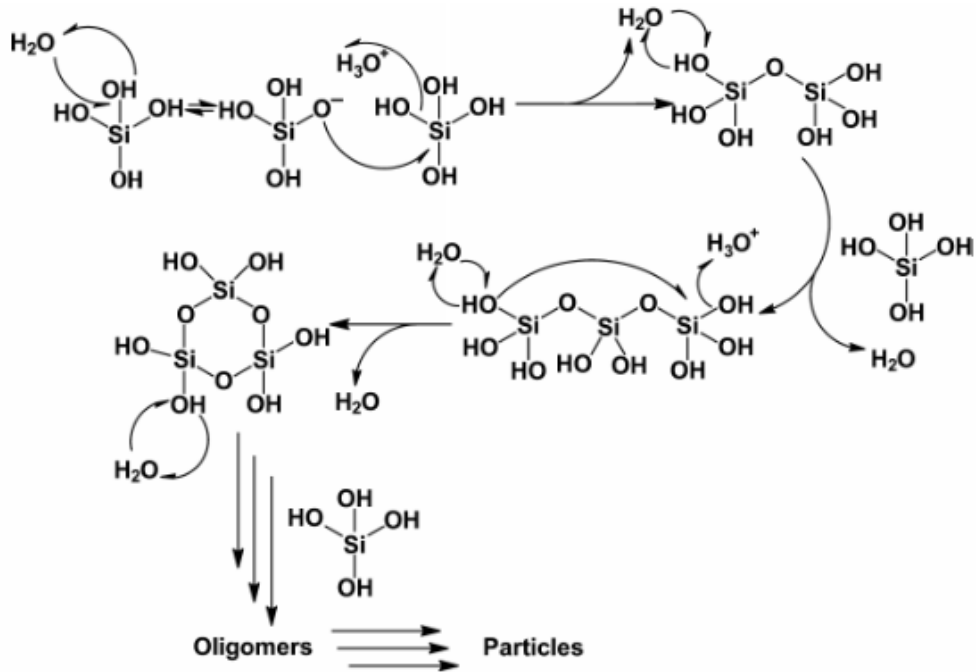
Ο σχηματισμός του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) είναι στην πραγματικότητα αποτέλεσμα πολυμερισμού. Όταν το πυριτικό οξύ ή/και τα πυριτικά ιόντα συμπυκνώνονται, μέσω διαδικασίας πολυμερισμού, σχηματίζουν μια πληθώρα δομικών μορφολογιών: δακτυλίους, διασταυρωμένες πολυμερικές αλυσίδες, ολιγομερείς δομές κ.ά. Μερικά παραδείγματα τέτοιων πολυμερικών δομών με αυξημένη σταθερότητα φαίνονται στην Εικόνα I.8 .



Εικόνα I. 8: Δομές αναπτυσσόμενων πολυμερικών ειδών με τη μέγιστη δυνατή σταθερότητα. ^[26]

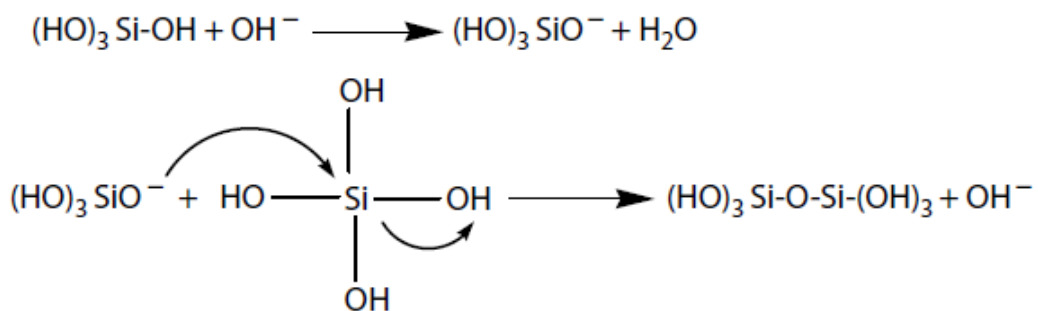
Η προκύπτουσα κλίμακα του διοξειδίου του πυριτίου, που είναι ένα άμορφο προϊόν (κολλοειδές), στην πραγματικότητα αποτελεί ένα πολύπλοκο μίγμα από τα παραπάνω συστατικά ενωμένα μέσω δεσμών Si-O-Si .^[27] Η κατακρήμνιση SiO_2 ενισχύεται συνήθως σε υδατικά συστήματα όπου τα επίπεδα των πυριτικών ειδών είναι αρκετά υψηλά. Πιο συγκεκριμένα, το πυριτικό οξύ σε υπέρκορα διαλύματα όπου η συγκέντρωση είναι ίση ή μεγαλύτερη από $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, υπόκειται ταχύ πολυμερισμό. Η διαδικασία του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος ξεκινά με τη συμπύκνωση δύο μονομερών $\text{Si}(\text{OH})_4$, με ταυτόχρονη απώλεια ενός μορίου νερού, σχηματίζοντας έτσι αρχικά ένα διμερές. Το διμερές αυτό ονομάζεται διπυριτικό οξύ (disilicic acid).

Αναλυτικότερα, η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι μια πυρηνόφιλη υποκατάσταση τύπου SN₂ (Εικόνα I.9), σύμφωνα με την οποία ένα αποπρωτονιωμένο, αρνητικά φορτισμένο πυριτικό ιόν, και πιο συγκεκριμένα το πυρηνόφιλο άτομο οξυγόνου ενός από τους δεσμούς Si-OH, προσβάλλει το άτομο πυριτίου ενός δεύτερου, ουδέτερου μορίου πυριτικού οξέος.



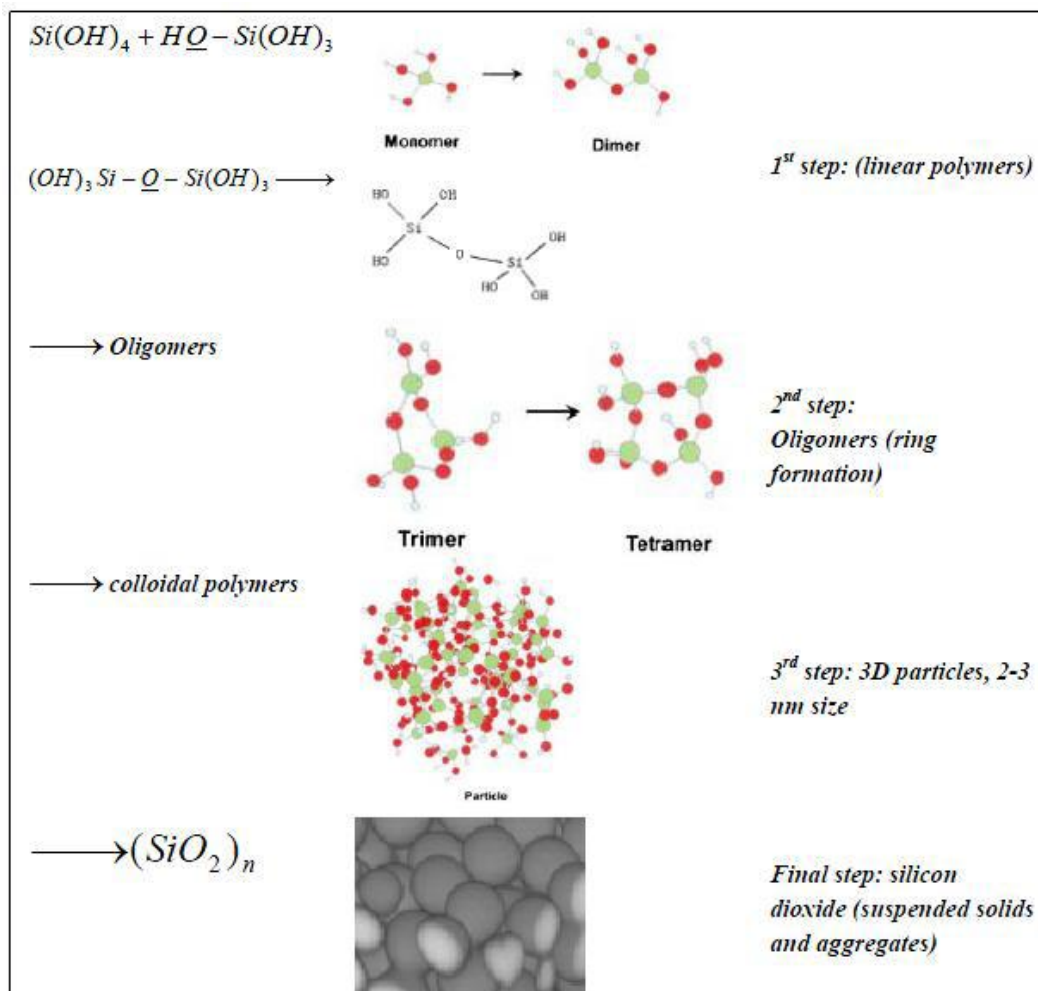
Εικόνα I. 9: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της αντίδρασης SN₂ του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος.^[28]

Η διαδικασία αυτή οδηγεί στο σχηματισμό γέφυρας “Si-O-Si”, με αποβολή νερού και δημιουργία του διμερούς, το οποίο συνεχίζει να υφίσταται περαιτέρω προσβολή. Τα αρχικά στάδια της διαδικασίας πολυμερισμού του πυριτικού οξέος απεικονίζονται στην Εικόνα I. 10.^[25]



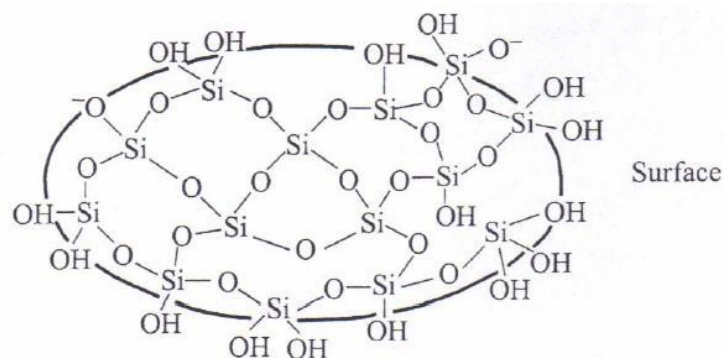
Εικόνα I. 10: Σχηματική αναπαράσταση των αρχικών σταδίων του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος.^[25]

Σε ουδέτερο pH (6-8), παρόλο που το pKa του πυριτικού οξέος είναι 9.8, κάποια λίγα μόρια θα ιοντιστούν (~0,18%) και θα αντιδράσουν αυτομάτως με ουδέτερα μόρια μονοπυριτικού οξέος προς το σχηματισμό ολιγομερών. Η διαδικασία του πολυμερισμού είναι αυθόρμητη, και οδηγεί σε σχηματισμό ολιγομερών μικρού μοριακού βάρους. Αυτά στη συνέχεια δρουν ως πυρήνες για το σχηματισμό σταθερών σωματιδίων τα οποία τελικά συσσωματώνονται σχηματίζοντας γέλη. Τα ιόντα υδροξυλίου του νερού καταλύουν την παραπάνω διαδικασία, καθώς ιοντίζουν τα ουδέτερα μόρια πυριτικού οξέος προς το σχηματισμό πυριτικών ιόντων, τα οποία στη συνέχεια λειτουργούν ως πυρηνόφιλα στην πυρηνόφιλη υποκατάσταση.^[28] Όσο πληθαίνουν τα φορτισμένα μονομερή σωματίδια πυριτικού οξέος $(\text{HO})_3\text{SiO}^-$ τόσο επιταχύνεται η διαδικασία του πολυμερισμού, καθώς αυτά λειτουργούν ως βάσεις για την ανάπτυξη περισσότερων νέων δεσμών Si-O-Si. Αμέσως μετά το σχηματισμό του διμερούς, η ταχύτητα πολυμερισμού αυξάνεται σημαντικά καθώς η σταθερά ιοντισμού των πολυμερικών μονάδων είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των μονομερών, καθιστώντας αυτό το πρώτο στάδιο σχηματισμού του διμερούς, το πιο κρίσιμο για τη διαδικασία του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος. Ακολουθεί με την ίδια λογική ο σχηματισμός τριμερών, τετραμερών και ολιγομερών, καθώς η δημιουργία δεσμών Si-O-Si αυξάνει την οξύτητα της ομάδας Si-OH, κάνοντας τις ομάδες αυτές πιο ηλεκτρονιόφιλες και κατάλληλες για περαιτέρω προσθήκη μονομερών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την τυχαία ανάπτυξη πολυμερικής αλυσίδας, παράγοντας κολλοειδή σωματίδια μεγέθους 2-3 νανομέτρων.^[29] Η διαδικασία πολυμερισμού του πυριτικού οξέος παρουσιάζεται στην Εικόνα I.11.



Εικόνα I. 11: Σχηματική αναπαράσταση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος. [29]

Τέλος περαιτέρω προσκόλληση μονομερών στην αυξανόμενη αλυσίδα ολιγομερών καταλήγει σε σχηματισμό ινωδών συσσωματωμάτων, τα οποία συνεχίζουν να αυξάνονται σε μέγεθος καθώς η προσθήκη επιπλέον μονομερών συνεχίζει να λαμβάνει μέρος. Με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο με πολλούς συνεχόμενους δεσμούς Si-O-Si, όπως αυτό που απεικονίζεται στην Εικόνα I.12.^[30] Το τετράεδρο $[SiO_4]$ αποτελεί τη βασική δομική μονάδα για το σχηματισμό του πολυμερούς SiO_2 .



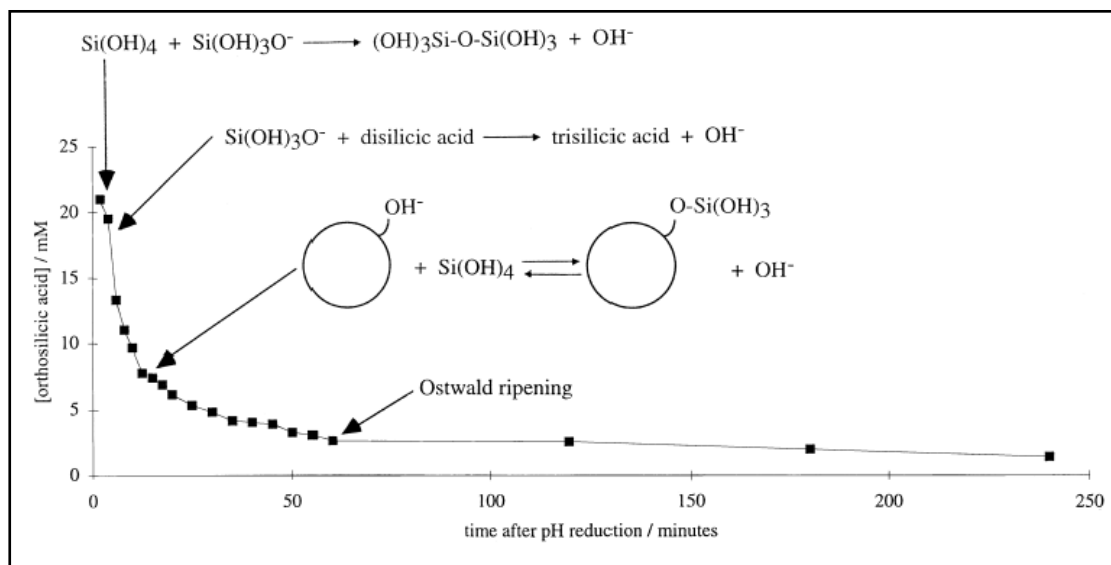
Εικόνα I. 12: Σχηματική απεικόνιση του πολυμερούς SiO_2 . [30]

Καθώς ο πολυμερισμός προχωρά και τα επίπεδα του μονομερούς πυριτικού οξέος μειώνονται (κάτω από το όριο διαλυτότητας), τα μικρότερα, πιο διαλυτά σωματίδια SiO_2 διαλυτοποιούνται, παράγοντας ξανά μονομερή πυριτικού οξέος. Αυτά στη συνέχεια εναποτίθενται στην επιφάνεια των μεγαλύτερων σωματιδίων, διαδικασία που ονομάστηκε Ostwald ripening process.^[31]



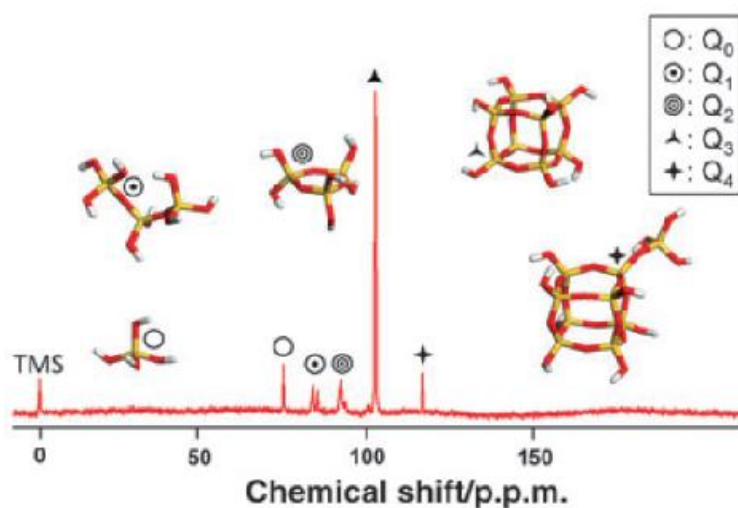
Εικόνα I. 13: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας "Ostwald ripening".

Καθώς τα σωματίδια άμορφου SiO_2 αυξάνουν σε μέγεθος (έως μερικά nm) φορτίζονται αρνητικά και το pK_a των επιφανειακών ομάδων σιλανόλης έχει βρεθεί να είναι περίπου 6,8. Σε ουδέτερο pH (6-8), τα μεγαλύτερα σωματίδια συνεχίζουν να αυξάνουν σε μέγεθος όπως περιγράφηκε παραπάνω (σαν ξεχωριστά σωματίδια), μέχρις ότου τα επίπεδα του διαλυτού πυριτίου να φτάσουν την διαλυτότητα του άμορφου SiO_2 , καθώς είναι αρνητικά φορτισμένα και απωθούνται μεταξύ τους. Η παραπάνω διαδικασία απεικονίζεται στο διάγραμμα της Εικόνας I.14, στο οποίο φαίνεται η μεταβολή συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος.^[28]



Εικόνα I. 14: Μεταβολή της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος, "Ostwald ripening process".^[31]

Για να μπορέσει να διερευνηθεί η πληθώρα πυριτικών σωματιδίων που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού, όπως φαίνεται και παραπάνω, χρησιμοποιούνται αρκετές τεχνικές. Σε μοριακό επίπεδο, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού του ^{29}Si επιτρέπει τη μελέτη του τρόπου με τον οποίο συνδέονται τα άτομα στα διάφορα πυριτικά είδη καθώς και το βαθμό του πολυμερισμού, συγκρίνοντας τις εντάσεις των σημάτων Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 . Στην Εικόνα I.15 απεικονίζεται ένα φάσμα NMR ^{29}Si , ενός διαλύματος πυριτικών ειδών.



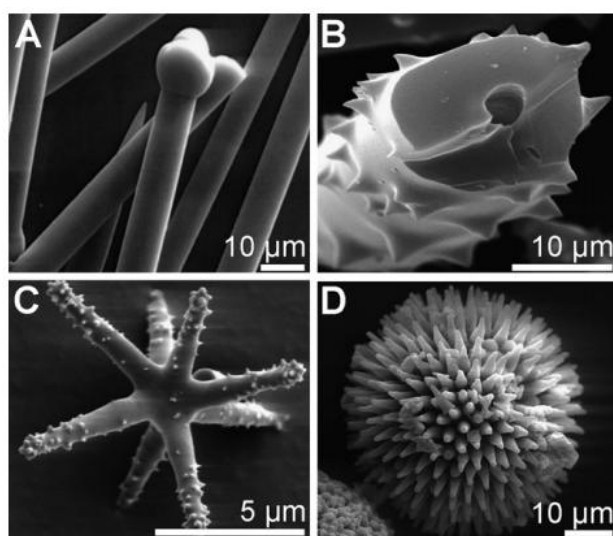
Εικόνα I. 15: Φάσμα NMR ^{29}Si υγρής κατάστασης πυριτικών ειδών σε υδατικό διάλυμα TMA.^[28]

Οι κορυφές ονομάζονται Q^0 - Q^4 ανάλογα με το πόσους δεσμούς Si-OH διαθέτουν τα άτομα πυριτίου (ή πόσα από τα οξυγόνα ενός ατόμου πυριτίου προσδένονται με δεύτερο άτομο πυριτίου), απεικονίζοντας το βαθμό πολυμερισμού του πυριτικού είδους. Έτσι στο πλήρως πρωτονιωμένο μονομερές $\text{Si}(\text{OH})_4$ αντιστοιχεί η κορυφή Q^0 , στο διμερές $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Si}(\text{OH})_3$ αντιστοιχεί η κορυφή Q^1 , στο τριμερές $\text{Si}_3(\text{OH})_6\text{O}_3$ αντιστοιχεί η κορυφή Q^2 , κτλ. Τέλος, η κορυφή Q^4 αντιστοιχεί σε ένα πλήρως πολυμερισμένο πυριτικό οξύ, το οποίο έχει τέσσερα γειτονικά πυρίτια, ενωμένα μέσω γεφυρωτικών οξυγόνων.

I.3: Το Διοξειδίου του Πυριτίου στο Βιολογικό Κόσμο

Το διοξείδιο πυριτίου, η πιο άφθονη ένωση στο φλοιό της γης, είναι παράλληλα και πολύ διαδεδομένη στα βιολογικά συστήματα. Ορυκτά που σχηματίζονται σε βιολογικό περιβάλλον εμφανίζουν ασυνήθιστες φυσικές ιδιότητες και δομές με περιοδικότητα μεγάλου μήκους.^[28] Το πυρίτιο απαντάται σε πολύ μεγάλο ποσοστό στο φλοιό της Γης με τη μορφή πυριτιούχων ορυκτών. Τέτοια πετρώματα πυριτίου έχουν πολύ βασική βιολογική λειτουργία καθώς έχουν την ικανότητα να απορροφούν νερό αλλά και διάφορα κατιοντικά είδη, απαραίτητα για τους φυτικούς οργανισμούς, καθιστώντας το έδαφος γόνιμο.^[32] Ο βιολογικός σχηματισμός (biomineralization)

είναι πολύ διαδεδομένος στη φύση: στα βακτήρια, τα μονοκύτταρα πρωτεύοντα, τα φυτά, τα ασπόνδυλα αλλά και σπονδυλωτά. Όσον αφορά τους ζώντες οργανισμούς, το διοξείδιο πυριτίου παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλές μορφές ζωής, όπως στο σχηματισμό σκελετού σε μονοκύτταρους οργανισμούς, στο σχηματισμό σκληρών μίσχων αλλά και μυτερών άκρων στα φυτά, για προστασία. Τα ζώα διαθέτουν περίπου μισό γραμμάριο διοξειδίου του πυριτίου για το σχηματισμό οστών. [27] Θαλάσσιοι οργανισμοί, όπως τα διάτομα αλλά και ορισμένα είδη σπόγγων σχηματίζουν το εξωτερικό τους κέλυφος χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη πυριτικό οξύ που προσλαμβάνουν από το υδάτινο περιβάλλον, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπουν σε άμορφο διοξείδιο του πυριτίου (Εικόνα I. 16) .



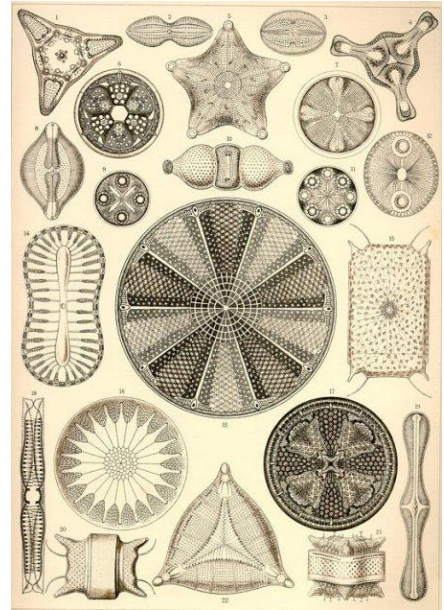
Εικόνα I.16: Απεικόνιση SEM: A) *Suberites domuncula*, B) *Lubomirskia baicalensis*, C) σφαιρικό και D) αστεροειδές *Geodia cydonium*. [36]

Ο βιολογικός αυτός σχηματισμός διοξειδίου του πυριτίου (biosilica) λαμβάνει χώρα σε περιβάλλοντα μη κορεσμένα σε σχέση με τη συγκέντρωση πυριτίου και σε συνθήκες ουδέτερου pH και σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών (4-40°C). [26,28] Παρά τη διαδεδομένη ύπαρξη και τη σπουδαιότητα της λειτουργίας του, λίγα είναι γνωστά για το διοξείδιο του πυριτίου όπως παράγεται από τους βιολογικούς οργανισμούς καθώς και για τους μηχανισμούς μέσω των οποίων σχηματίζονται ελεγχόμενες μικροσκοπικές και μακροσκοπικές δομές στην κλίμακα νανομέτρων. [29] Τα διάτομα εμφανίζουν μεγάλο ενδιαφέρον μεταξύ των πλαγκτονικών φυκών. Ως διάτομα χαρακτηρίζονται μικροσκοπικοί, μονοκύτταροι, ευκαρυωτικοί και αρκετά ποικιλόμορφοι οργανισμοί οι οποίοι προσλαμβάνουν από το περιβάλλον τους διαλυτό πυρίτιο, το μεταφέρουν στο εσωτερικό του κυττάρου και το χρησιμοποιούν κατά τη δημιουργία άκαμπτων κυτταρικών τοιχωμάτων, γνωστά ως κελύφη, αποτελούμενα από άμορφο SiO₂. [33] Τα διάτομα έκαναν την εμφάνισή τους περίπου 185 εκατομμύρια χρόνια πριν και εμφανίζονται σε αποχρώσεις του κίτρινου και καφέ,

λόγω της ύπαρξης καροτενοειδών χρωστικών. Είναι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί και τείνουν να σχηματίζουν αποικίες σε θαλάσσια πετρώματα, όπως φαίνεται στην Εικόνα I.17.

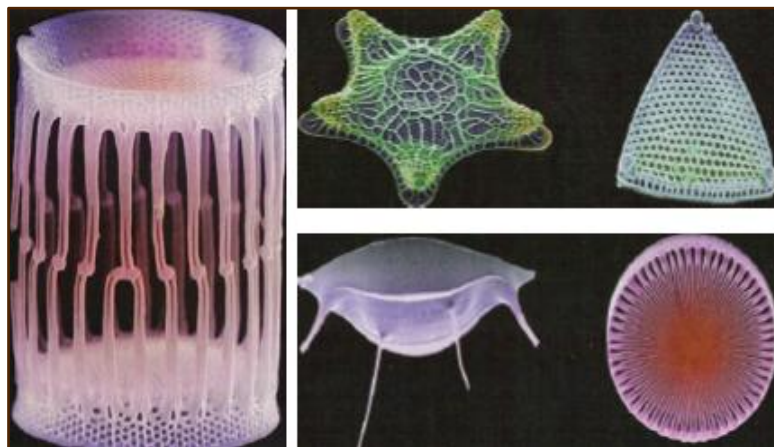


Εικόνα I. 17: Αποικίες διατόμων σε θαλάσσιους βιότοπους.



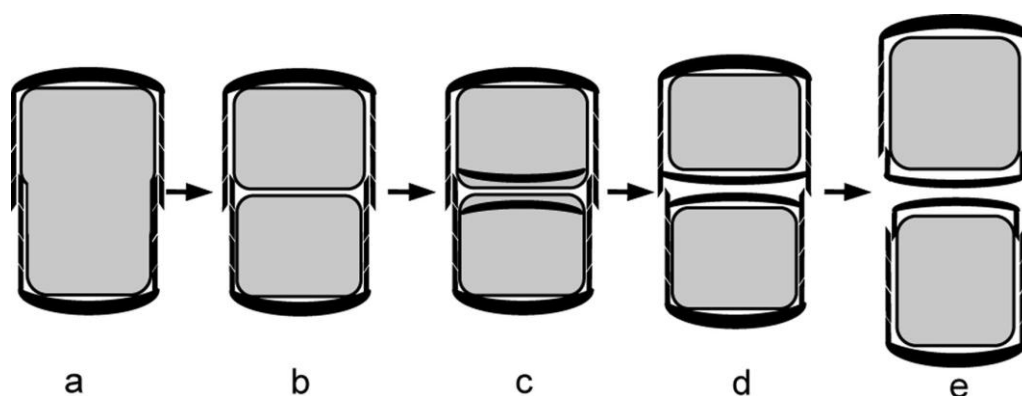
Εικόνα I. 18: Απεικόνιση των διάφορων μορφολογιών των διατόμων. E. Hackel “Kunstformen der Natur”.

Αυτοί οι «κοσμοπολίτικοι» συμβιωτικοί οργανισμοί μεγέθους μερικών μικρομέτρων (2-200 μm), είναι ευρέως διαδεδομένοι κατά κύριο λόγο σε θαλάσσια οικοσυστήματα και αποτελούν ένα σημαντικό μέρος των φυτοπλαγκτονικών οργανισμών. Τα διάτομα έχουν μεγάλο βιολογικό ενδιαφέρον λόγω των εντυπωσιακών μοτίβων των κυτταρικών τοιχωμάτων τους από διοξείδιο του πυριτίου και εμφανίζουν πολλές εφαρμογές στην επιστήμη και ιδιαίτερα στην αναπτυσσόμενη νανοτεχνολογία. Επί του παρόντος, έχει εκτιμηθεί η ύπαρξη πάνω από 100.000 διαφορετικών ειδών διατόμων, τα οποία διακρίνονται με βάση το σχήμα και τις μοναδικές μορφολογίες του κυτταρικού τους τοιχώματος^[34] (Εικόνα I.18 και Εικόνα I.19).



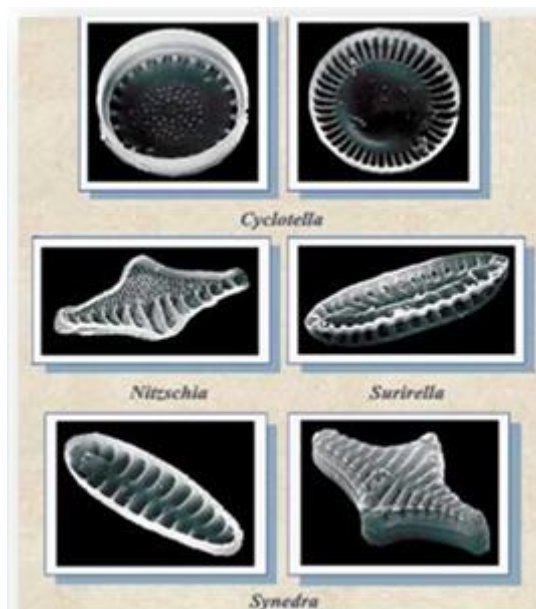
Εικόνα I.19: Απεικόνιση των διάφορων σχημάτων και μορφολογιών των κελυφών των διατόμων. ^[11]

Αυτοί οι οργανισμοί ελέγχουν το σχηματισμό της ανόργανης μεμβράνης από SiO₂ αλλά και τη δημιουργία των μορφολογιών με μεγάλη ακρίβεια, από γενιά σε γενιά, γεγονός το οποίο είναι ενδεικτικό της ικανότητας των οργανισμών αυτών για πλήρη μοριακό έλεγχο. Η ανάγκη για ταχύ πολυμερισμό του αποθηκευμένου διαλυτού πυριτικού οξέος ώστε να σχηματιστεί το εξωτερικό κέλυφος παρουσιάζεται κατά την κυτταρική διαίρεση του μικροοργανισμού. Ένα γενικό σχήμα της κυτταρικής διαίρεσης των διατόμων παρουσιάζεται στην Εικόνα I. 20.^[35]



Εικόνα I.20: Σχηματική αναπαράσταση κυτταρικής διαίρεσης διατόμου. a) Μητρικό κύτταρο έτοιμο για αναπαραγωγή, b) φαίνονται τα δύο θυγατρικά κύτταρα μέσα στη θήκη του μητρικού κυττάρου, c) σύνθεση της βαλβίδας μέσα στο θυγατρικό κύτταρο, d) και e) διαδικασία διαχωρισμού των θυγατρικών κυττάρων.^[35]

Τα διάτομα, λοιπόν, χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός διάφανου πυριτικού κυτταρικού τοιχώματος, το οποίο περικλείει μέσα τον όγκο του κυττάρου, και ονομάζεται «θήκη» (valve). Η μορφή των θηκών διακρίνεται για την ποικιλομορφία (Εικόνα I.21) της καθώς είναι διάτρητη και μπορεί να φέρει περίπλοκες δομές όπως ραβδώσεις, πόρους και προεξοχές. Έχει βρεθεί ότι οι εξωτερικές μεμβράνες αποτελούνται από σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (μεγέθους 50-100 nm) τα οποία περιβάλλονται από οργανική ύλη η οποία περιλαμβάνει υδατάνθρακες και πρωτεΐνες.^[36]

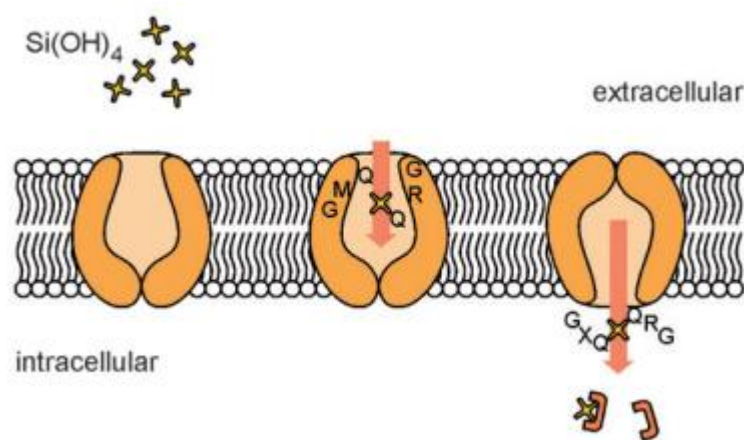


Εικόνα I.21: Απεικόνιση διαφόρων μορφολογιών κελυφών των διατόμων.^[33]

Το κομμάτι που έχει ελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας είναι η ικανότητα που εμφανίζουν αυτοί οι μικροοργανισμοί να συλλέγουν επιλεκτικά

μεγάλες συγκεντρώσεις μονοπυριτικού οξέος, αρκετά μεγαλύτερες (μερικών εκατοντάδων mmol/L) από το όριο διαλυτότητας του διοξειδίου του πυριτίου, υπό ανάλογες συνθήκες, από τον περιβάλλοντα χώρο, ακόμα κι όταν η συγκέντρωση αυτού είναι αρκετά χαμηλή (~ 70 μM).

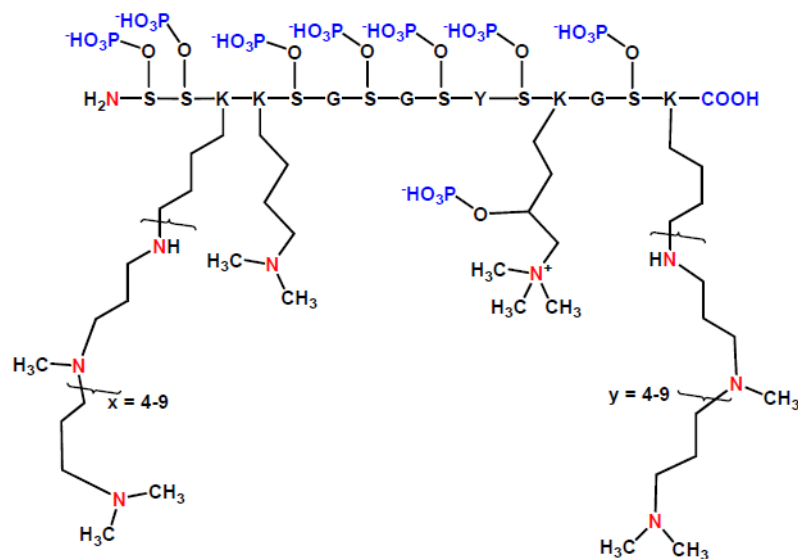
Ειδικές πρωτεΐνες μεταφοράς (Silicon Transport Proteins- SIT) (Εικόνα I.22) βρέθηκαν να παίζουν σημαντικό ρόλο στην μεταφορά του πυριτίου στο εσωτερικό του κυττάρου, μέσω πρόσδεσης με το πυριτικό οξύ.^[37] Τελικά η σύνθεση των νέων θηκών, κατά την κυτταρική διαίρεση, πραγματοποιείται σε ειδικά θυλάκια, υψηλής εξειδίκευσης, στο εσωτερικό του κυττάρου, τα οποία ονομάζονται Silicon Deposition Vesicles (SDVs) και το pH των οποίων έχει βρεθεί να είναι γύρω στο 5.^[36] Αρκετές αναφορές έχουν γίνει, χωρίς όμως να υπάρχουν αποδείξεις, σχετικά με την ύπαρξη ειδικού χώρου αποθήκευσης (silicon pool) του διαλυτού πυριτίου μέσα στο κύτταρο, το οποίο έχει υποθεθεί ότι παρέχει το πυρίτιο που απαιτείται για το σχηματισμό του νέου κελύφους.^[38] Μέσω φασματοσκοπίας ²⁹Si NMR, σε ζωντανά διάτομα (*Navicula Pelliculosa*), βρέθηκε ότι το διαλυτό πυρίτιο υπάρχει κυρίως στη μορφή ορθοπυριτικού οξέος, ενώ ένα 5-10% υπάρχει, προσωρινά, στη μορφή οργανοπυριτικού συμπλόκου.^[40] Προτάθηκε έτσι η αλληλεπίδραση του πυριτίου στο εσωτερικό του κυττάρου με οργανική ύλη. Η μετακίνηση του πυριτίου στο εσωτερικό του κυττάρου και η μεταφορά του στο κυστίδιο SDV δεν είναι ακόμη γνωστά.



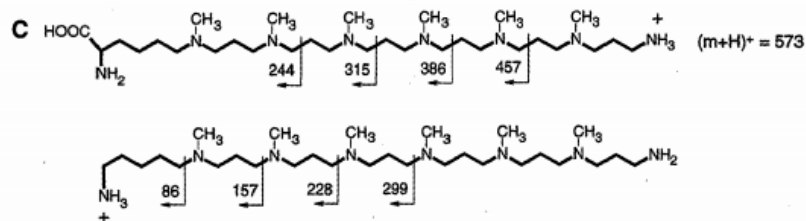
Εικόνα I.22: Σχηματική αναπαράσταση μεταφοράς του πυριτίου στα διάτομα.^[36]

Αξίζει να σημειωθεί πως πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε διάτομα όπως *Navicularpelliculosa*, επιβεβαίωσαν ότι κατά τη διαδικασία ωρίμανσης των θηκών το pH των SDV γίνεται αρκετά όξινο και στήριξαν την υπόθεση ότι το pH του SDV παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό του διοξειδίου του πυριτίου στα διάτομα, διευκολύνοντας μια γρήγορη πυρήνωση και συσσωμάτωση των σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου και τελικά αυξάνοντας το ρυθμό δημιουργίας ώριμων θηκών.^[41] Τα κυτταρικά τοιχώματα των διατόμων θεωρούνται παράδειγμα ελεγχόμενης παραγωγής νανοδομημένου διοξειδίου του πυριτίου. Όμως οι

μηχανισμοί που επιτρέπουν τη διαδικασία σχηματισμού αυτών να πραγματοποιηθεί φαίνεται να είναι αρκετά πολύπλοκοι. Σε συνδυασμό με τα παραπάνω δεδομένα, έρευνες αναφέρουν επίσης την ύπαρξη πολυκατιοντικών πεπτιδίων, τα οποία απομονώθηκαν από τα κυτταρικά τοιχώματα των διατόμων. Αυτά τα πεπτίδια φαίνεται να δημιουργούν δίκτυα σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου μέσα σε δευτερόλεπτα από τη στιγμή που προστίθενται σε διάλυμα πυριτικού οξέος. Τρεις κατηγορίες τέτοιων πρωτεϊνών έχουν ταυτοποιηθεί, στην οργανική μήτρα του κυτταρικού τοιχώματος του διατόμου *Cylindrotheca fusiformis*: frustulins, plearalins και silaffins^[42]. Οι πρώτες έχουν βρεθεί να διατηρούν τη δομική και μηχανική ακεραιότητα του κυτταρικού τοιχώματος, λόγω της συνεχής διανομής τους μέσα στο κύτταρο. Οι σιλαφίνες όμως είναι εκείνες οι οποίες έχουν προσελκύσει την περισσότερη προσοχή λόγω της ικανότητάς τους να προκαλούν και να ρυθμίζουν την καθίζηση SiO₂ σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Οι σιλαφίνες, των οποίων η δομή φαίνεται στην Εικόνα I.23, αποτελούν πολυπεπτίδια τροποποιημένα με αμινομάδες (Εικόνα I.24) (π.χ. φέρουν πολυαμίνη αποτελούμενη από 6-11 επαναλαμβανόμενες μονάδες “N-methyl-propylamine”). Αυτές οι τροποποιήσεις φαίνεται να επηρεάζουν την ικανότητα των σιλαφινών να κατακρημνίζουν νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου.^[43]



Εικόνα I. 23: Σχηματική αναπαράσταση της δομής σιλαφινών.^[42]



Εικόνα I.24: Σχηματική αναπαράσταση της δομής τροποποιημένων κατάλοιπων λυσίνης.^[42]

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί πως οι βιολογικές σιλαφίνες φέρουν επιπλέον μεταμεταφραστικές τροποποιήσεις (post-translational modifications) όπως φωσφορυλίωση στα κατάλοιπα σερίνης. Αυτά τα υψηλά επίπεδα φωσφορυλίωσης είναι πολύ σημαντικά για τη βιολογική δραστηριότητα. Ακόμη η αμφοτεριονική δομή των σιλαφινών βοηθά το σχηματισμό υπερμοριακών συσσωματωμάτων.^[43]

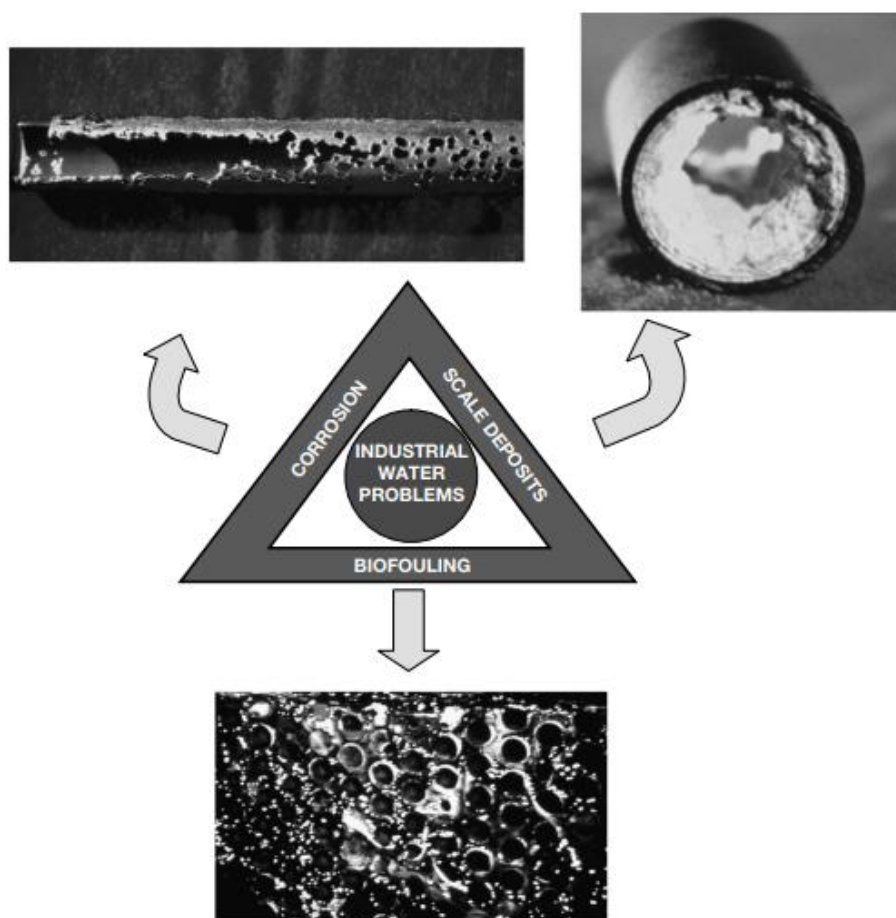
I.3.1: Extreme biosilicification

Το ενδιαφέρον για τη βιοποικιλότητα και την οικολογία σε περιβάλλοντα με ακραίες συνθήκες έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια και έχει οδηγήσει στην ανακάλυψη ύπαρξης ζωής σε περιβάλλοντα που είχαν παλαιότερα χαρακτηριστεί ως ακατοίκητα. Επί παραδείγματι έχουν βρεθεί πληθυσμοί να ευημερούν στις θερμές πηγές του Yellowstone. Μια ενδιαφέρουσα περίπτωση είναι είδη της τάξης των Cyanidium (Caldarium και Galdieria), ένα είδος κόκκινου φύκου το οποίο επιβιώνει σε περιβάλλον με πολύ χαμηλές τιμές pH (0.05–4), υψηλές θερμοκρασίες (50-80°C) και μεγάλες συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων, όπως Cd, Ni, Fe, As, τα οποία είναι πολύ τοξικά για σχεδόν όλους τους γνωστούς οργανισμούς. Το είδος αυτό πραγματοποιεί, όπως και τα διάτομα, τη διαδικασία πολυμερισμού πυριτίου για το σχηματισμό του κελύφους του, ακόμη και κάτω από αυτές τις συνθήκες, γεγονός το οποίο το καθιστά μοναδικό εφόσον αυτή η διαδικασία εξακολουθεί να είναι εργαστηριακά αδύνατη να πραγματοποιηθεί.^[44] Έχει επισημανθεί λοιπόν πως για να καταφέρει να επιβιώνει σε τέτοιες συνθήκες το είδος αυτό έχει συγκεκριμένη μορφή κυτταρικού τοιχώματος αλλά και την ικανότητα να ρυθμίζει το pH.^[45] Ακόμη, ορισμένα είδη φυκών έχουν βρεθεί να αποικίζουν σε περιβάλλοντα με θερμοκρασίες μικρότερες από 0°C. *Chlamydomonas nivalis* συναντώνται συχνά σε υψηλού υψομέτρου χιονοπέδια, όπου διατηρούν την ικανότητα να φωτοσυνθέτουν παρά τις χαμηλές θερμοκρασίες και τα υψηλά επίπεδα υπερϊώδους ακτινοβολίας. Οπότε εγείρονται πολλά ερωτήματα γύρω από το ποια είναι τα μόρια εκείνα τα οποία καθιστούν αυτή τη διεργασία δυνατή κάτω από τέτοιες τις συνθήκες.

I.4: Το Διοξειδίου του Πυριτίου στο Βιομηχανικό Κόσμο

Η δυνατότητα του ανθρώπου να μετατρέπει το νερό που υπάρχει φυσιολογικά στον φλοιό αλλά και στα έγκατα της γης σε πόσιμο, δηλαδή ασφαλές για κατανάλωση, είναι μια από τις πιο αναγκαίες για την επιβίωσή του. Τα συστήματα αφαλάτωσης όμως μαστίζονται από προβλήματα εναπόθεσης οργανικών, ανόργανων, κρυσταλλικών ή κolloειδών ιζημάτων. Ακόμη το νερό λόγω της αυξημένης θερμοχωρητικότητάς του, της βιοδιαθεσιμότητας αλλά και του χαμηλού σχετικά κόστους του χρησιμοποιείται και ως ψυκτικό μέσω για βιομηχανική κυρίως χρήση. Η ψύξη σε διάφορες βιομηχανικές εγκαταστάσεις αποτελεί απαραίτητο παράγοντα για την ομαλή και ασφαλή λειτουργία τους. Έτσι στα διάφορα ψυκτικά συστήματα το

νερό για να μην καταναλώνεται άσκοπα ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται για αρκετούς κύκλους πριν απορριφθεί. Η ρύπανση σε βιομηχανικά ύδατα που υποστηρίζουν αρκετές βιομηχανίες αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα καθώς απαιτούνται δαπανηρές χημικές ή μηχανικές διαδικασίες καθαρισμού ή απόρριψη κρίσιμων εξαρτημάτων του εξοπλισμού.^[7,23] Τα προβλήματα που μπορούν να προκληθούν σε τέτοιου είδους σωληνώσεις είναι πολλά, όπως η συσσώρευση μικροοργανισμών, η διάβρωση του μεταλλικού υλικού καθώς και η επικάλυψη δυσδιάλυτων αλάτων (scale deposits), όπως φαίνεται στην Εικόνα I.25. Ορισμένες εναποθέσεις, αν και λιγότερο γνωστές, είναι ιδιαίτερα δύσκολες στη διαχείριση. Τέτοιες εναποθέσεις περιλαμβάνουν την καθίζηση ανόργανου διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2). Όταν δεν ελέγχεται η συγκέντρωση του πυριτίου, σχηματίζει ανθεκτικές εναποθέσεις, των οποίων η αφαίρεση είναι τόσο δύσκολη όσο και επικίνδυνη. Οι συμβατικοί παρεμποδιστές του σχηματισμού ανόργανων φωσφορικών αλάτων δεν αναστέλλουν το σχηματισμό και την καθίζηση του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου.^[47] Συσσώρευση τέτοιων επικαθίσεων (Εικόνα I.25, πάνω δεξιά) μπορεί να προκαλέσει τεράστια λειτουργικά προβλήματα, όπως ελάττωση της λειτουργικής διαμέτρου των σωληνώσεων, τα οποία οδηγούν σε μείωση απόδοσης των ψυκτικών συστημάτων ακόμα και τερματισμό λειτουργίας.^[46]



Εικόνα I.25: Σχηματική απεικόνιση των προβλημάτων που αντιμετωπίζονται στα βιομηχανικά ύδατα. ^[46]

Η εμφάνιση αυτού του στρώματος άμορφου SiO_2 στις σωληνώσεις οφείλεται σε συνεχή ροή νερού υπερκορεσμένου σε πυριτικό οξύ $\text{Si}(\text{OH})_4$, σε άμορφο πολυμερές SiO_2 , είτε σε συνδυασμό αυτών. Το πρόβλημα γίνεται ακόμα πιο έντονο στην παρουσία υψηλής συγκέντρωσης άλλων αλάτων στον νερό, όπως τα φωσφορικά και ανθρακικά, κ.ά. Το ποσοστό επικάλυψης SiO_2 και διάβρωσης των σωληνώσεων επηρεάζουν και καθορίζουν όλοι εκείνοι οι παράγοντες που διακρίνουν τη διαδικασία του πολυμερισμού του πυριτίου, όπως περιγράφηκαν παραπάνω (θερμοκρασία, pH). Κρίνεται λοιπόν απαραίτητη η αντιμετώπιση των εναποθέσεων δυσδιάλυτων αλάτων στις σωληνώσεις των βιομηχανικών εγκαταστάσεων.

Κεφάλαιο II

Όργανα, Αντιδραστήρια και βασικές πειραματικές διαδικασίες

II.1: Όργανα και Αντιδραστήρια

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός καθώς και τα υλικά σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία ήταν τα εξής:

- Φασματοφωτόμετρο DR/1900 της εταιρίας HACH (Εικόνα II.1), με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των διαλυτών πυριτικών, στο πρόγραμμα 656 Silica HR.
- Φασματοφωτόμετρο DR/890 της εταιρίας HACH (Εικόνα II. 2), με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις θολερότητας, στο πρόγραμμα 95.



Εικόνα II. 1: Απεικόνιση του φασματοφωτομέτρου DR/1900

- Φασματοφωτόμετρο DR/2100Q της εταιρίας HACH (Εικόνα II. 3), με το οποίο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θολερότητας.



Εικόνα II. 2: Απεικόνιση του φασματοφωτομέτρου DR/890



Εικόνα II. 3: Απεικόνιση του φασματοφωτομέτρου DR/2100Q

- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning electron microscope- SEM) μοντέλο JSM 6390LV, JEOL και Sputter Coater SCD050, BAL-TEC, εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας «Βασίλης Γαλανόπουλος» της Σχολής Θετικών Επιστημών.
- Συσκευή μέτρησης pH τύπου 315iWTW
- Ηλεκτρονικός ζυγός ακρίβειας τριών δεκαδικών ψηφίων (KERNEW)
- Μembrάνη κυτταρίνης (Φ 47nm, πόρων 0,8μm) της εταιρίας Whatman GmbH
- Φίλτρα πόρων 0,45μm (Acrodisc Syringe Filters)
- Αυτόματες πιπέτες Gilson 100-1000 μL και 20-200 μL
- Γυάλινες κυψελίδες μέτρησης απορρόφησης για το HACH
- Απιονισμένο νερό, το οποίο είχε προηγουμένως ελεγχθεί για τυχόν περιεκτικότητα σε διαλυτές μορφές πυριτίου.

Στον παρακάτω Πίνακα II.1 παρουσιάζονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και οι εταιρίες από τις οποίες αυτά ελήφθησαν:

Πίνακας II. 1: Συγκεντρωτικός πίνακας των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν.

Αντιδραστήριο	Εταιρία
Sodium silicate pentahydrate $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Ammonium molybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
oxalic acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Sodium hydroxide NaOH	Sigma Aldrich
Hydrochloric acid (37% w/w) HCl	Scharlau Basic
Silicon(IV) oxide, 50% in H_2O , colloidal dispersion (0,02 Micron Particles)	Alfa Aesar
Polyethylene glycol (Mw:10.000)	Alfa Aesar
Linear Poly(ethylenimine) Free Amine (Mw:~22.000)	Polymer Chemistry Innovations

Π.2. Προετοιμασία Διαλυμάτων

Τα διαλύματα stock παρασκευάζονται λίγες ώρες πριν από τη διεξαγωγή του πρώτου πειράματος και παρασκευάζονται εκ νέου κάθε μήνα.

Π.2.1. Παρασκευή διαλυμάτων stock πυριτικών “SiO₂” (ppm)

- 500ppm

Σε πλαστικό δοχείο (για να αποφευχθεί τυχόν μόλυνση των δειγμάτων από γυάλινο σκεύος) διαλύονται 4.2 gr πυριτικού άλατος νατρίου Na₂SiO₃·5H₂O σε 80 mL απιονισμένου νερού. Το μίγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση για περίπου μισή ώρα ώστε να ομογενοποιηθεί. Στη συνέχεια αραιώνεται με απιονισμένο νερό έως τελικού όγκου 2 Lt και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για τις επόμενες 24 ώρες.

- 400ppm

Με τον ίδιο τρόπο διαλύονται 1,68 gr πυριτικού άλατος νατρίου σε τελικό όγκο 1 Lt απιονισμένου νερού.

- 300ppm

Με τον ίδιο τρόπο διαλύονται 1,26 gr πυριτικού άλατος νατρίου σε τελικό όγκο 1 Lt απιονισμένου νερού.

- 200ppm

Με τον ίδιο τρόπο διαλύονται 0,84 gr πυριτικού άλατος νατρίου σε τελικό όγκο 1 Lt απιονισμένου νερού.

Π.2.2. Παρασκευή stock διαλυμάτων μορίων-παρεμποδιστών

Για την παρασκευή stock διαλυμάτων των μορίων-παρεμποδιστών συγκέντρωσης 10.000ppm διαλύονται 10 mg ένωσης ανά ml, δηλαδή για τις ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ζυγίστηκε 0,1 gr ουσίας και διαλύθηκε σε 10 ml απιονισμένου νερού.

- Το πολυμερές poly-(VP-co-PEGMA) (N950) είναι ένωση διαλυτή στο νερό, λήφθηκε όμως στη μορφή κολλοειδούς και για το λόγο αυτό η διαχείριση της συγκεκριμένης ουσίας ήταν σχετικά δύσκολη.
- Το πολυμερές Quaternized poly-(VP-co-PEGMA) (N950) είναι ένωση διαλυτή στο νερό, λήφθηκε σε στερεή μορφή κι έτσι η διαχείριση της συγκεκριμένης ουσίας ήταν σχετικά εύκολη.
- Το πολυμερές PEG (Mw:10.000 gr/mol) είναι ένωση διαλυτή στο νερό, λήφθηκε σε στερεή μορφή κι έτσι η διαχείριση της συγκεκριμένης ουσίας ήταν σχετικά εύκολη.

- Το dispersion των silica nanoparticles λήφθηκε σε υγρή μορφή (50% in water) οπότε διαλύθηκαν 0,2mL σε 10mL απιονισμένο νερό.

Π.2.3. Παρασκευή διαλυμάτων stock για το Φασματοφωτομετρικό Τεστ

Για το φασματοφωτομετρικό τεστ που πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του διαλυτού πυριτικού οξέος παρασκευάστηκαν τα ακόλουθα διαλύματα:

- Διάλυμα Μολυβδαινικού Αμμωνίου $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Σε πλαστικό δοχείο μεταφέρονται αρχικά 80ml απιονισμένου νερού όπου διαλύονται 23 ταμπλέτες καυστικού νατρίου (NaOH) υπό συνεχή ανάδευση. Όταν το μίγμα ομογενοποιηθεί πλήρως διαλύονται 10 gr άλατος μολυβδαινικού αμμωνίου, πραγματοποιείται ρύθμιση του pH μεταξύ του 7.7-7.8. ώστε να αποφευχθεί η καταβύθιση κρυστάλλων σε μικρότερο pH και τελικά ακολουθεί αραιώση έως τελικού όγκου 100 ml.
- Διάλυμα υδροχλωρίου HCl (1:1): Πραγματοποιείται ανάμιξη από ίσες ποσότητες νερού με HCl 37% w/w.
- Διάλυμα οξαλικού οξέος $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Σε πλαστικό δοχείο πραγματοποιείται διάλυση 8.75 gr άλατος οξαλικού οξέος σε 80 ml απιονισμένου νερού υπό συνεχή ανάδευση για 15 λεπτά μέχρι ομογενοποίηση του μίγματος και πλήρης διάλυση των κρυστάλλων και στη συνέχεια ακολουθεί αραιώση έως τελικού όγκου 100 ml.

Π.3. Πειραματική Μέθοδος Προσδιορισμού του Διαλυτού SiO_2 (Molybdate-ReactiveSilica)

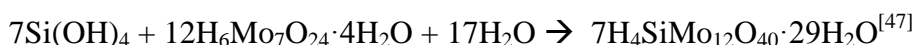
Για να λάβουμε πληροφορίες σχετικά με τα πρωταρχικά στάδια της διαδικασίας συμπύκνωσης του διοξειδίου του πυριτίου θα πρέπει να μελετήσουμε τα μικρά πυριτικά είδη και κυρίως το μονοπυριτικό οξύ $\text{Si}(\text{OH})_4$. Η φασματοφωτομετρική μέθοδος του μολυβδαινοπυριτικού οξέος (silicomolybdic acid-SMA) στηρίζεται στην ικανότητα του πυριτικού οξέος να σχηματίζει σύμπλοκο με 12 άτομα μολυβδαινίου ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$), παρουσία μολυβδαινικού αμμωνίου και σε όξινες συνθήκες.

- Αρχή λειτουργίας της μεθόδου των μολυβδαινοπυριτικών^[27,47]

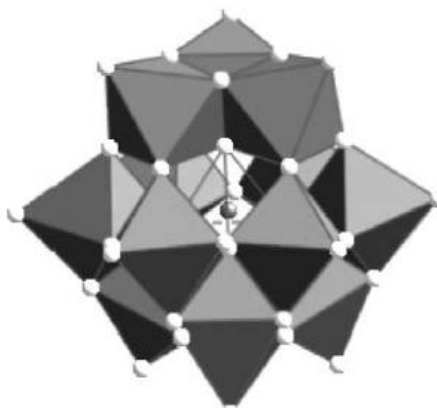
Η μέτρηση του διαλυτού πυριτικού οξέος πραγματοποιείται με τη χρήση φασματοφωτομέτρου HACH DR/1900, κατάλληλου για την ανίχνευση μονομερών και διμερών μορίων πυριτικών ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα υπό μελέτη. Η

λειτουργία του βασίζεται στη μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών η οποία αναλύεται παρακάτω και περιλαμβάνει σφάλμα της τάξης του $\pm 5\%$.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου των μολυβδαινοπυριτικών βασίζεται στη μέτρηση της έντασης του κίτρινου χρώματος που εμφανίζεται στο διάλυμα υπό μελέτη, η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διαλυτών πυριτικών σωματιδίων που βρίσκονται στο διάλυμα. Πιο αναλυτικά, κατά την προσθήκη μολυβδαινικού αμμωνίου σε ποσότητα δείγματος, η οποία έχει αραιωθεί, σε όξινες συνθήκες λαμβάνει χώρα η αντίδραση των ιόντων MoO_4^{2-} (ή των πολυπυριτικών ιόντων $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ και $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$)^[48] με το πυριτικό οξύ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση όπως έχει αναφερθεί από αρκετούς ερευνητές:



Από την αντίδραση αυτή σχηματίζεται το μολυβδαινοπυριτικό οξύ, σύμπλοκο το οποίο έχει μορφή κλωβού (cage-like), όπως φαίνεται παρακάτω στην Εικόνα Π. 4. Το άτομο πυριτίου βρίσκεται στο κέντρο της δομής, εγκλωβισμένο γύρω από δώδεκα οκτάεδρα $[\text{MoO}_6]$.^[47] Το πυρίτιο ενώνεται σε τετραεδρική διάταξη με 4 οξυγόνα τα οποία ανήκουν στα 4 από τα 12 οκτάεδρα μολυβδαινίου ενώ κάθε άτομο μολυβδαινίου ενώνεται σε οκταεδρική διάταξη με 6 οξυγόνα.



Εικόνα Π. 4: Απεικόνιση της δομής κλωβού του μολυβδαινοπυριτικού οξέος. Το άτομο πυριτίου απεικονίζεται με γκρι ενώ τα άτομα οξυγόνου με λευκό.^[47]

Το σύμπλοκο αυτό εμφανίζει κίτρινο χρώμα, καθώς απορροφά στην περιοχή του ορατού κι έτσι καθώς πραγματοποιείται η αντίδραση συμπλοκοποίησης που αναφέρθηκε παραπάνω, παρατηρείται η εκπομπή κίτρινου χρώματος στο διάλυμα υπό ανάλυση. Έχει βρεθεί πως τα μονομερή πυριτικού οξέος θα αντιδράσουν πλήρως με τα ιόντα μολυβδαινίου μέσα σε 75 δευτερόλεπτα, στους 20°C , ενώ για την πλήρη αντίδραση των διμερών απαιτείται ένα χρονικό διάστημα περίπου 10 λεπτών. Αντίστοιχα τα πολυπυριτικά οξέα χρειάζονται πολύ περισσότερο χρόνο για να αποπολυμεριστούν και να δώσουν τα μονομερή, τα οποία θα αντιδράσουν με τα ιόντα μολυβδαινίου και να σχηματίσουν το κίτρινο μολυβδαινοπυριτικό σύμπλοκο. Σε αυτή

την αντίδραση δε συμμετέχει το πολυμερισμένο (κolloειδές) SiO_2 , το οποίο χαρακτηρίζεται ως «μη ενεργό».^[49] Έτσι μετά την προσθήκη του αντιδραστήριου Ammonium molybdate καθώς και του διαλύματος HCl , για να επιτευχθούν όξινες συνθήκες, απαιτείται ένα 10λεπτο χρονικό διάστημα για την ολοκλήρωση της αντίδρασης των μονομερών και διμερών πυριτικού οξέος. Όταν στο διάλυμα υπό ανάλυση υπάρχουν επίσης και φωσφορικά ιόντα, αυτά αντιδρούν με τα ιόντα μολυβδαινίου σχηματίζοντας σύμπλοκα τα οποία απορροφούν στο ίδιο μήκος κύματος με αποτέλεσμα να συνεισφέρουν στο κίτρινο χρώμα. Τότε οι μετρήσεις της έντασης του κίτρινου χρώματος δεν ανταποκρίνονται στη συγκέντρωση των διαλυτών πυριτικών ειδών (false positive). Για το σκοπό αυτό προστίθεται οξαλικό οξύ το οποίο έχει την ικανότητα να καταλύει τη διάσπαση των μολυβδαινοφωσφορικών ιόντων.

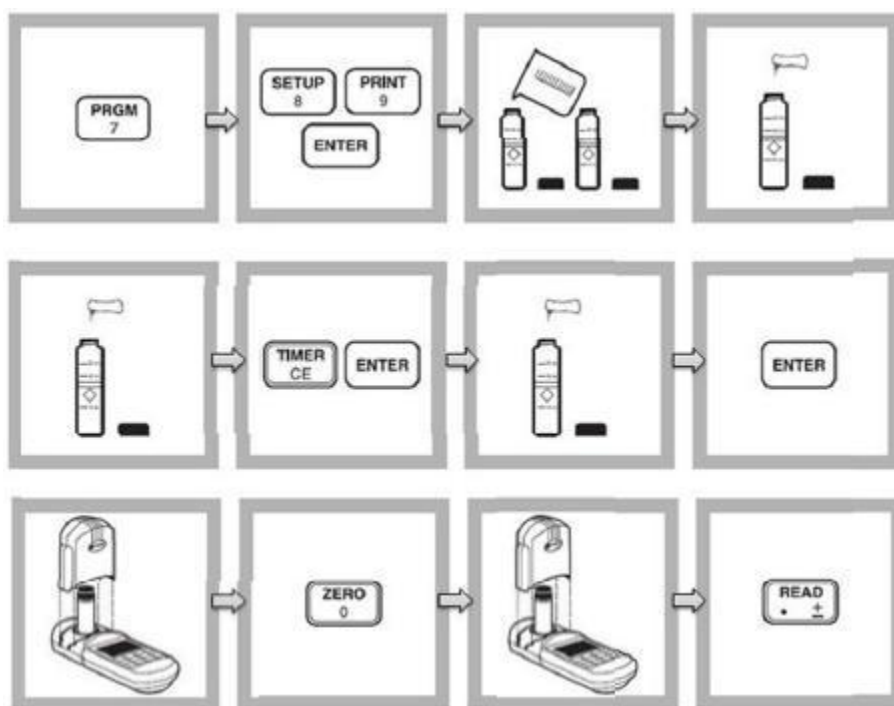
Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει σαφές πως η αναφορά στον όρο «διαλυτά πυριτικά είδη» (molybdate-reactive silica), των οποίων η συγκέντρωση προσδιορίζεται μέσω του φασματοφωτομετρικού τεστ, αντιστοιχεί στα μονομερή (H_4SiO_4) και διμερή ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) μόρια πυριτικών καθώς μόνο αυτά έχουν την ικανότητα να αντιδράσουν με τα ιόντα MoO_4^{2-} και να δημιουργήσουν μολυβδαινοπυριτικά σύμπλοκα στο δεκάλεπτο χρονικό διάστημα που αφήνεται να αναπτυχθεί το κίτρινο χρώμα.

➤ Πρωτόκολλο μέτρησης των μολυβδαινοπυριτικών (Εικόνα II. 5)

Από κάθε διάλυμα προς μέτρηση (διάλυμα ελέγχου-control και διάλυμα πυριτικών με προσθήκη παρεμποδιστή) λαμβάνεται ποσότητα 2 ml με τη βοήθεια πιπέτας ακριβείας Gilson και μεταφέρονται σε ειδική γυάλινη κυψελίδα οπτικής διαδρομής 1 cm. Σε περίπτωση που στο ποτήρι αντίδρασης εμφανιστεί κάποιου είδους αιώρημα (θολό) ή έχει καταπέσει λευκό ίζημα, τότε λαμβάνεται ποσότητα περίπου 3ml με σύριγγα και φιλτράρεται με χρήση φίλτρου 0,45 μm . Από αυτή την ποσότητα στη συνέχεια λαμβάνεται η ποσότητα των 2 ml και μεταφέρεται στην ειδική κυψελίδα για ανάλυση. Ο όγκος ρυθμίζεται στα 25 ml με προσθήκη απιονισμένου νερού και ακολουθεί η προσθήκη 1 ml από το stock μολυβδαινικού αμμωνίου και 0.5 ml από το stock υδροχλωρικού οξέος. Στο φασματοφωτόμετρο επιλέγεται το πρόγραμμα 89. Πατώντας τα πλήκτρα “timer” και “enter” στο όργανο, ξεκινά η αντίστροφη μέτρηση 10 λεπτών, που σηματοδοτούν την ολοκλήρωση της αντίδρασης συμπλοκοποίησης όπως περιγράφηκε αναλυτικότερα παραπάνω. Εν συνεχεία, με τη λήξη του πρώτου χρονομέτρου, προστίθεται 1 ml από το stock οξαλικού οξέος και πατώντας ξανά το πλήκτρο “enter” ξεκινά ένα δεύτερο χρονόμετρο μετρώντας αντίστροφα από τα 2 λεπτά. Τελικά μηδενίζοντας την απορρόφηση του οργάνου με τη χρήση απιονισμένου νερού ως τυφλό διάλυμα, πατώντας την ένδειξη “zero” και τοποθετώντας στην ειδική θέση του οργάνου το κάθε δείγμα πατώντας το “read” μετράται η απορρόφηση των δειγμάτων στα 452 nm.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος λαμβάνοντας υπόψη την αραιώση που πραγματοποιήθηκε στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας κατά τη μέτρηση, προστίθεται ο συντελεστής αραιώσης 27,5/2:

$$C_{\text{πραγματικό}} = C_{\text{οργάνου}} \times (27,5/2).$$



Εικόνα Π. 5: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας κατά τη μέτρηση του διαλυτού πυριτικού οξέος με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου HACH DR/890, από το εγχειρίδιο οδηγιών του οργάνου.

Π.4. Πειραματική Πορεία Προσδιορισμού της Θολερότητας των Διαλυμάτων

Για τη μέτρηση της θολερότητας των διαλυμάτων, στο φασματοφωτόμετρο HACH DR/2100Q επιλέχθηκε η λειτουργία Θολερότητας Γρήγορης Καθίζησης (RST). Η πειραματική διαδικασία συνοψίζεται στα ακόλουθα βήματα:

- Σε μία από τις ειδικές γυάλινες κυψελίδες μεταφέρεται ποσότητα περίπου 15 ml απιονισμένου νερού, η οποία αποτελεί το τυφλό δείγμα (blank).
- Ποσότητα περίπου 15 ml από τα εξεταζόμενα διαλύματα μεταφέρεται στις ειδικές γυάλινες κυψελίδες.
- Σκουπίζεται επιμελώς η εξωτερική επιφάνεια των κυψελίδων και αναδεύονται ήπια (χωρίς να δημιουργηθούν φυσαλίδες) πριν τοποθετηθούν με τη σειρά στην υποδοχή του οργάνου.
- Πατώντας το κουμπί με την ένδειξη «Read» λαμβάνονται, οι τιμές θολερότητας εκφρασμένες σε μονάδες μέτρησης NTU (Νεφελομετρική Μονάδα Θολερότητας), με ακρίβεια $\pm 2\%$.

II.5. Πειραματική Πορεία Λήψης Ιζημάτων για Φασματοσκοπία FT-IR, Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM, Στοιχειακή Ανάλυση EDS

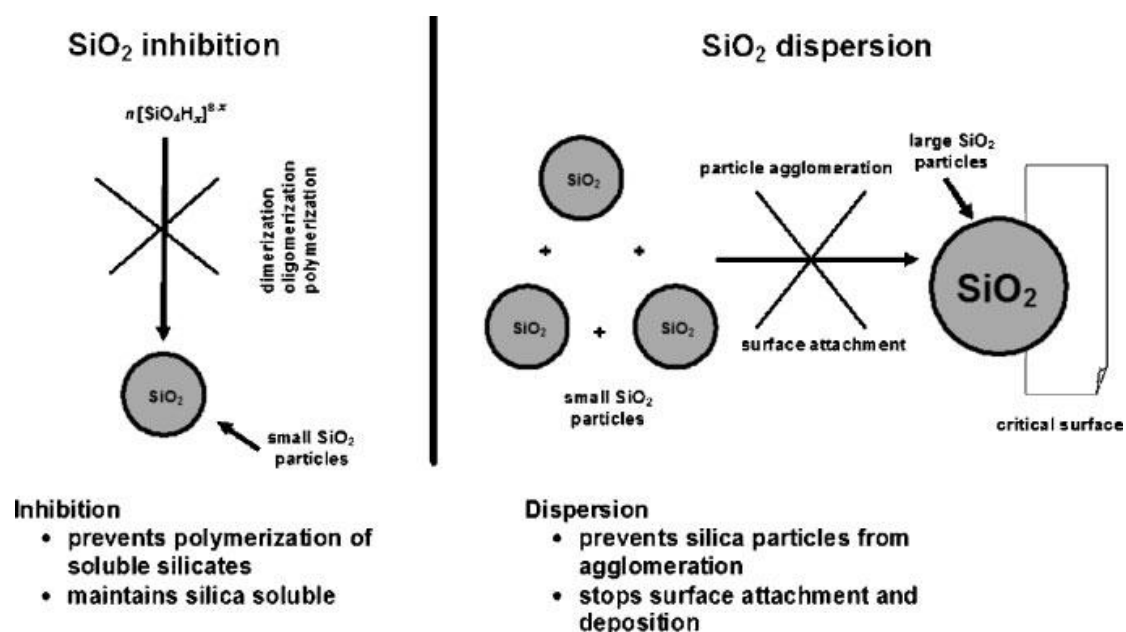
Για λήψη φάσματος μέσω φασματοσκοπίας FT-IR, τα ιζήματα που προκύπτουν από τα πειράματα, λαμβάνονται με διήθηση υπό κενό (χρησιμοποιώντας φίλτρα Gridded Membrane Filter, πόρων 0,45 μm), έκπλυση με απιονισμένο νερό και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μερικά 24ωρα. Στη συνέχεια τοποθετούνται, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, στο όργανο για ανάλυση.

Για λήψη εικόνων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) αλλά και Στοιχειακής Ανάλυσης (EDS), πολύ μικρή ποσότητα από τα ιζήματα που ελήφθησαν με την παραπάνω διαδικασία διαλυτοποιείται σε ποσότητα απιονισμένου νερού μέσα σε erpendorf. Μια σταγόνα από τα νέα διαλύματα μεταφέρεται σε καλύπτρες (μικρά τμήματα γυαλιού που χρησιμοποιούνται για τοποθέτηση του δείγματος στο SEM) και αφήνεται προς ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η λήψη πολύ μικρής ποσότητας διαλύματος είναι απαραίτητη για λόγους ευκρίνειας κατά την οπτική απεικόνιση του δείγματος. Τέλος πραγματοποιείται η ρήψη χρυσού/παλλαδίου (Au/Pd) στα δείγματα με τη βοήθεια του sputter coater SCD050 (της εταιρίας BAL-TEC) ώστε να καλυφθούν από λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού και να είναι δυνατή η εξέτασή τους στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

Κεφάλαιο III

Συνθετικά Πολυμερή

Η αναστολή του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος με τη σταθεροποίηση κolloειδούς διοξειδίου του πυριτίου είναι δύο εντελώς διαφορετικές προσεγγίσεις όσον αφορά τη διαχείριση του δυσδιάλυτου διοξειδίου του πυριτίου (Εικόνα III.1).^[8] Η τελευταία αποσκοπεί στη διατήρηση μικρών πυριτικών σωματιδίων για την αποφυγή εναπόθεσής τους σε ήδη σχηματισμένα σωματίδια άμορφου διοξειδίου του πυριτίου (περεταίρω επιφανειακής προσκόλλησης) δηλαδή αποτροπή συσσωμάτωσης. Αντίθετα, η πρώτη έχει ως στόχο την καθυστέρηση του πολυμερισμού και διατήρηση του πυριτικού οξέος σε διαλυτή μορφή (δηλαδή στη μορφή των μονομερών και διμερών). Σε αυτή την περίπτωση, ιδανικά, δε σχηματίζεται καθόλου κolloειδές SiO₂. Οι δύο αυτές προσεγγίσεις περιγράφονται από τις έννοιες: της διασποράς και της παρεμπόδισης, αντίστοιχα και παρατίθενται στην ακόλουθη εικόνα.

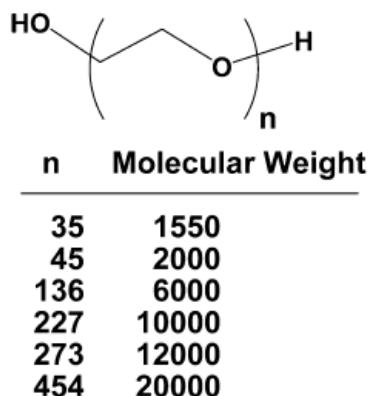


Εικόνα III. 1:Σχηματική αναπαράσταση παρεμπόδισης σχηματισμού και διασποράς SiO₂ σε υδατικά συστήματα.^[8]

Στην παρούσα ερευνητική εργασία θα ασχοληθούμε με τη δεύτερη προσέγγιση, την παρεμπόδιση. Χρησιμοποιώντας συνθετικά πολυμερή σαν χημικά πρόσθετα, θα μελετήσουμε την παρεμποδιστική ή καταλυτική επίδρασή τους στην διαδικασία του πολυμερισμού του διοξειδίου του πυριτίου.

Σε προηγούμενες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριό μας χρησιμοποιήθηκαν ουδέτερα μόρια πολυαιθυλενογλυκόλης (Polyethyleneglycol,

PEG) διάφορων μοριακών βαρών (2.000-20.000) για τη μελέτη σταθεροποίησης μονοπυριτικών και διπυριτικών οξέων.^[10] Σύμφωνα με τις μελέτες εκείνες η ικανότητα σταθεροποίησης αυτών των μορίων αποδόθηκε σε δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ομάδων σιλανόλης του πυριτικού οξέος και των αιθερομάδων. Βρέθηκε πως αποτελεσματικότερα στην παρεμπόδιση του πολυμερισμού πυριτικού



οξέος ήταν τα μόρια ενδιάμεσου μοριακού βάρους (10.000 και 12.000). Στην Εικόνα III.2 παρατίθενται ενδεικτικά ορισμένα μοριακά βάρη με τον αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων που αντιστοιχεί στο καθένα.

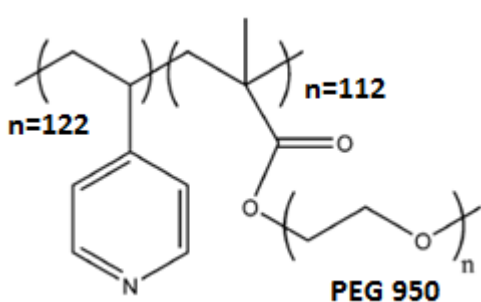
Εικόνα III. 2: Απεικόνιση της βασικής δομής PEG, ορισμένων ενδεικτικών μοριακών βαρών και αριθμό ατόμων οξυγόνου ανά μόριο πολυμερούς.^[10]

Σε άλλες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί από την ομάδα του εργαστηρίου μας, έχουν μελετηθεί παρεμφερή μόρια ως χημικά πρόσθετα για πιθανή παρεμπόδιση της διαδικασίας του πολυμερισμού του SiO₂. Έτσι στη συγκεκριμένη έρευνα ελήφθησαν νέα συνθετικά πολυμερή με βάση μικρού μοριακού βάρους PEGs και PVP, Poly-(4 vinylpyridine), με σκοπό την ενίσχυση της δομής και της συγκέντρωσης των αιθερικών ομάδων σε μια αλυσίδα πολυμερούς. Τα μόρια αυτά εκτός από τις αιθερομάδες διαθέτουν και άτομα αζώτου τα οποία, δυνητικά, θα μπορούσαν επίσης να δημιουργήσουν δεσμούς υδρογόνου με τις ομάδες σιλανόλης. Πιο συγκεκριμένα στο υποκεφάλαιο III. 1. θα αναλυθεί η επίδραση δυο πολυμερών που συντέθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Prof. Jeffrey P. Youngblood (School of Materials Engineering, Purdue University) στη διαδικασία του πολυμερισμού του SiO₂, σε διαφορετικές συνθήκες pH (5, 7, 8.5) αλλά και διάφορες συγκεντρώσεις των πολυμερών.

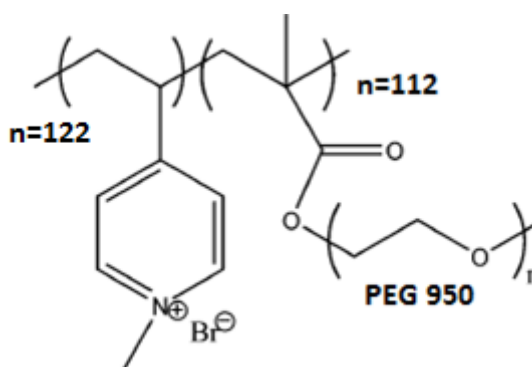
III.1: Poly(VP-co-PEGMA), Quaternized Poly(VP-co-PEGMA)

Πρόκειται για στατιστικά συμπολυμερή (copolymers) των επιμέρους μονομερών: 4-Vinylpyridine και PEGMA. Στο πρώτο (Poly(VP-co-PEGMA)), το άζωτο του δακτυλίου της πυριδίνης είναι ελεύθερο να δημιουργήσει δεσμούς υδρογόνου ή να πρωτονιωθεί σε pH μικρότερο από το pKa (το pKa του P-4VP θεωρείται γύρω στο 5^[50]), φέροντας έτσι θετικό φορτίο. Στο δεύτερο πολυμερές (Quaternized), το άζωτο στο δακτύλιο πυριδίνης έχει μεθυλωθεί κι έτσι φέρει μόνιμο θετικό φορτίο, χωρίς τη δυνατότητα να σχηματίσει επιπλέον δεσμούς υδρογόνου.

Με την διαδικασία του συμπολυμερισμού μέσω ριζών, τα AIBN (2,2'-azobisisobutyronitrile), VP (Vinylpyridine) και PEGMA αντιδρούν υπό ανάδευση στους 70°C για 48h με ροή αζώτου (για αποφυγή οξείδωσης) δίνουν το πολυμερές με κωδική ονομασία Poly(VP-co-PEGMA), το οποίο χάριν συντομίας θα αναφέρεται στο εξής ως “UNM” (unmodified) (Εικόνα III. 3). Με τροποποίηση του πολυμερούς αυτού με προσθήκη περισσειας βρωμοεξανίου σε ένα μίγμα χλωροφόρμιο/ μεθανόλη σε συνθήκες reflux στους 70°C για 48 ώρες συντέθηκε το δεύτερο πολυμερές, με κωδική ονομασία Quaternized Poly(VP-co-PEGMA), το οποίο χάριν συντομίας θα αναφέρεται στο εξής ως “Q” (quaternized) (Εικόνα III. 4).^[51]



Εικόνα III. 3: Σχηματική απεικόνιση της δομής του πολυμερούς Poly(VP-co-PEGMA), με μοριακό βάρος 129.030Daltons.



Εικόνα III. 4: Σχηματική απεικόνιση της δομής του πολυμερούς Quaternized Poly(VP-co-PEGMA), με μοριακό βάρος 129.125Daltons.

Για τις ανάγκες της μελέτης πραγματοποιούνται μακροπρόθεσμα (long-term) πειράματα, διάρκειας 3 ημερών, με δειγματοληψίες στις 24, 48 και 72 πρώτες ώρες της εξέλιξης του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος και βραχυπρόθεσμα πειράματα (short-term), διάρκειας 8 ωρών, με δειγματοληψίες κάθε δύο ώρες.

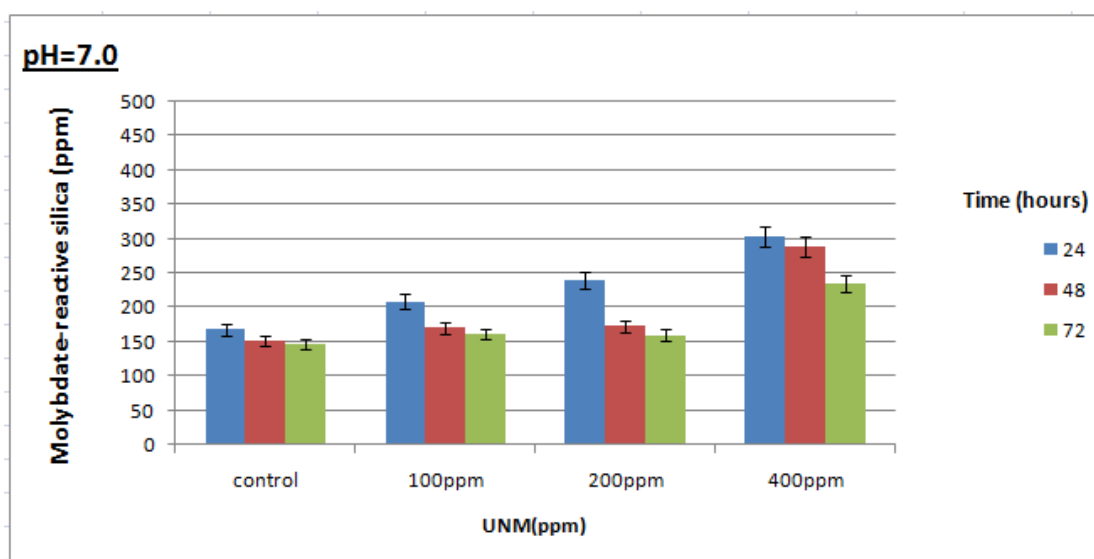
III.2. Επίδραση στον Πολυμερισμό του SiO₂ σε 3-ήμερα Πειράματα

➤ Poly(VP-co-PEGMA)

Μελετήθηκε η επίδραση του πολυμερούς “UNM” σε τρεις τιμές pH (7.0, 5.0 και 8.5) σε χρονικό διάστημα τριών ημερών, σε αρχικά διαλύματα πυριτικών συγκεντρώσεων 500 ppm με προσθήκη διάφορων συγκεντρώσεων του πολυμερούς. Παρακάτω (Πίνακας III.1, Πίνακας III.2 και Πίνακας III.3) παρατίθενται οι τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος για το διάλυμα ελέγχου (control) που περιέχει το αρχικό διάλυμα πυριτικού οξέος 500 ppm καθώς και για διαλύματα στα οποία έχει προστεθεί το πολυμερές σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Πίνακας III. 1: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=7.0**, με προσθήκη UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Συγκέντρωση UNM	24h	48h	72h
Control	168	152	146
100 ppm	209	171	161
200 ppm	240	173	160
400 ppm	303	288	235

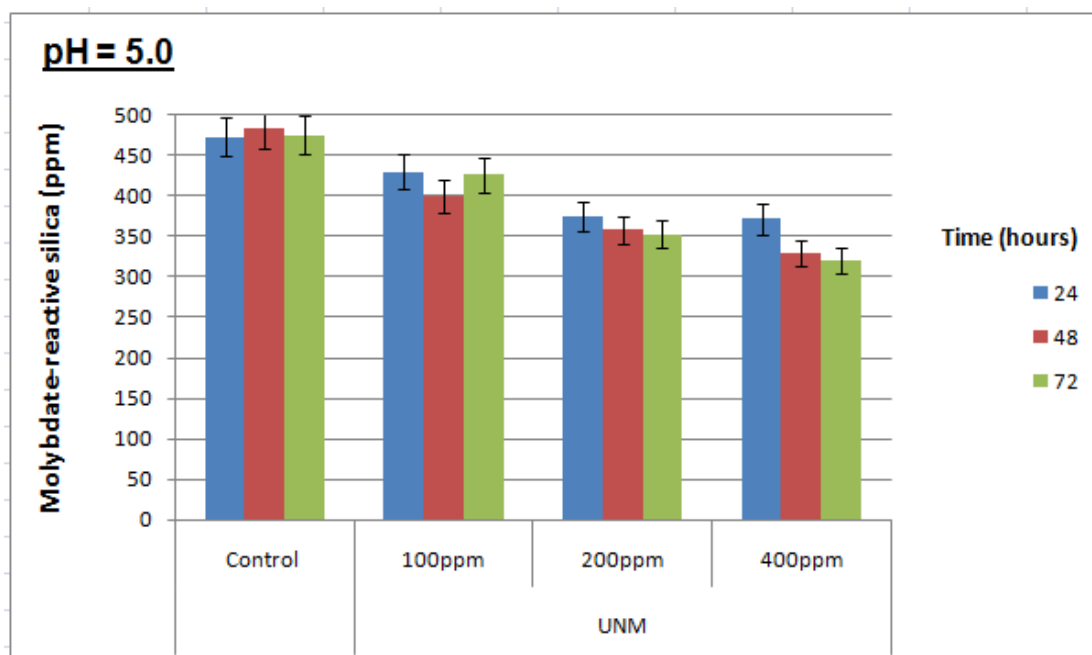


ΕικόναIII. 5: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων, σε **pH=7.0**.

Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς που προστίθεται, παρατηρείται αύξηση της σταθεροποίησης των διαλυτών πυριτικών ειδών. Για τις πρώτες 24 ώρες, για τα 100 ppm συγκέντρωσης του πολυμερούς παρατηρείται σταθεροποίηση 40 ppm (διαφορά από το control) διαλυτού πυριτικού οξέος, για τα 200 ppm συγκέντρωσης πολυμερούς παρατηρείται σταθεροποίηση 70 ppm διαλυτού πυριτικού οξέος. Η μέγιστη παρεμποδιστική ικανότητα παρατηρείται για τα 400 ppm συγκέντρωσης πολυμερούς όπου η διαφορά από το διάλυμα ελέγχου φτάνει τα 135 ppm και το ποσοστό παρεμπόδισης υπολογίζεται 27%. Η παρεμποδιστική ικανότητα για τις συγκεντρώσεις πολυμερούς 100 και 200 ppm χάνεται μετά το πρώτο 24ωρο ενώ η ικανότητα που προκύπτει από τη συγκέντρωση πολυμερούς 400 ppm διατηρείται για 48 ώρες (136 ppm διαφορά από το control, με ποσοστό παρεμπόδισης 27 %) ενώ στη συνέχεια φθίνει, χωρίς όμως να χάνεται εντελώς (90 ppm διαφορά από το control, με ποσοστό παρεμπόδισης 18% στις 72 ώρες).

Πίνακας III. 2: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=5.0**, με προσθήκη UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Συγκέντρωση UNM	24h	48h	72h
Control	473	484	475
100 ppm	430	400	427
200 ppm	375	358	353
400 ppm	372	330	321

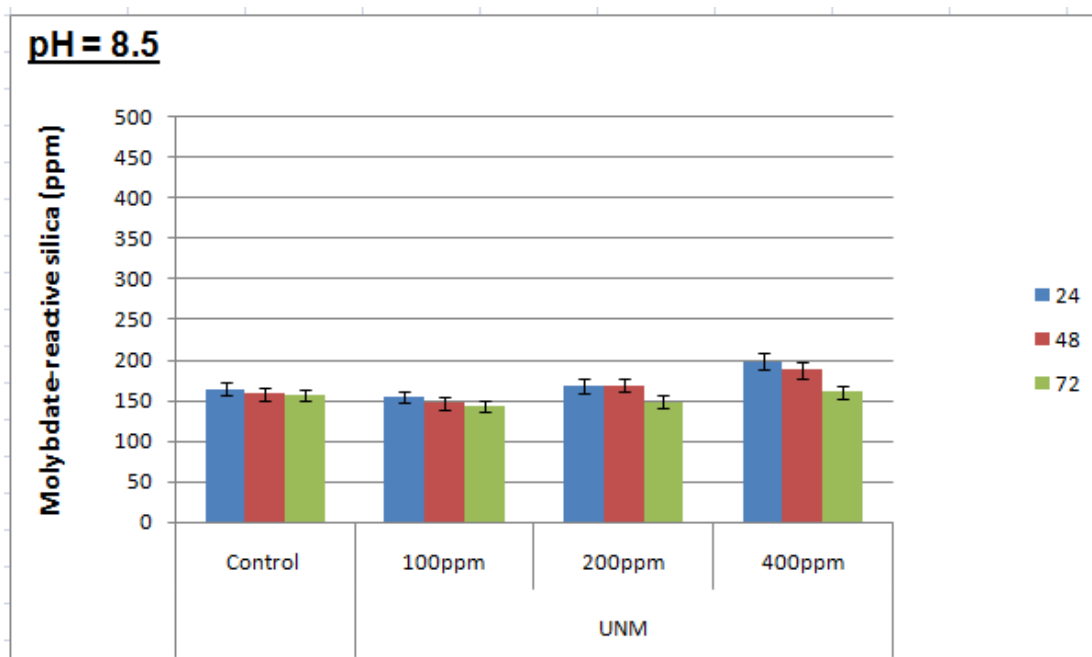


Εικόνα III. 6: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων, σε **pH=5.0**.

Στο pH 5.0, με την προσθήκη του πολυμερούς UNM, παρατηρείται ένα διαφορετικό φαινόμενο από εκείνο της σταθεροποίησης που αναφέρθηκε προηγουμένως. Παρατηρούμε πως καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς που προστίθεται, μειώνεται η συγκέντρωση του διαλυτού πυριτικού οξέος (κάτω από την αντίστοιχη συγκέντρωση του διαλύματος control) από τις πρώτες 24 ώρες, υποδηλώνοντας κατάλυση του πολυμερισμού του SiO₂, ο οποίος στο pH αυτό προχωρά πάρα πολύ αργά (όπως φαίνεται από τις τιμές για τα διαλύματα control). Προσθήκη 400 ppm UNM οδηγεί σε 100 ppm διαλυτού πυριτικού οξέος κάτω από την αντίστοιχη τιμή για το διάλυμα ελέγχου, τις πρώτες 24 ώρες (με ποσοστό κατάλυσης 20%) και 154 ppm διαλυτού πυριτικού οξέος κάτω από το control για τις επόμενες 48 και 72 ώρες (με ποσοστό κατάλυσης 31 %).

Πίνακας III. 3: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=8.5**, με προσθήκη UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Συγκέντρωση UNM	24h	48h	72h
Control	165	159	157
100 ppm	155	147	143
200 ppm	168	169	149
400 ppm	199	188	161



Εικόνα III. 7: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων, σε **pH=8.5**.

Από τον Πίνακα III.3 και την Εικόνα III.7 παρατηρούμε πως η προσθήκη 100 και 200 ppm του πολυμερούς UNM δεν επηρεάζει τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος σε pH 8.5, ενώ η προσθήκη 400 ppm του UNM επηρεάζει σε μικρό βαθμό τον πολυμερισμό, σταθεροποιώντας 35 ppm (ποσοστό παρεμπόδισης 7%) και 30 ppm τις πρώτες 24 και 48 ώρες αντίστοιχα.

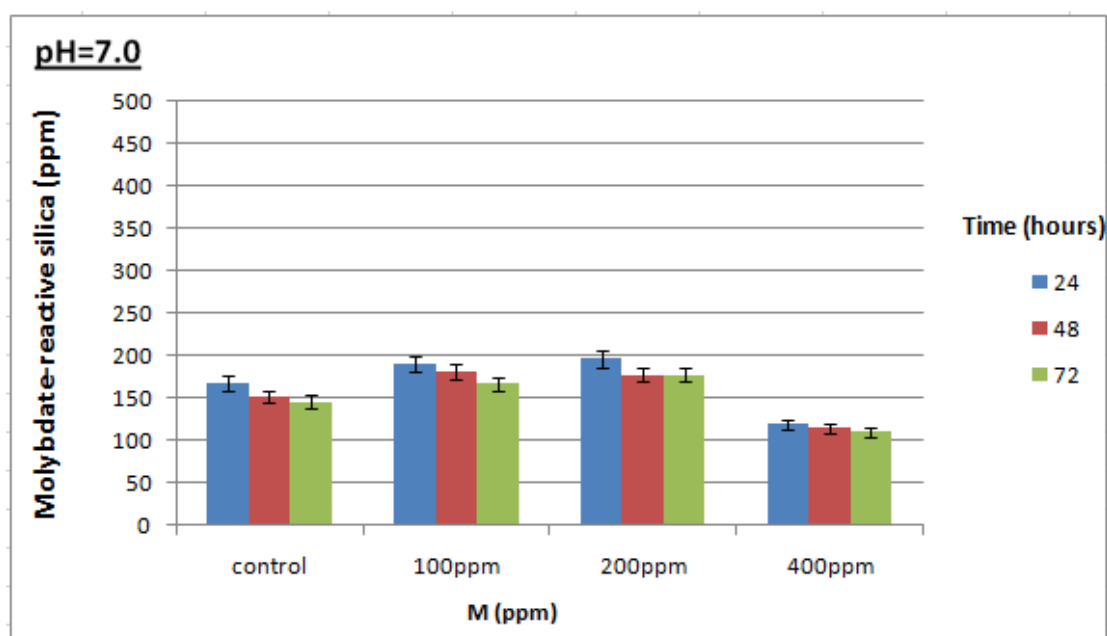
➤ Quaternized Poly(VP-co-PEGMA)

Μελετήθηκε η επίδραση του πολυμερούς “M” σε τρεις τιμές pH (7.0, 5.0 και 8.5) σε χρονικό διάστημα τριών ημερών, σε αρχικά διαλύματα πυριτικών συγκεντρώσεως 500 ppm με προσθήκη διάφορων συγκεντρώσεων του πολυμερούς. Παρακάτω (Πίνακας III.4, Πίνακας III.5 και Πίνακας III.6) παρατίθεται οι τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος για το διάλυμα ελέγχου (control) που περιέχει το αρχικό διάλυμα πυριτικού οξέος 500 ppm

καθώς και για διαλύματα στα οποία έχει προστεθεί το πολυμερές σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Πίνακας III. 4: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=7.0**, με προσθήκη Μ σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Συγκέντρωση Μ	24h	48h	72h
Control	168	152	146
100 ppm	191	181	167
200 ppm	197	178	178
400 ppm	119	115	110

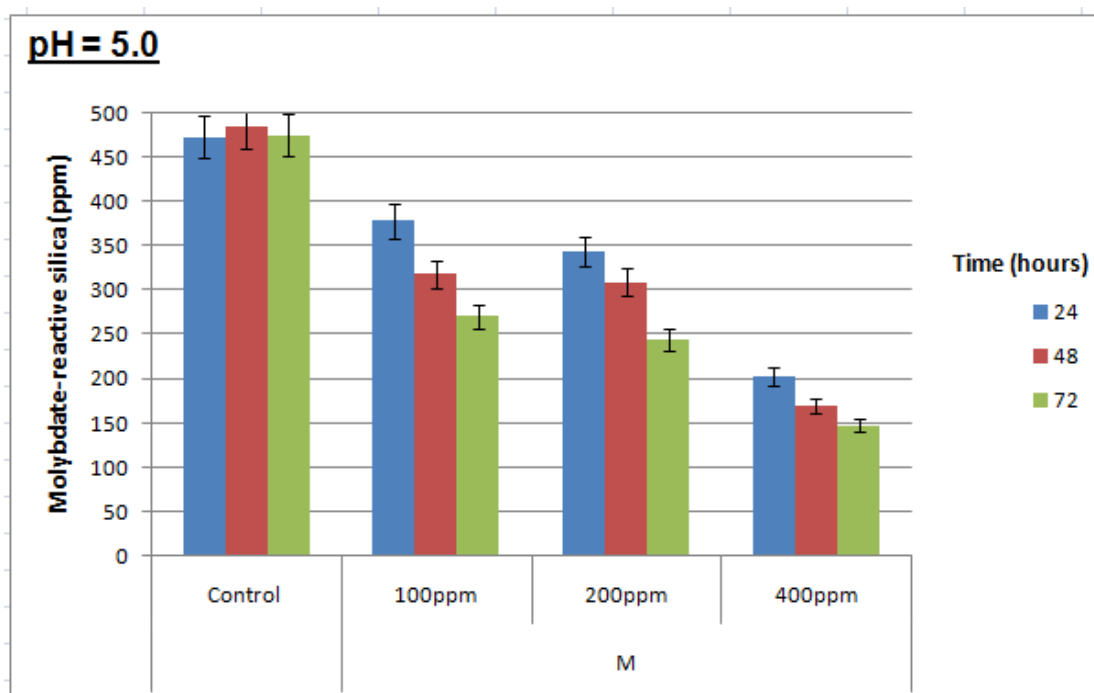


Εικόνα III. 8: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς Μ σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων, σε **pH=7**.

Στο pH 7 η προσθήκη του πολυμερούς Μ, σε μικρότερες συγκεντρώσεις (100 και 200 ppm), όπως φαίνεται από τον Πίνακα III.4 και την Εικόνα III.8, εμφανίζει μικρή σταθεροποιητική ικανότητα (30 ppm διαφορά από το control, ποσοστό παρεμποδισής 6%), η οποία φαίνεται να διατηρείται για τις πρώτες 72 ώρες. Με την προσθήκη όμως 400 ppm συγκέντρωσης πολυμερούς οι τιμές του διαλυτού πυριτικού οξέος μειώνονται κάτω από τις αντίστοιχες τιμές για το διάλυμα ελέγχου.

Πίνακας III. 5: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=5.0**, με προσθήκη M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Συγκέντρωση M	24h	48h	72h
Control	473	484	475
100 ppm	378	318	271
200 ppm	344	309	244
400 ppm	203	170	147

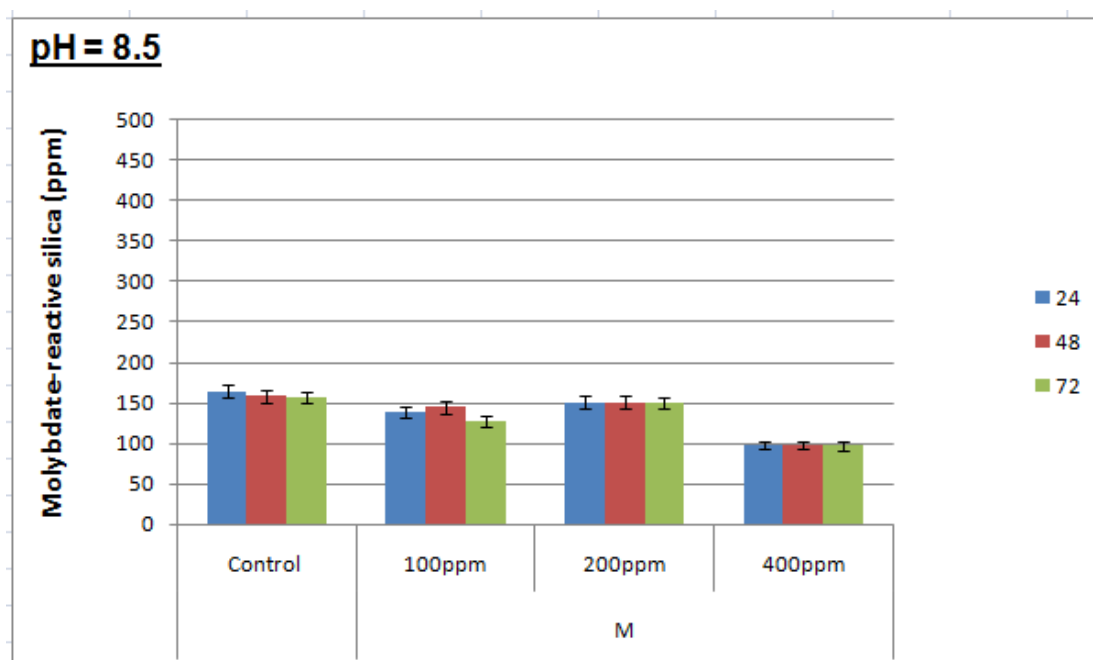


Εικόνα III. 9: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων, σε **pH=5.0**.

Στο pH 5.0, με την προσθήκη του πολυμερούς M, παρατηρείται και πάλι το φαινόμενο της κατάλυσης του πολυμερισμού του SiO₂. Παρατηρούμε πως καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς που προστίθεται, μειώνεται η συγκέντρωση του διαλυτού πυριτικού οξέος κάτω από την αντίστοιχη συγκέντρωση για το control, από τις πρώτες 24 ώρες, υποδηλώνοντας κατάλυση του πολυμερισμού του SiO₂. Προσθήκη 400 ppm UNM οδηγεί σε 270 ppm διαλυτού πυριτικού οξέος κάτω από την αντίστοιχη τιμή για το διάλυμα ελέγχου (ποσοστό κατάλυσης 54%), τις πρώτες 24 ώρες, 314 ppm και 328 ppm διαλυτού πυριτικού οξέος κάτω από το control για τις επόμενες 48 και 72 ώρες, με τα ποσοστά κατάλυσης να υπολογίζονται 63 % και 66 % αντίστοιχα.

Πίνακας III. 6: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=8.5**, με προσθήκη M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Συγκέντρωση M	24h	48h	72h
Control	165	159	157
100 ppm	139	145	127
200 ppm	151	151	150
400 ppm	98	98	97



Εικόνα III. 10: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων, σε **pH=8.5**.

Από τον Πίνακα III.6 και την Εικόνα III.10 παρατηρούμε πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς που προστίθεται, τόσο μειώνεται η συγκέντρωση του διαλυτού πυριτικού οξέος, κάτω από την αντίστοιχη συγκέντρωση για το διάλυμα control, υποδηλώνοντας κατάλυση του πολυμερισμού του SiO₂.

Τελικά με την προσθήκη των δύο συνθετικών πολυμερών UNM και M σε 3-ήμερα πειράματα παρατηρούνται δύο διαφορετικά φαινόμενα, εκείνο της σταθεροποίησης κι εκείνο της κατάλυσης, ανάλογα με τις συνθήκες pH και πιθανώς τη διαμόρφωση που έχει το κάθε πολυμερές σε αυτές τις συνθήκες. Η διαφορά των δύο αυτών συνθετικών πολυμερών είναι το φορτίο, καθώς το M είναι σε όλες τις τιμές pH φορτισμένο θετικά ενώ το UNM έχει μερικό θετικό φορτίο μόνο στο pH 5.0, ενώ σε pH 7.0 και 8.5 θεωρούμε το άζωτο της πυριδίνης ως μη πρωτονιωμένο.

III.3.1. Επίδραση στον Πολυμερισμό του SiO₂ σε 8-ωρα Πειράματα

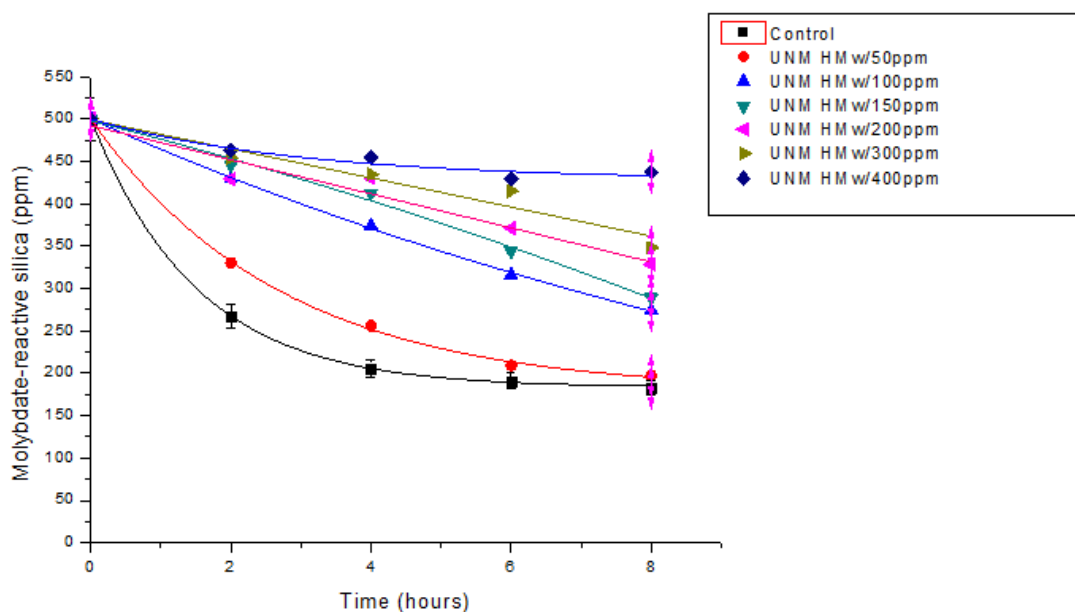
Σε μια προσπάθεια να μελετήσουμε την επίδραση των συνθετικών πολυμερών UNM και M στα πρώτα στάδια της διαδικασίας του πολυμερισμού, μελετήθηκαν τρεις τιμές pH (7.0, 5.0 και 8.5) κατά τη διάρκεια των 8 πρώτων ωρών, σε αρχικά διαλύματα πυριτικών συγκέντρωσης 500 ppm με προσθήκη διάφορων συγκεντρώσεων των πολυμερών.

➤ Poly(VP-co-PEGMA)

Παρακάτω (Πίνακας III.7, Πίνακας III.8 και Πίνακας III.9) παρατίθενται οι τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος για το διάλυμα ελέγχου (control) που περιέχει το αρχικό διάλυμα πυριτικού οξέος 500 ppm καθώς και για διαλύματα στα οποία έχει προστεθεί το πολυμερές UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Πίνακας III. 7: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε pH=7.0, με προσθήκη UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Συγκέντρωση UNM					
	Control	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
0h	500	500	500	500	500	500
2h	267	330	429	429	454	463
4h	206	256	374	430	434,5	454
6h	191	209	316	371	415	429
8h	183	197	274	328	348	437

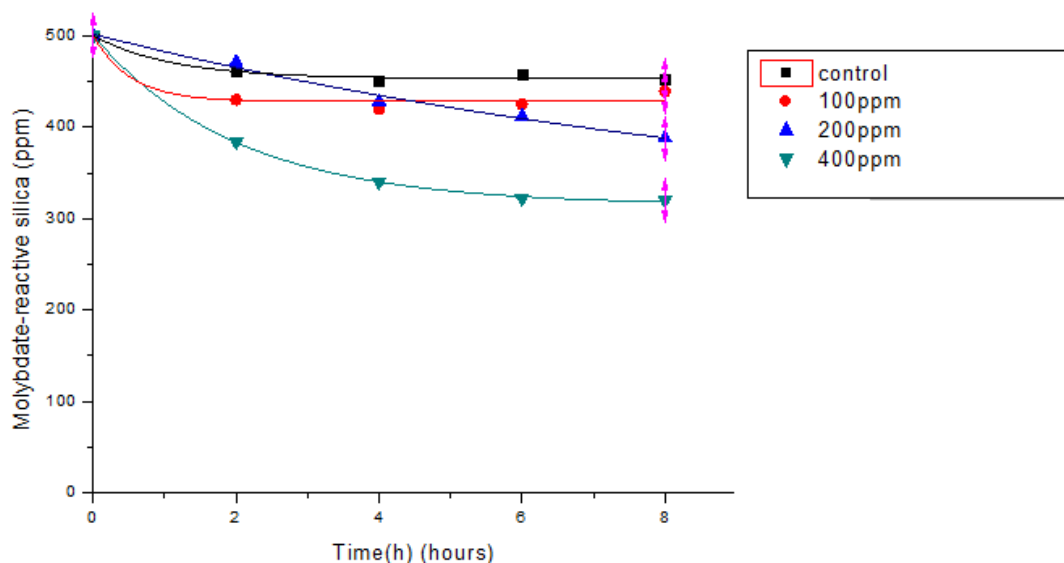


Εικόνα III. 11: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε pH=7.0.

Κατά η διάρκεια των 8 πρώτων ωρών μετά τη ρύθμιση του pH στο 7.0, ο πολυμερισμός του πυριτικού οξέος πραγματοποιείται με γρήγορους ρυθμούς, γι' αυτό το λόγο μελετήθηκαν διάφορες συγκεντρώσεις του πολυμερούς UNM. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς που προστίθεται, παρατηρείται αύξηση της ικανότητας σταθεροποίησης των διαλυτών πυριτικών ειδών. Στη χαμηλότερη συγκέντρωση πολυμερούς (50 ppm) τα αποτελέσματα είναι μη ικανοποιητικά καθώς σταθεροποιούνται μόνο 63 ppm διαλυτού πυριτίου (σε σύγκριση με το διάλυμα ελέγχου) κατά τις 2 πρώτες ώρες, ενώ μέχρι το τέλος των 8 πρώτων ωρών αυτή η ικανότητα χάνεται πλήρως (14 ppm διαφορά από το control). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πολυμερούς (100, 200, 300 και 400 ppm) αυξάνεται αναλογικά η σταθεροποιητική ικανότητα (162, 162, 187 και 196 ppm αντίστοιχα), κατά τις 2 πρώτες ώρες ενώ διατηρείται μέχρι και τις 8 πρώτες ώρες για τις συγκεντρώσεις πολυμερούς 200, 300 και 400 ppm, με τα ποσοστά παρεμπόδισης να υπολογίζονται 29%, 33 % και 51 % αντίστοιχα). Πιθανό αίτιο της παρεμποδιστικής ικανότητας του πολυμερούς UNM είναι η δημιουργία δεσμών υδρογόνου τόσο από τις αιθερικές ομάδες των PEG, όπως έχει αναφερθεί και στο παρελθόν^[10], όσο και από το άτομο αζώτου στο δακτύλιο πυριδίνης. Να σημειωθεί ότι γραμμικά μόρια PEGs αντίστοιχου μοριακού βάρους και μήκους αλυσίδας, δεν δείχνουν κάποια σταθεροποιητική ικανότητα^[10].

Πίνακας III. 8: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=5.0**, με προσθήκη UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Συγκέντρωση UNM			
	Control	100 ppm	200 ppm	400 ppm
0h	500	500	500	500
2h	462	430	471	384
4h	450	420	428	340
6h	458	425	412	322
8h	452	439	388	320

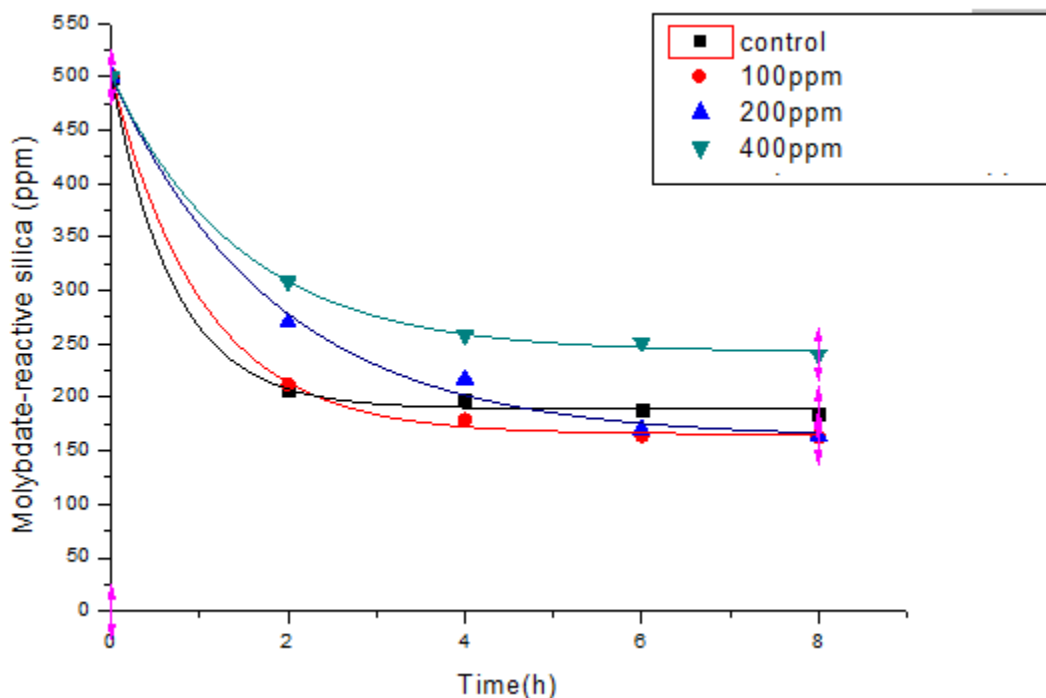


Εικόνα III. 12: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε **pH=5.0**.

Στο pH 5, με την προσθήκη του πολυμερούς UNM, παρατηρείται από τις πρώτες κιόλας ώρες το φαινόμενο της κατάλυσης του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, που παρατηρήθηκε και στα 3-ήμερα πειράματα. Στις 8 ώρες φαίνεται πως καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς που προστίθεται (100, 200 και 400 ppm), μειώνεται η συγκέντρωση του διαλυτού πυριτικού οξέος (13, 64 και 132 ppm αντίστοιχα) κάτω από την αντίστοιχη τιμή του control, με ποσοστά κατάλυσης 3 %, 13 % και 26 %, αντίστοιχα. Η καταλυτική ικανότητα του UNM στο pH αυτό πιθανώς οφείλεται στο θετικό φορτίο που υπάρχει λόγω πρωτονίωσης του ατόμου του αζώτου στο δακτύλιο της πυριδίνης.

Πίνακας III. 9: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=8.5**, με προσθήκη UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Συγκέντρωση UNM			
	Control	100 ppm	200 ppm	400 ppm
0h	500	500	500	500
2h	207	212	270	308
4h	197	179	217	258
6h	188	164	170	251
8h	185	163	164	240



Εικόνα III. 13: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε **pH=8.5**.

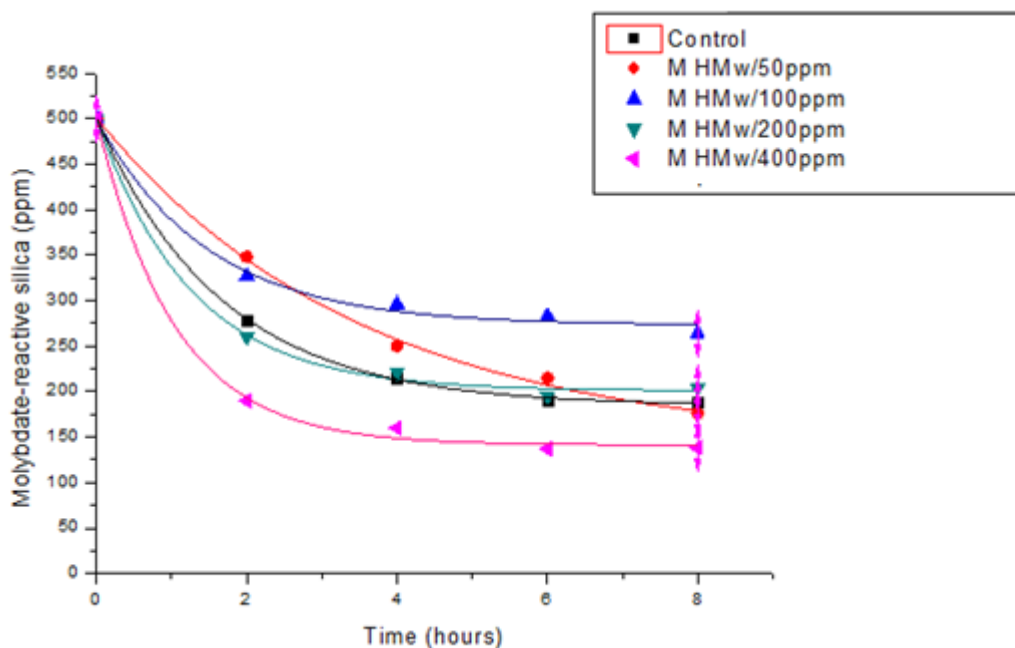
Από τον Πίνακα III. 9 και την Εικόνα III. 13 παρατηρούμε πως η προσθήκη 100 και 200 ppm του πολυμερούς UNM δεν επηρεάζει τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος σε pH 8.5, ενώ η προσθήκη 400 ppm του UNM επηρεάζει σε μικρό βαθμό τον πολυμερισμό, σταθεροποιώντας μόλις 55 ppm διαλυτού πυριτικού οξέος (ποσοστό παρεμπόδισης 11%) στις 8 πρώτες ώρες, ικανότητα οποία φαίνεται να φθίνει αλλά όχι να χάνεται εντελώς, όπως φάνηκε από τα 3-ήμερα πειράματα.

➤ Quaternized Poly(VP-co-PEGMA)

Μελετήθηκε η επίδραση του πολυμερούς “M” σε τρεις τιμές pH (7.0, 5.0 και 8.5) κατά τη διάρκεια των 8 πρώτων ωρών, σε αρχικά διαλύματα πυριτικών συγκεντρώσεως 500 ppm με προσθήκη διάφορων συγκεντρώσεων του πολυμερούς. Παρακάτω (Πίνακας III.10, Πίνακας III.11 και Πίνακας III.12) παρατίθεται οι τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος για το διάλυμα ελέγχου (control) που περιέχει το αρχικό διάλυμα πυριτικού οξέος 500 ppm καθώς και για διαλύματα στα οποία έχει προστεθεί το πολυμερές σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Πίνακας III. 10: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=7.0**, με προσθήκη M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Συγκέντρωση M				
	Control	50 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm
0h	500	500	500	500	500
2h	279	348	327	260	190
4h	215	250	296	221	160
6h	191	214,5	283	195	137
8h	188	176	264	204	138

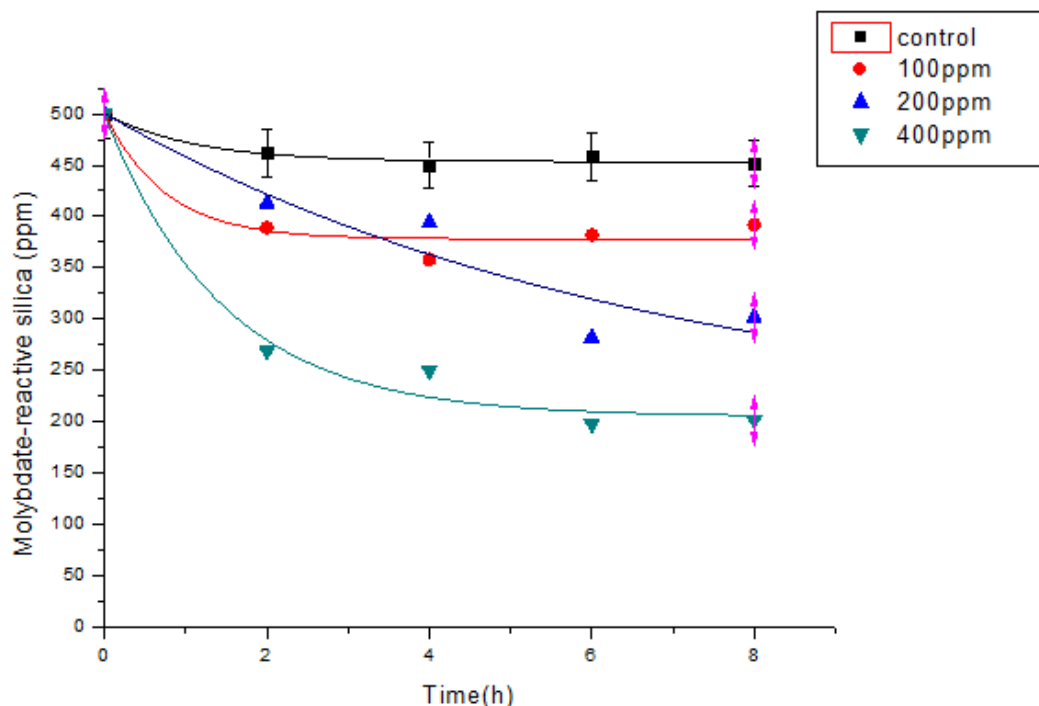


Εικόνα III. 14: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε **pH=7.0**.

Στο pH 7 η προσθήκη 100 ppm του πολυμερούς M, όπως φαίνεται από τον Πίνακα III.10 και την Εικόνα III.14, εμφανίζει κάποια σταθεροποιητική ικανότητα (~80 ppm διαφορά από το control), κατά τις 8 πρώτες ώρες και το ποσοστό παρεμπόδισης υπολογίζεται 16%. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις 50 και 200 ppm πολυμερούς δεν φαίνεται να επηρεάζουν τη διαδικασία του πολυμερισμού. Με την προσθήκη όμως 400 ppm συγκέντρωσης πολυμερούς οι τιμές του διαλυτού πυριτικού οξέος μειώνονται κάτω από τις αντίστοιχες τιμές για το διάλυμα ελέγχου (με ποσοστό κατάλυσης 10%), υποδηλώνοντας κατάλυση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, όπως ακριβώς έδειξαν και τα αποτελέσματα από τα 3-ήμερα πειράματα. Η ικανότητα κατάλυσης του πολυμερισμού στο pH αυτό, στο οποίο πραγματοποιείται ήδη αρκετά γρήγορα, θα μπορούσε να εξηγηθεί από το εκτεταμένο θετικό φορτίο των μεθυλιωμένων ατόμων αζώτου της πυριδίνης του πολυμερούς όταν προστεθεί σε μεγάλη συγκέντρωση (400 ppm).

Πίνακας III. 11: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=5.0**, με προσθήκη M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Συγκέντρωση M			
	Control	100 ppm	200 ppm	400 ppm
0h	500	500	500	500
2h	462	389	413	269
4h	450	358	394	250
6h	458	382	282	198
8h	452	392	302	202

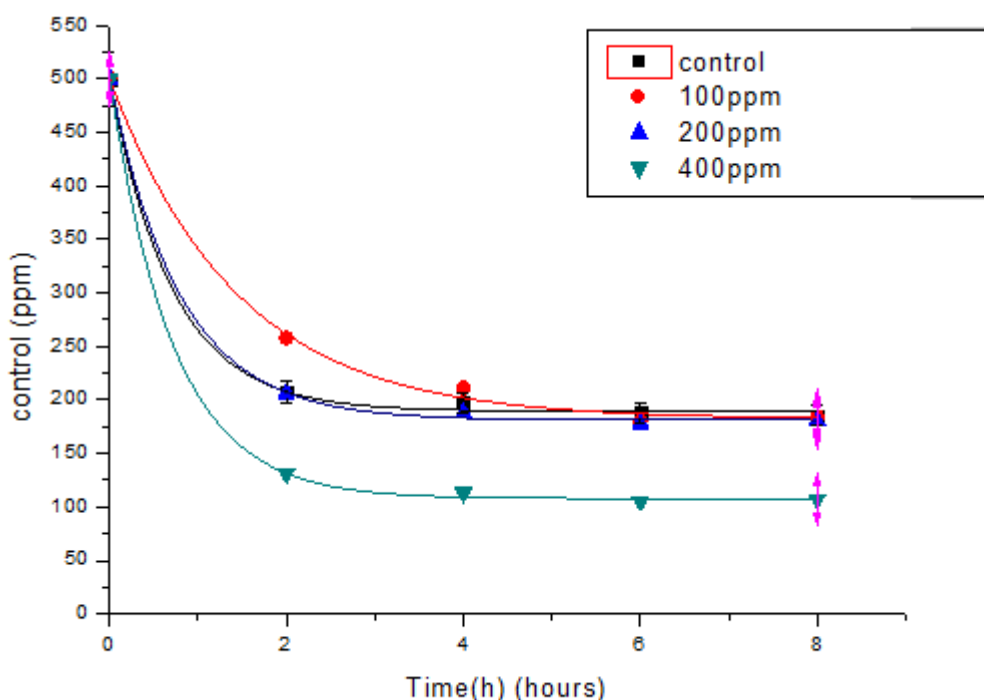


Εικόνα III. 15: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε **pH=5.0**.

Στο pH 5.0, με την προσθήκη του πολυμερούς M, παρατηρείται και πάλι το φαινόμενο της κατάλυσης του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος ακόμη και στη συγκέντρωση των 100 ppm. Παρατηρούμε πως καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς που προστίθεται, μειώνεται η συγκέντρωση του διαλυτού πυριτικού οξέος κάτω από την αντίστοιχη συγκέντρωση για το control, από τις πρώτες 2 ώρες, υποδηλώνοντας κατάλυση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος. Προσθήκη 400 ppm UNM οδηγεί σε 250 ppm διαλυτού πυριτικού οξέος κάτω από την αντίστοιχη τιμή για το διάλυμα ελέγχου, στις πρώτες 8 ώρες, με ποσοστό κατάλυσης 50%. Η αυξημένη καταλυτική ικανότητα του πολυμερούς M, σε σχέση με το UNM που αναφέρθηκε παραπάνω, στο pH αυτό, πιθανώς οφείλεται στο μόνιμο θετικό φορτίο του μεθυλιωμένου N των δακτυλίων πυριδίνης.

Πίνακας III. 12: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=8.5**, με προσθήκη M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Συγκέντρωση M			
	Control	100ppm	200ppm	400ppm
0h	500	500	500	500
2h	207	258	206	131
4h	197	211	188	113
6h	188	180	178	105
8h	185	184	180	107



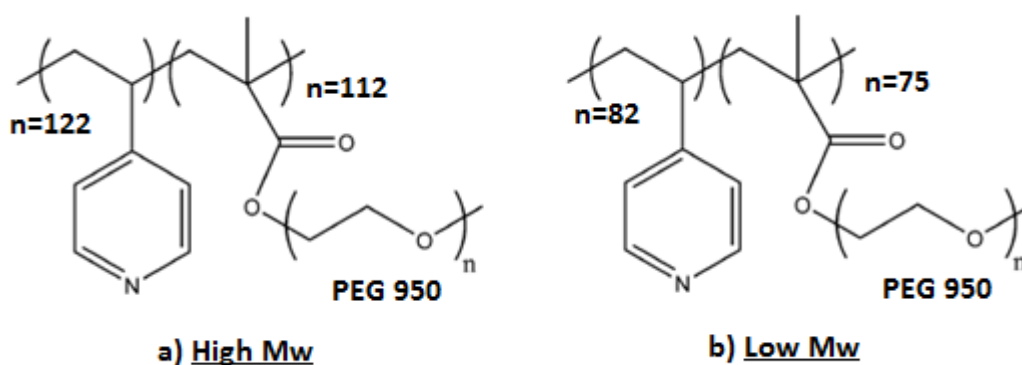
Εικόνα III. 16: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε **pH=8.5**.

Από τον Πίνακα III. 12 και την Εικόνα III. 16 παρατηρούμε πως η προσθήκη 100 και 200 ppm του πολυμερούς M δεν επηρεάζει τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος σε pH 8.5, ενώ κατά την προσθήκη 400 ppm του M παρατηρούμε και πάλι το φαινόμενο της κατάλυσης του πολυμερισμού, φτάνοντας τα 80 ppm διαλυτού πυριτικού οξέος κάτω από την αντίστοιχη συγκέντρωση για το διάλυμα control (ποσοστό κατάλυσης 16%), στις 8 ώρες, φαινόμενο το οποίο φάνηκε και από τα 3-ήμερα πειράματα.

III.3.2. Επίδραση του Μοριακού Βάρους των Πολυμερών στον Πολυμερισμό του SiO₂

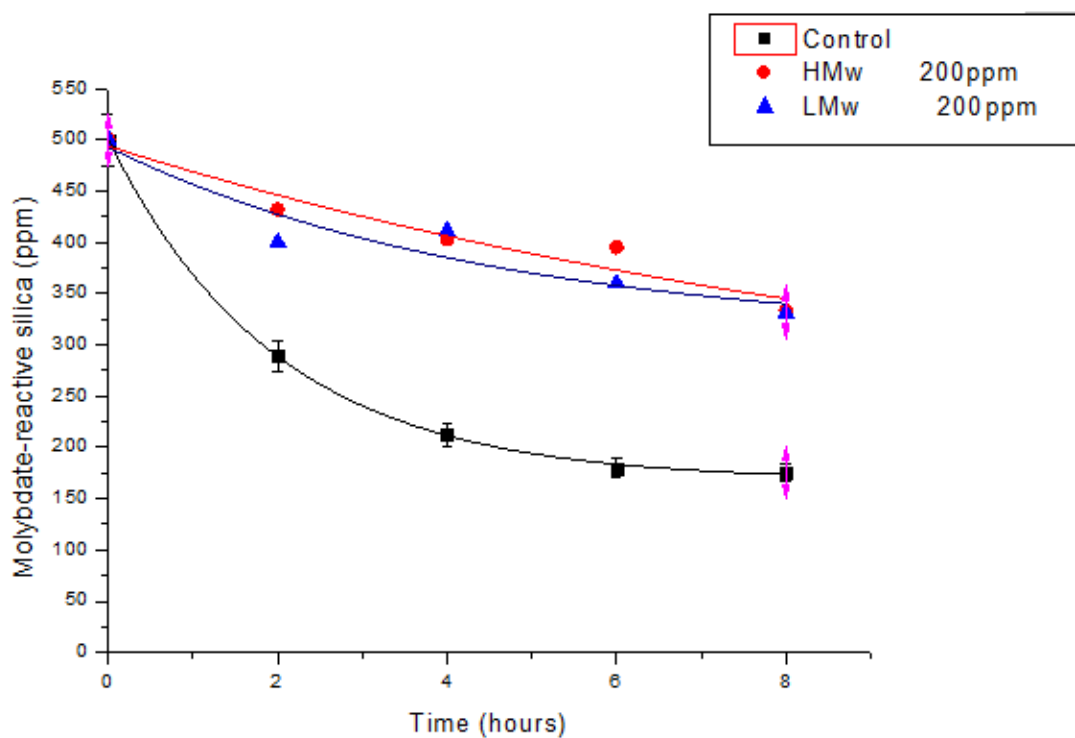
Σε 8-ωρα πειράματα μελετήθηκε η δράση δύο διαφορετικών μοριακών βαρών (High και Low Mw) για καθένα από τα δύο συνθετικά πολυμερή (UNM και M), κρατώντας σταθερή την περιεκτικότητα σε μάζα των πολυμερών, ώστε να διερευνηθεί αν θα επηρεαστεί διαφορετικά ο πολυμερισμός του πυριτικού οξέος όταν διαφοροποιήσουμε το μήκος αλυσίδας του πολυμερούς.

➤ Poly(VP-co-PEGMA)



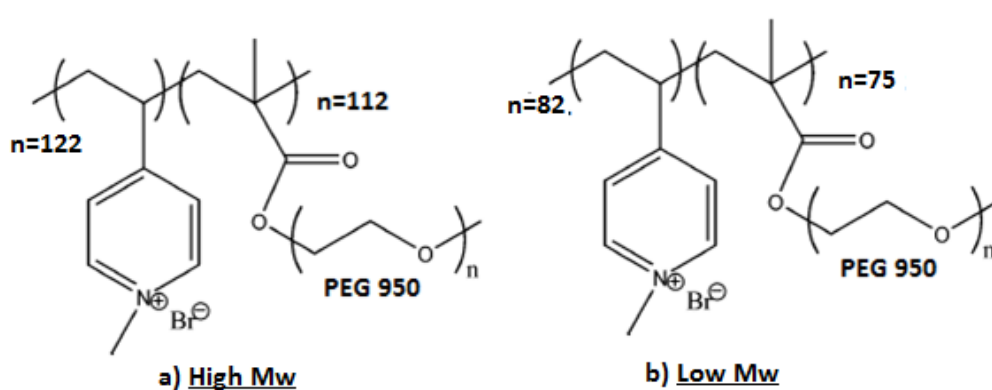
Εικόνα III. 17: Σχηματική απεικόνιση της δομής του πολυμερούς Poly(VP-co-PEGMA): a) με μεγαλύτερο μοριακό βάρος (129.030Daltons) και b) με μικρότερο μοριακό βάρος (86.744Daltons)

Ενδεικτικά παρουσιάζεται η συγκέντρωση των 200 ppm των δύο διαφορετικών μοριακών βαρών του πολυμερούς UNM: High Mw (129.030 Daltons) και Low Mw (86.744 Daltons).



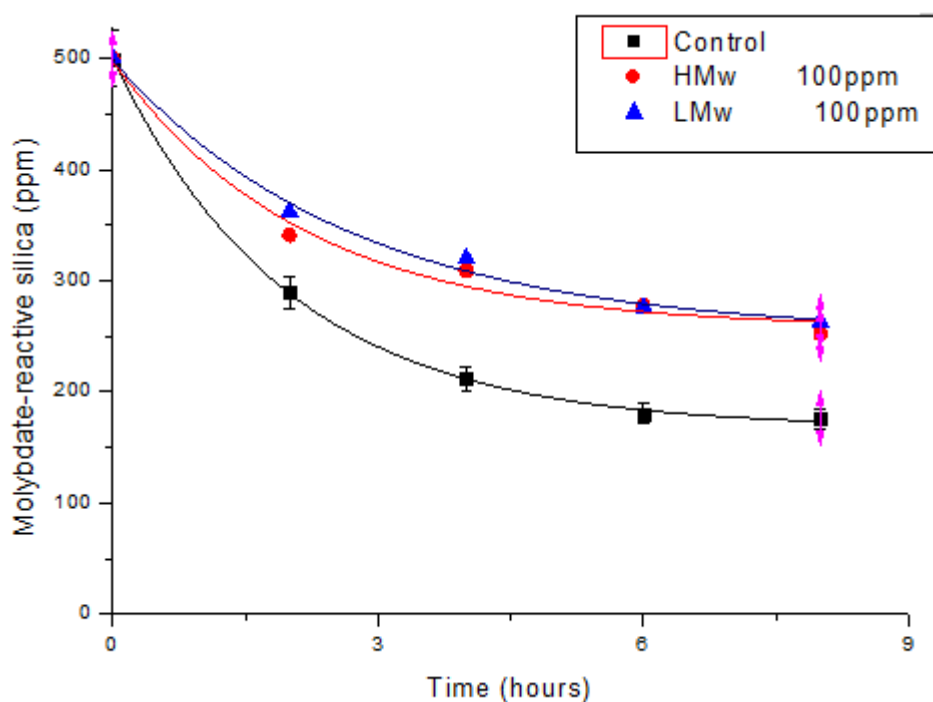
Εικόνα III. 18: Γραφική αναπαράσταση της σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς UNM (200 ppm) δύο διαφορετικών μοριακών βαρών, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε $\text{pH}=7.0$.

➤ Quaternized Poly(VP-co-PEGMA)



Εικόνα III. 19: Σχηματική απεικόνιση της δομής του πολυμερούς Quaternized Poly(VP-co-PEGMA): a) με μεγαλύτερο μοριακό βάρος (129.125Daltons) και b) με μικρότερο μοριακό βάρος (86.839Daltons)

Ενδεικτικά παρουσιάζεται η συγκέντρωση των 100 ppm των δύο διαφορετικών μοριακών βαρών του πολυμερούς M: High Mw (129.125 Daltons) και Low Mw (86.839Daltons).



Εικόνα III. 20: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς M (100 ppm) δύο διαφορετικών μοριακών βαρών, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε **pH=7**.

Όπως παρατηρείται από τα δύο διαγράμματα παραπάνω η διαφοροποίηση του μήκους της αλυσίδας στα δύο αυτά συνθετικά πολυμερή δεν επιφέρει διαφορές στην επίδρασή τους στον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος. Αυτό το γεγονός έρχεται σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες όπου η ικανότητα σταθεροποίησης διαφοροποιείται ανάλογα με το μοριακό βάρος των πολυμερών, με τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη να εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθεροποιητική ικανότητα.^[10] Τα αποτελέσματα αυτά θα μπορούσαν να αποτελέσουν ένδειξη ότι τα δομικά χαρακτηριστικά του σκελετού (όπως ο αριθμός επαναλαμβανόμενων ομάδων PEGMA συνδεδεμένες στην ίδια αλυσίδα πολυμερούς) αυτών των πολυμερών σε αυτά τα μοριακά βάρη δεν παίζουν κάποιο ιδιαίτερο ρόλο στη σταθεροποίηση διαλυτού πυριτικού οξέος.

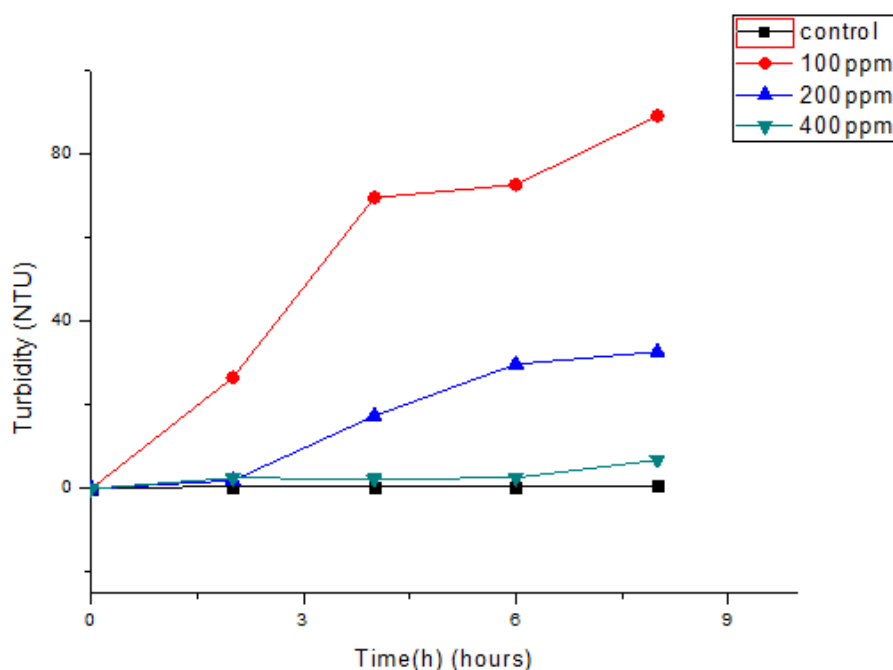
III.4. Μελέτη των Ιζημάτων SiO₂ Παρουσία Poly(VP-co-PEGMA), QuaternizedPoly(VP-co-PEGMA)

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε η δημιουργία λευκών, νεφελωδών ιζημάτων, τα οποία απομονώθηκαν με τη διαδικασία που αναφέρεται στο αντίστοιχο πειραματικό τμήμα (II.5.) και μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές.

➤ Μετρήσεις θολερότητας

Πίνακας III. 13: Μέτρηση θολερότητας διαλυμάτων πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε NTU, σε **pH=7.0**, με προσθήκη UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time (hours)	Control	UNM:100 ppm	UNM:200 ppm	UNM:400 ppm
2h	0,53	26,6	1,92	2,55
4h	0,39	69,7	17,4	2,30
6h	0,43	72,8	29,8	2,61
8h	0,71	89,3	32,8	6,84

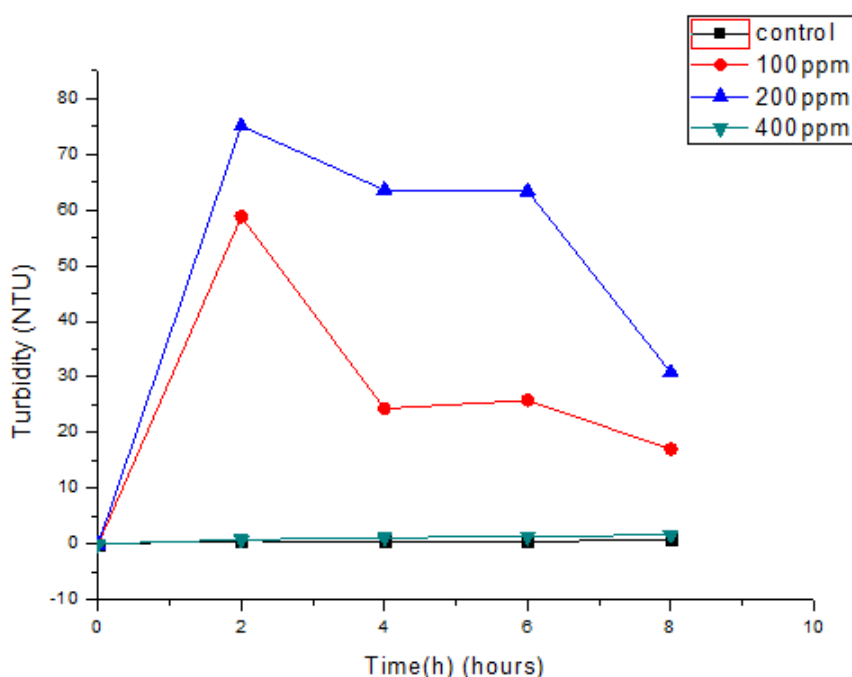


Εικόνα III. 21: Εξέλιξη της θολερότητας των διαλυμάτων πυριτικού οξέος, με προσθήκη του πολυμερούς UNM σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε **pH=7.0**.

Από τον Πίνακα III. 13 και την Εικόνα III. 21 παρατηρούμε ότι οι τιμές θολερότητας είναι αυξημένες για τις συγκεντρώσεις του πολυμερούς UNM 100 και 200 ppm, κατά τις οκτώ πρώτες ώρες του πολυμερισμού, οδηγώντας στη δημιουργία νεφελώδους ιζήματος, ενώ για τη συγκέντρωση 400 ppm οι τιμές θολερότητας είναι αρκετά χαμηλές.

Πίνακας III. 14: Μέτρηση θολερότητας διαλυμάτων πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε NTU, σε **pH=7.0**, με προσθήκη M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time (hours)	Control	M:100 ppm	M:200 ppm	M:400 ppm
2h	0,53	58,8	75,1	2,75
4h	0,39	24,3	63,6	2,96
6h	0,43	25,8	63,4	2,89
8h	0,71	17	30,8	1,63



Εικόνα III. 22: Εξέλιξη της θολερότητας των διαλυμάτων πυριτικού οξέος, με προσθήκη του πολυμερούς M σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε **pH=7.0**.

Από τον Πίνακα III. 14 και την Εικόνα III. 22 παρατηρούμε ότι οι τιμές θολερότητας, για τις συγκεντρώσεις του πολυμερούς M 100 και 200 ppm, είναι πολύ αυξημένες κατά τις δύο πρώτες ώρες ενώ στη συνέχεια μειώνονται, λόγω της δημιουργίας νεφελώδους ιζήματος το οποίο καθιζάνει στον πυθμένα, ενώ για τη συγκέντρωση 400 ppm οι τιμές θολερότητας είναι αρκετά χαμηλές.

➤ Χαρακτηρισμός με Φασματοσκοπία FT-IR

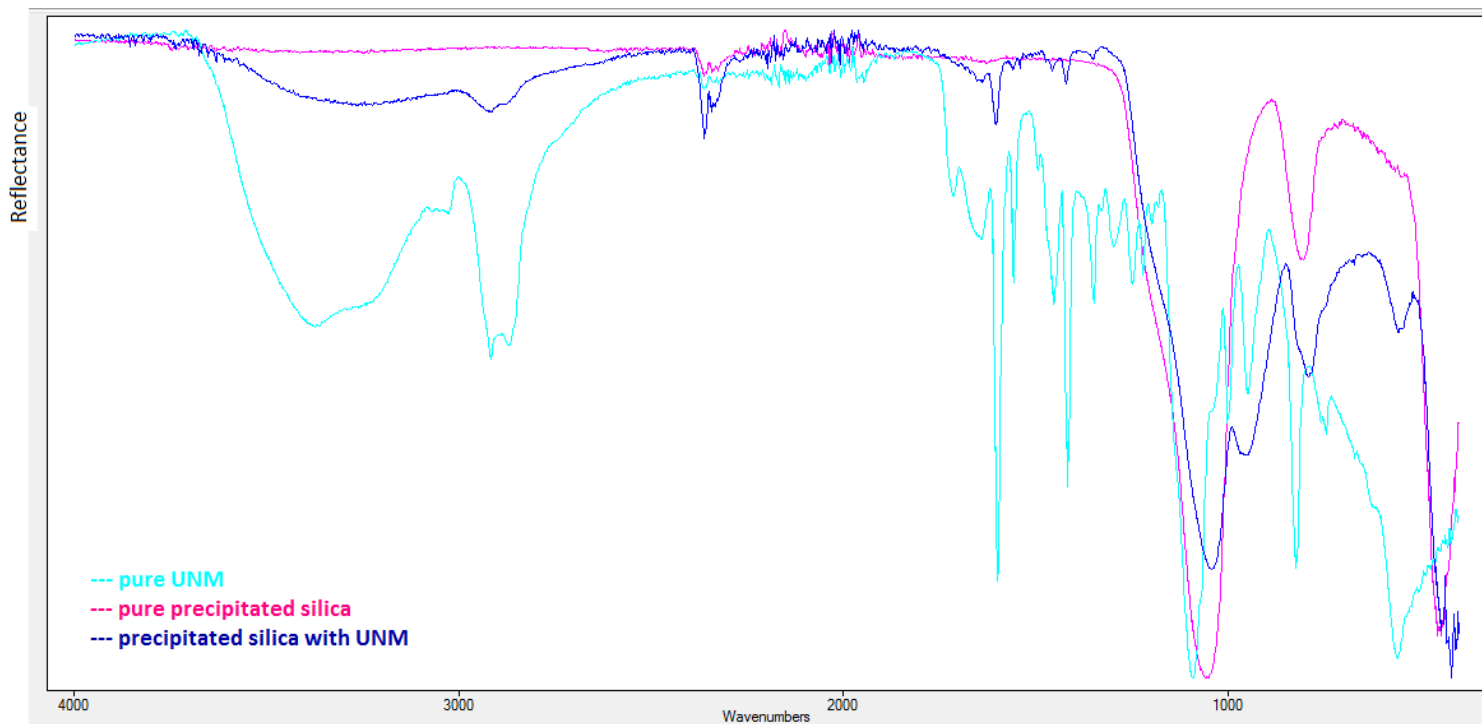
Ο χαρακτηρισμός των ιζημάτων που ελήφθησαν από τα παραπάνω πειράματα, πραγματοποιήθηκε με στόχο την εξακρίβωση της παρουσίας ή απουσίας των πολυμερών UNM και M από τα συσσωματώματα διοξειδίου του πυριτίου. Στον παρακάτω Πίνακα III. 15 αναγράφονται οι συχνότητες των κορυφών που εμφανίζει το φάσμα IR κυττάρων με εξωτερική επιφάνεια από διοξείδιο του πυριτίου καθώς και το είδος των δονήσεων που τις προκαλούν, σύμφωνα με την παραπομπή [45].

Πίνακας III. 15: Χαρακτηριστικές κορυφές στα φάσματα FT-IR κυττάρων με εξωτερικό περιβλήμα από SiO₂.^[45]

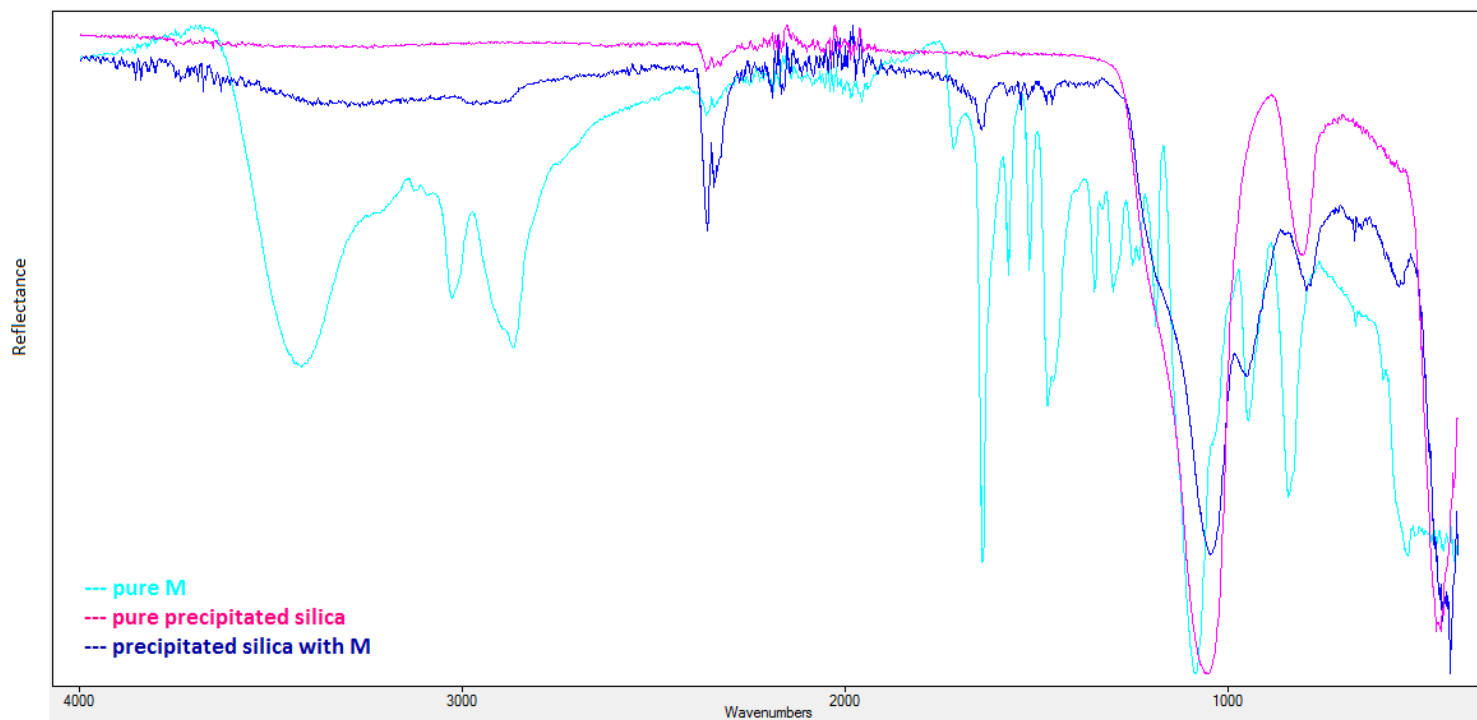
Vibration (cm ⁻¹)	Band assignment
3700-3100	O-H stretch
3288	N-H stretch
2924	C-H stretch
1648	C=O stretch
1542	C-N-H combination
1078	Si-O stretch
1150-1060	C-O-C stretch

Παρακάτω, στις Εικόνες III. 23 και III. 24, παρατίθενται τα φάσματα FT-IR των δύο πολυμερών UNM και M σε καθαρή μορφή, του διοξειδίου του πυριτίου και των ιζημάτων που ελήφθησαν από τα πειράματα με την προσθήκη πολυμερούς. Επιβεβαιώνεται η υπόθεση ότι το πολυμερές «εγκλωβίζεται» από το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου και κατακρημνίζεται μαζί με αυτό, όπως έχει αναφερθεί σε αρκετές μελέτες για άλλα βιοπολυμερή ή συνθετικά πολυμερή.^[10]

Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 1642, 1520, 1473, 1457 και 950 cm⁻¹ στο φάσμα των ιζημάτων που προέκυψαν από τα πειράματα με προσθήκη των δύο πολυμερών, εκτός από τις αναμενόμενες κορυφές του SiO₂, αποτελούν ένδειξη ύπαρξης των πολυμερών μέσα στις κατακρημνίσεις από διοξείδιο του πυριτίου. Η κορυφή που εμφανίζεται στους 2360 cm⁻¹ οφείλεται στο διοξείδιο του άνθρακα (asymmetric stretch) και θα πρέπει να αγνοηθεί.



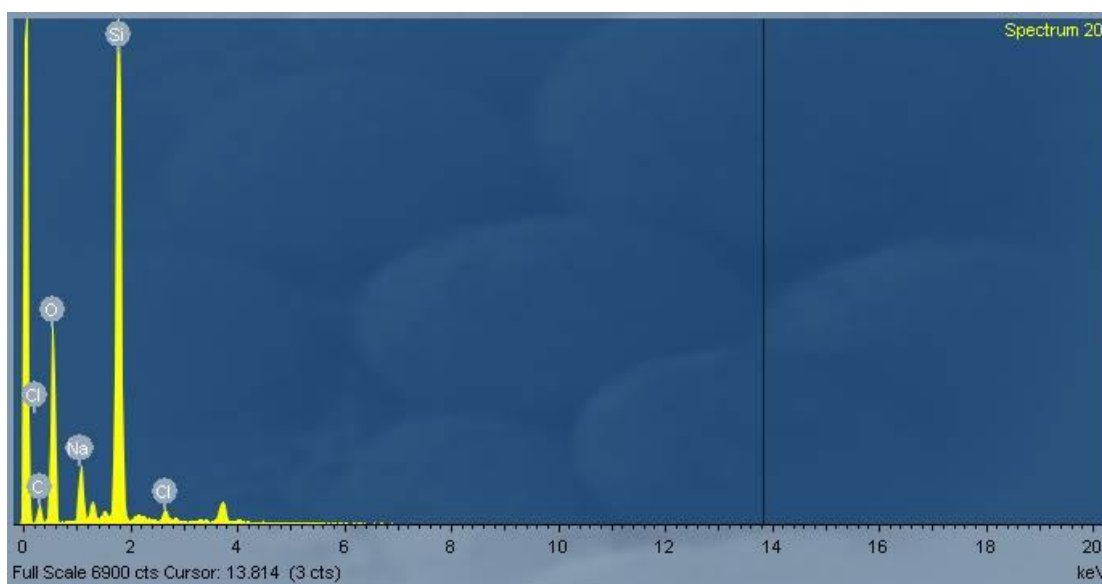
Εικόνα III. 23: Φάσματα FT-IR: με γαλάζιο εμφανίζεται το φάσμα του πολυμερούς UNM σε καθαρή μορφή, με ροζ το φάσμα καθαρού διοξειδίου του πυριτίου και με μπλε το φάσμα που λήφθηκε από τα πειράματα με προσθήκη του UNM (100 ppm) σε **pH=7.0**.



Εικόνα III. 24: Φάσματα FT-IR: πάνω (με μαύρο) εμφανίζεται το φάσμα του πολυμερούς M σε καθαρή μορφή, κάτω (με ροζ) το φάσμα καθαρού διοξειδίου του πυριτίου και στη μέση (με μπλε) το φάσμα που λήφθηκε από τα πειράματα με προσθήκη του M (100 ppm) σε **pH=7.0**.

➤ Χαρακτηρισμός μέσω Στοιχειακής Ανάλυσης (EDS)

Μέσω της Στοιχειακής Ανάλυσης επιβεβαιώνεται η παρουσία πολυμερούς στα ιζήματα, καθώς όπως φαίνεται στην Εικόνα III. 25 και τον Πίνακα III.16 εκτός από τα αναμενόμενα πυρίτιο και οξυγόνο εμφανίζεται και ο άνθρακας σε αρκετά υψηλά ποσοστά.



Εικόνα III. 25: Στοιχειακή ανάλυση των ιζημάτων που συλλέχθηκαν από τα πειράματα με προσθήκη πολυμερούς M, σε pH=8,5.

Πίνακας III. 16: Ποσοστά εμφάνισης των στοιχείων στα ιζήματα που συλλέχθηκαν από τα πειράματα με προσθήκη πολυμερούς M, σε pH=8.5.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	16.65	0.2785	16.86	0.99	24.64
O K	134.55	0.7874	48.16	0.72	52.85
Na K	16.79	0.8733	5.42	0.19	4.14
Si K	93.89	0.9221	28.70	0.46	17.94
Cl K	2.17	0.7069	0.87	0.08	0.43
Totals			100.00		

CONTROL						M/ 100ppm						M/ 400ppm					
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Conn.		Sigma			Conc.	Conn.	Sigma				Conc.	Conn.	Sigma		
O K	136.98	0.9641	54.27	0.55	69.01	C K	6.28	0.1784	11.14	1.32	18.63	C K	5.72	0.1324	14.55	1.74	26.22
Na K	0.71	0.8629	0.31	0.12	0.28	O K	66.06	0.6347	31.96	0.73	40.11	O K	24.41	0.4806	17.10	0.72	25.13
Si K	106.98	0.9753	41.90	0.50	30.35	Na K	47.62	1.0373	14.54	0.34	12.70	Na K	71.61	1.1221	21.49	0.53	20.23
Au M	5.37	0.5827	3.52	0.52	0.36	Mg K	2.96	0.7123	1.32	0.12	1.09	Si K	30.21	0.8980	11.33	0.31	8.73
Totals			100.00			Si K	80.76	0.9008	28.39	0.53	20.30	Cl K	84.90	0.8049	35.52	0.81	21.69
						Cl K	28.54	0.7146	12.65	0.30	7.17	Totals			100.00		
						Totals			100.00								

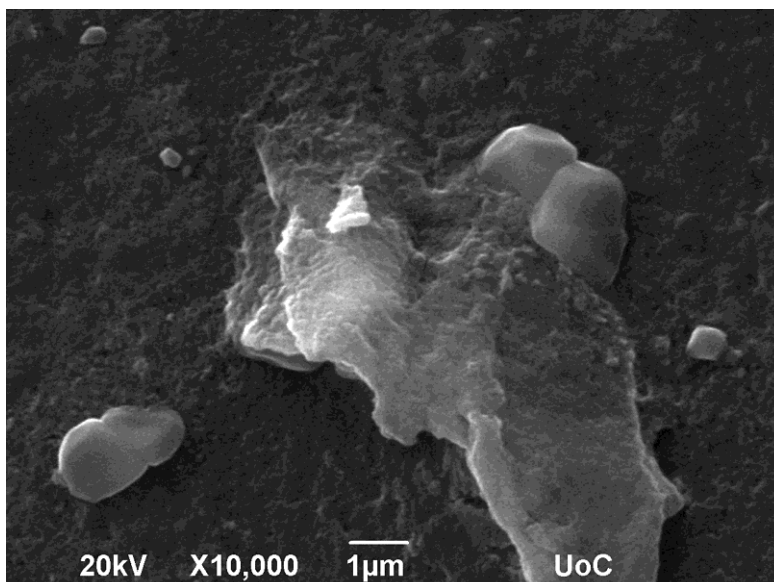
Εικόνα III. 26: Ποσοστά εμφάνισης των στοιχείων στα διαλύματα υπό μελέτη: απουσία πολυμερούς (control)-αριστερά, με προσθήκη 100 ppm πολυμερούς M-μέση και με προσθήκη 400 ppm πολυμερούς M-δεξιά, σε pH=5.0.

Ένα ακόμη γεγονός που θα μπορούσε να ενισχύει την παραπάνω υπόθεση, χωρίς ωστόσο να αποτελεί καθαρή απόδειξη, είναι η αύξηση του ποσοστού του άνθρακα που φαίνεται στους πίνακες της Εικόνας III. 26, όταν σε διάλυμα πυριτικών αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς που προστίθεται, σε σύγκριση με το διάλυμα ελέγχου (control), όπου δεν εμφανίζεται καθόλου άνθρακας.

➤ Χαρακτηρισμός με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

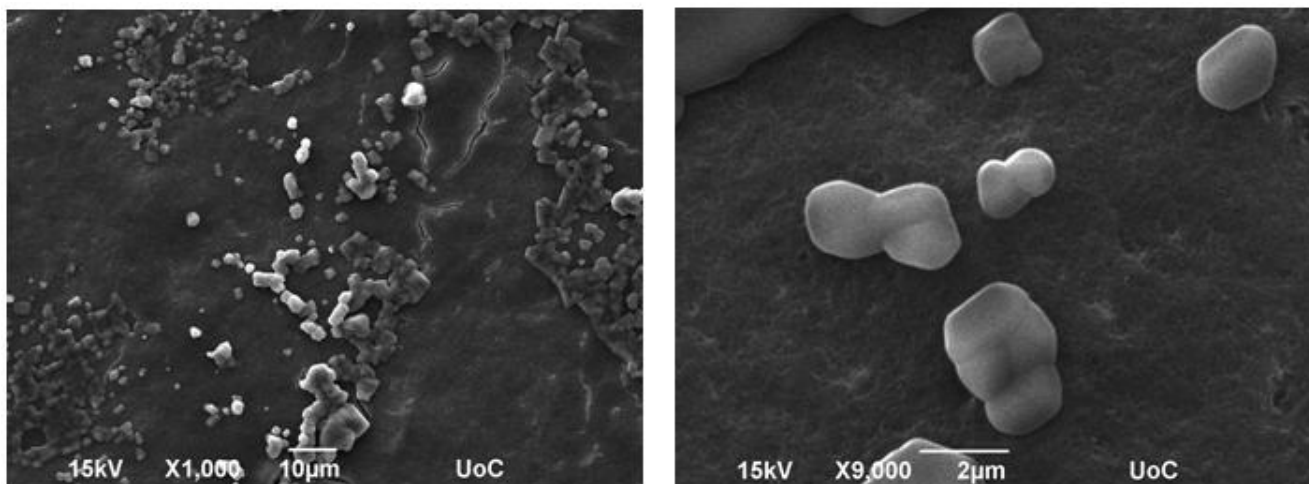
Στα διαλύματα υπό μελέτη πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, σκοπός της οποίας ήταν η εκτίμηση της επίδρασης των δύο συνθετικών πολυμερών στη μορφολογία των δομών διοξειδίου του πυριτίου κατά τις πρώτες ώρες της διαδικασίας του πολυμερισμού. Οι εικόνες ελήφθησαν από σταγόνα διαλύματος αντίδρασης, κατά την 8^η ώρα μετά τη ρύθμιση του pH στο 7.0, παρουσία διάφορων συγκεντρώσεων του πολυμερούς UNM.

Η Εικόνα III. 27 είναι μια οπτική απεικόνιση του διαλύματος διοξειδίου του πυριτίου απουσία πολυμερούς ή άλλων πρόσθετων, οκτώ ώρες μετά την έναρξη του πολυμερισμού. Παρατηρείται ανομοιομορφία των σωματιδίων τόσο στο μέγεθος, όσο και στο σχήμα τους.



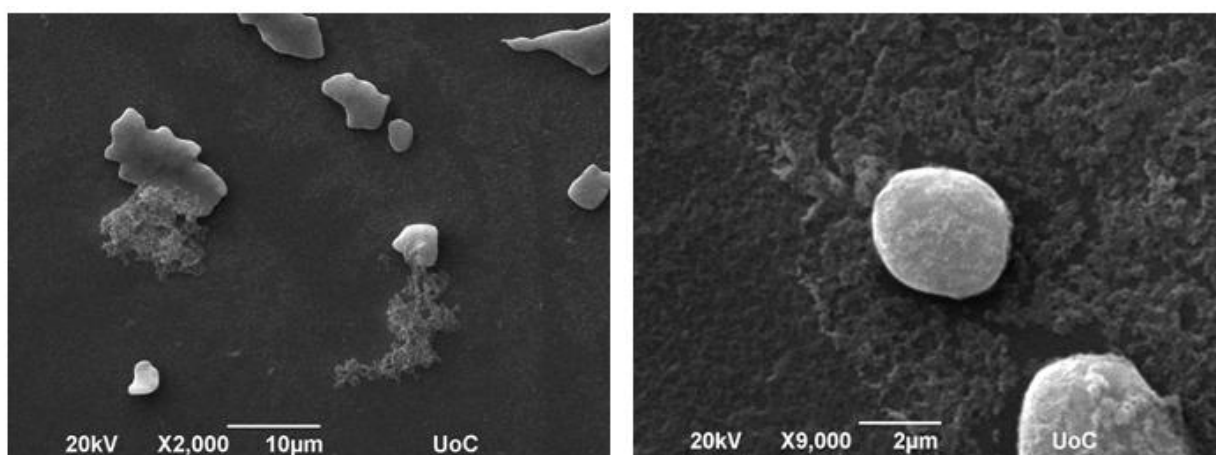
Εικόνα III. 27: Επιλεγμένες εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από το διάλυμα ελέγχου (control), έπειτα από 8 ώρες πολυμερισμού, σε pH=7.0.

Προσθήκη μικρής ποσότητας πολυμερούς UNM στο διάλυμα πυριτικών, όπως φαίνεται στην Εικόνα III. 28 δίνει πιο ομοιόμορφες τόσο στο μέγεθος όσο και στο σχήμα (σχεδόν σφαιρικές) δομές, ενώ το ποσοστό συσσωμάτωσης είναι σχετικά μικρό .



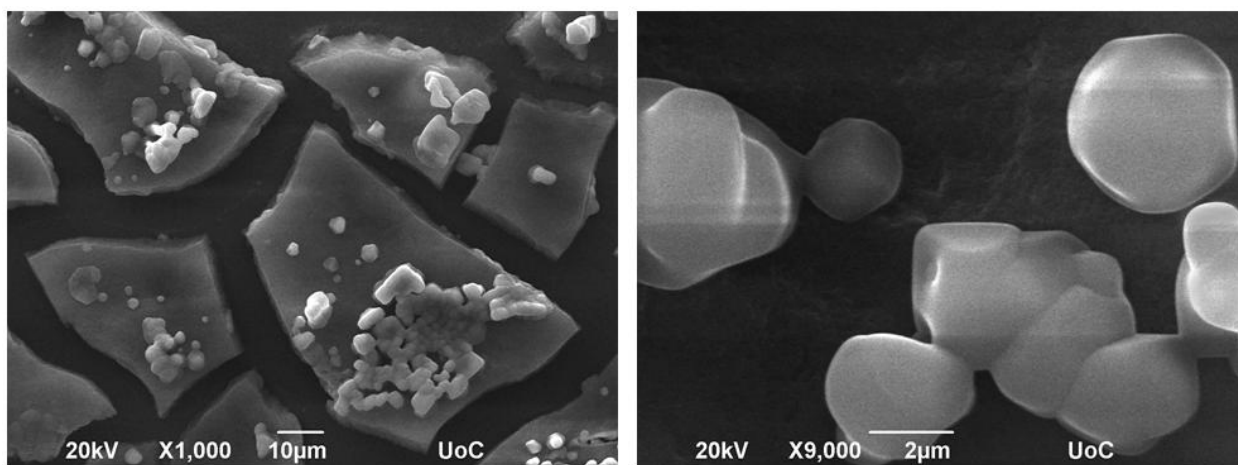
Εικόνα III. 28: Επιλεγμένες εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από το διάλυμα υπό μελέτη, έπειτα από 8 ώρες πολυμερισμού, σε pH=7.0, παρουσία 50 ppm UNM.

Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του UNM (Εικόνα III. 29) η σφαιρική μορφή των σωματιδίων είναι ακόμη πιο ξεκάθαρη και η τάση για συσσωμάτωση φαίνεται να αυξάνεται κατά λίγο.



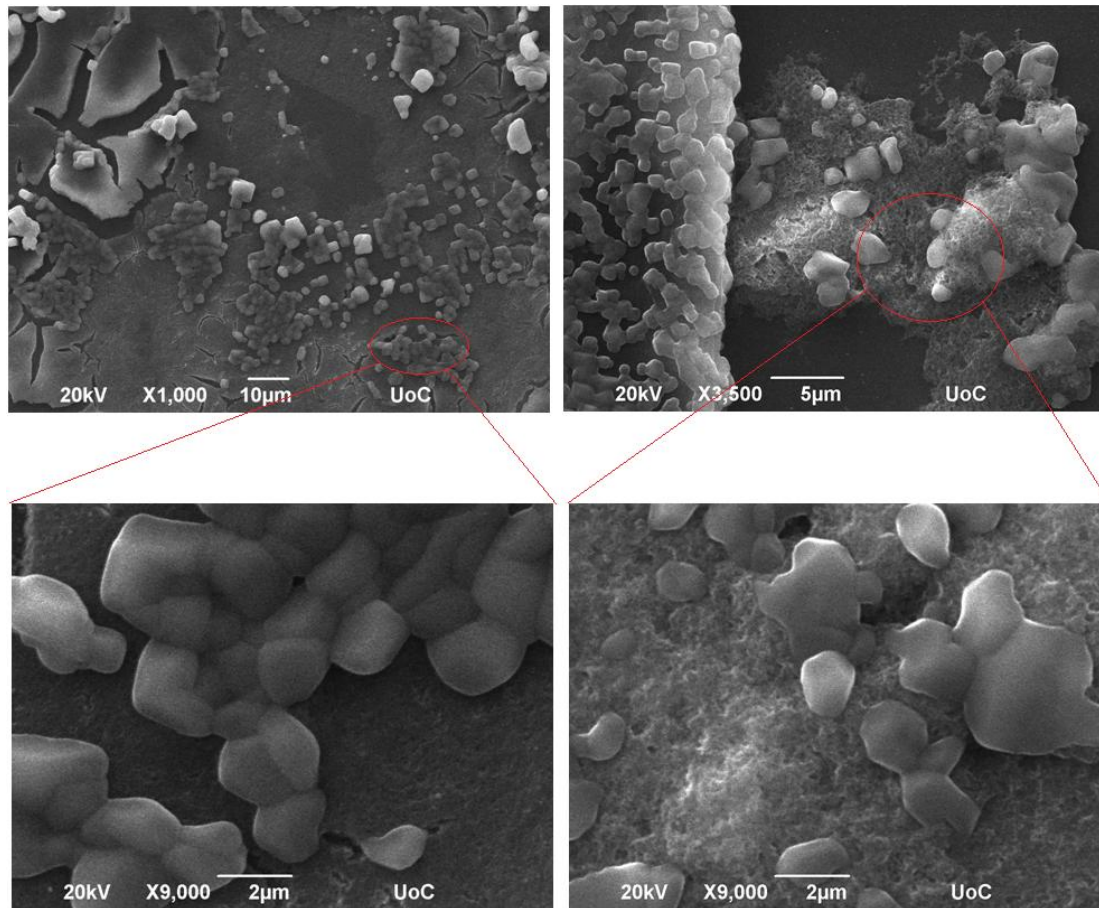
Εικόνα III. 29: Επιλεγμένες εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από το διάλυμα υπό μελέτη, έπειτα από 8 ώρες πολυμερισμού, σε pH=7.0, παρουσία 100 ppm UNM.

Καθώς συνεχίζει να αυξάνεται η συγκέντρωση του UNM (Εικόνα III. 30) η σφαιρική μορφή των σωματιδίων φαίνεται ακόμη πιο καθαρά και η τάση για συσσωμάτωση είναι ακόμα πιο έντονη. Ακόμη το μέγεθος των σωματιδίων φαίνεται να αυξάνεται ελάχιστα.



Εικόνα III. 30: Επιλεγμένες εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από το διάλυμα υπό μελέτη, έπειτα από 8 ώρες πολυμερισμού, σε pH=7.0, παρουσία 150 ppm UNM.

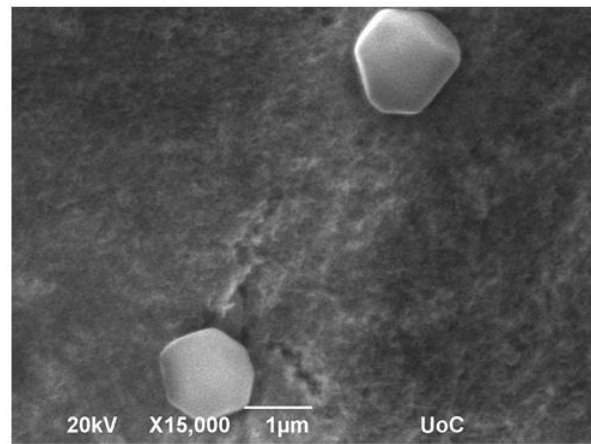
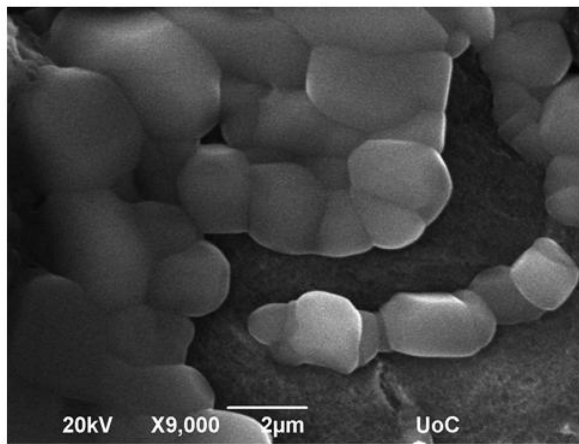
Τελικά όταν η συγκέντρωση του πολυμερούς αγγίζει τα 200 ppm τα σωματίδια φαίνεται να έχουν αρκετά ομοιόμορφο μέγεθος και σχήμα, συγκριτικά με τα σωματίδια κατά την προσθήκη πολυμερούς στις μικρότερες συγκεντρώσεις, ενώ το ποσοστό συσσωμάτωσης φαίνεται κατά πολύ αυξημένο (Εικόνα III. 31).



Εικόνα III. 31: Επιλεγμένες εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από το διάλυμα υπό μελέτη, έπειτα από 8 ώρες πολυμερισμού, σε pH=7.0, παρουσία 200 ppm UNM.

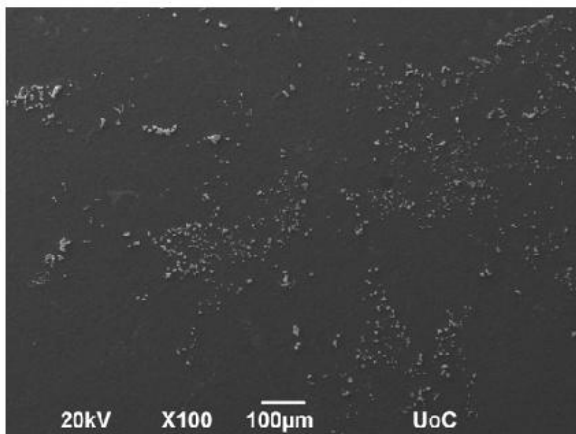
Τα αποτελέσματα από την ανάλυση αυτή δείχνουν να επιβεβαιώνουν την υπόθεση που έγινε με βάση το χαρακτηρισμό των ιζημάτων με φασματοσκοπία FT-IR. Το πολυμερές φαίνεται να εγκλωβίζεται μέσα στο σχηματιζόμενο διοξείδιο του πυριτίου και πιθανώς να λειτουργεί σαν γέφυρα ενώνοντας τα διάφορα μεγέθη σωματιδίων, αυξάνοντας την τάση για συσσωμάτωση. Έτσι εξηγείται και η αναλογικά αυξανόμενη τάση για συσσωμάτωση καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς που προστίθεται στο διάλυμα πυριτικών.

Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και για την προσθήκη του πολυμερούς M. Ενδεικτικά παρουσιάζεται η Εικόνα III. 32 από προσθήκη του M σε συγκέντρωση 100 ppm, στο pH 7.0, όπου τα σωματίδια φαίνεται να έχουν το ίδιο σχεδόν σφαιρικό σχήμα και μέγεθος ενώ παρατηρείται και μια μικρή τάση προς συσσωμάτωση.

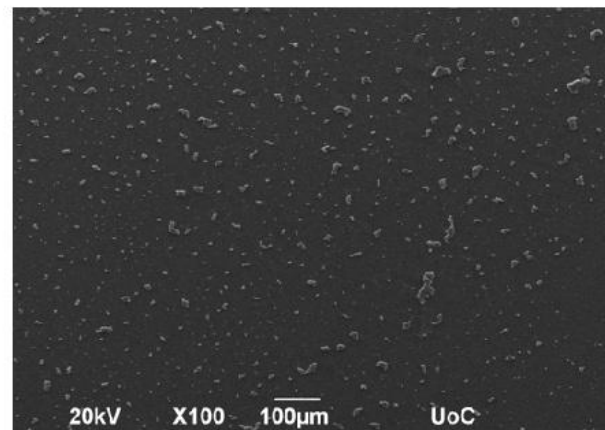


Εικόνα III. 32: Επιλεγμένες εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από το διάλυμα υπό μελέτη, έπειτα από 8 ώρες πολυμερισμού, σε pH=7.0, παρουσία 100 ppm πολυμερούς M.

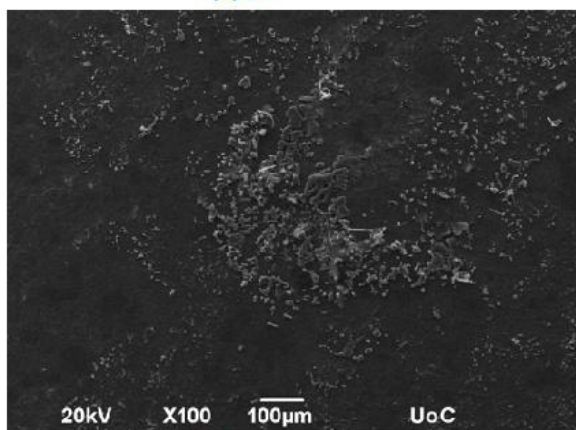
Με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη της επίδρασης του χρόνου στην πορεία της διαδικασίας πολυμερισμού του πυριτικού οξέος. Όπως φαίνεται από την Εικόνα III. 33 η τάση για συσσωμάτωση αυξάνεται αναλογικά με το χρόνο.



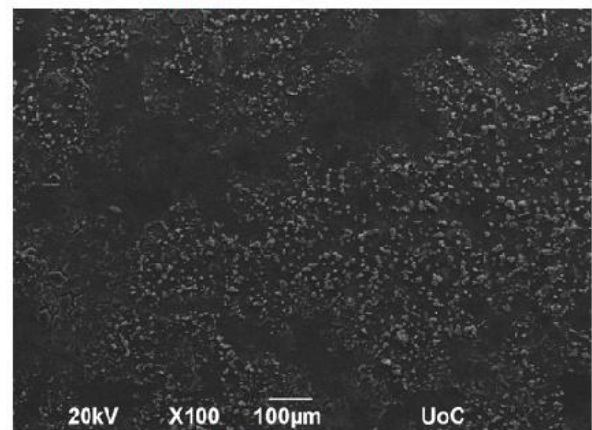
(a) 2h



(b) 4h



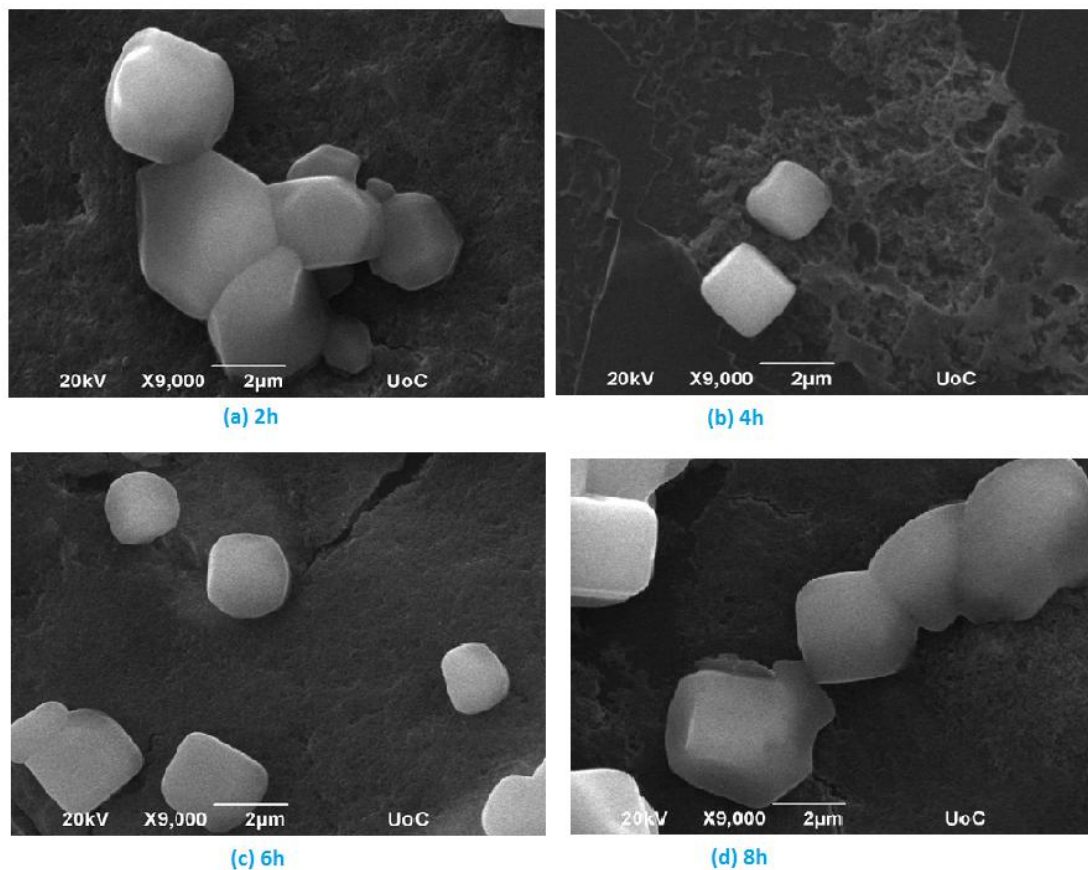
(c) 6h



(d) 8h

Εικόνα III. 33: Οπτική απεικόνιση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από το διάλυμα υπό μελέτη, κατά τη διάρκεια των 8 πρώτων ωρών πολυμερισμού, σε pH=7.0, παρουσία 200 ppm M (εστίαση x100).

Στις δύο πρώτες ώρες του πολυμερισμού (Εικόνα III.33-a) το ποσοστό συσσωμάτωσης φαίνεται να είναι σχετικά μικρό, ενώ το ίδιο παρατηρείται και στις 4 ώρες (b). Στις 6 ώρες (c) το ποσοστό συσσωμάτωσης φαίνεται να αυξάνεται σημαντικά, όπως και στις 8 ώρες (d) η τάση για συσσωμάτωση είναι αρκετά έντονη. Το σχήμα όμως και το μέγεθος των σωματιδίων δε φαίνεται να επηρεάζεται από το χρόνο (Εικόνα III. 34).



Εικόνα III. 34: Οπτική απεικόνιση από το διάλυμα υπό μελέτη, κατά τη διάρκεια των 8 πρώτων ωρών πολυμερισμού, σε pH=7.0, παρουσία 200 ppm M (εστίαση x9000).

III.5. Συνοπτική Ανακεφαλαίωση Συμπερασμάτων 3^{ου} Κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκαν δύο συνθετικά συμπολυμερή που περιέχουν ομάδες PEG μικρού μοριακού βάρους αλλά και άτομα αζώτου, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση των τελευταίων στην αναμενόμενη, σύμφωνα με παλαιότερες έρευνες, παρεμποδιστική δράση που εμφανίζουν τόσο οι ομάδες PEG όσο και πολυμερικά παράγωγα πολυαιθυλενικών γλυκολών μικρού μοριακού βάρους.

Η παρεμπόδιση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη του συνθετικού πολυμερούς UNM σε διάλυμα πυριτικών, σε ουδέτερο pH. Η ικανότητα αυτή είναι βραχυπρόθεσμη καθώς αδυνατεί να σταθεροποιήσει μεγάλες

ποσότητες πυριτικού οξέος σε κορεσμένα διαλύματα σε pH 7 για περισσότερες από 24 ώρες. Κατά τις οκτώ πρώτες ώρες του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, η παρεμποδιστική ικανότητα του πολυμερούς αυτού είναι ανάλογη της συγκέντρωσής του. Ενδεικτικά στις συγκεντρώσεις 300 και 400 ppm καταφέρνει να σταθεροποιήσει έως και 165 και 254 ppm πυριτικού οξέος αντίστοιχα, πάνω από το διάλυμα ελέγχου (control) για 8 ώρες. Τα αποτελέσματα όμως δεν είναι επαρκώς ικανοποιητικά καθώς για να επιτευχθεί καλή παρεμποδιστική ικανότητα (σταθεροποίηση πάνω από 100 ppm διαλυτού πυριτικού οξέος) απαιτούνται μεγάλες συγκεντρώσεις πολυμερούς (200 ppm και άνω). Θεωρούμε πως οι ομάδες υπεύθυνες για τη σταθεροποίηση των διαλυτών πυριτικών είναι οι ουδέτερου φορτίου αιθερικές ομάδες που είναι ικανές, όπως έχει αναφερθεί και από άλλες μελέτες, να δημιουργήσουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια πυριτικού οξέος, και πιθανώς τα άτομα αζώτου των δακτυλίων πυριδίνης, τα οποία σε ουδέτερο pH θεωρούνται ως επί το πλείστον αποπρωτονιωμένες.

Στις ίδιες συνθήκες, η παρεμποδιστική ικανότητα του πολυμερούς M βρέθηκε να είναι κατά πολύ μικρότερη, με το μεγαλύτερο βαθμό παρεμπόδισης του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος να εμφανίζεται στη συγκέντρωση των 100 ppm, όπου κατάφερε να σταθεροποιήσει μόνο 80ppm διαλυτών πυριτικών στις 8 πρώτες ώρες. Πιθανό αίτιο της μείωσης της παρεμποδιστικής ικανότητας είναι η ύπαρξη μεθυλιωμένων ατόμων αζώτου στους δακτυλίους πυριδίνης, τα οποία είναι πλέον θετικά φορτισμένα ανεξαρτήτως της τιμής pH. Λόγω αυτού του θετικού φορτίου πιθανώς καλύπτεται το επιφανειακό αρνητικό φορτίο των πυριτικών σωματιδίων ή/και το πολυμερές λειτουργεί σαν γέφυρα φέρνοντας κοντά τα πυριτικά σωματίδια, ευνοώντας τον πολυμερισμό. Έτσι αναιρείται η σταθεροποιητική ικανότητα που θα περιμέναμε από τις αιθερικές ομάδες των PEG.

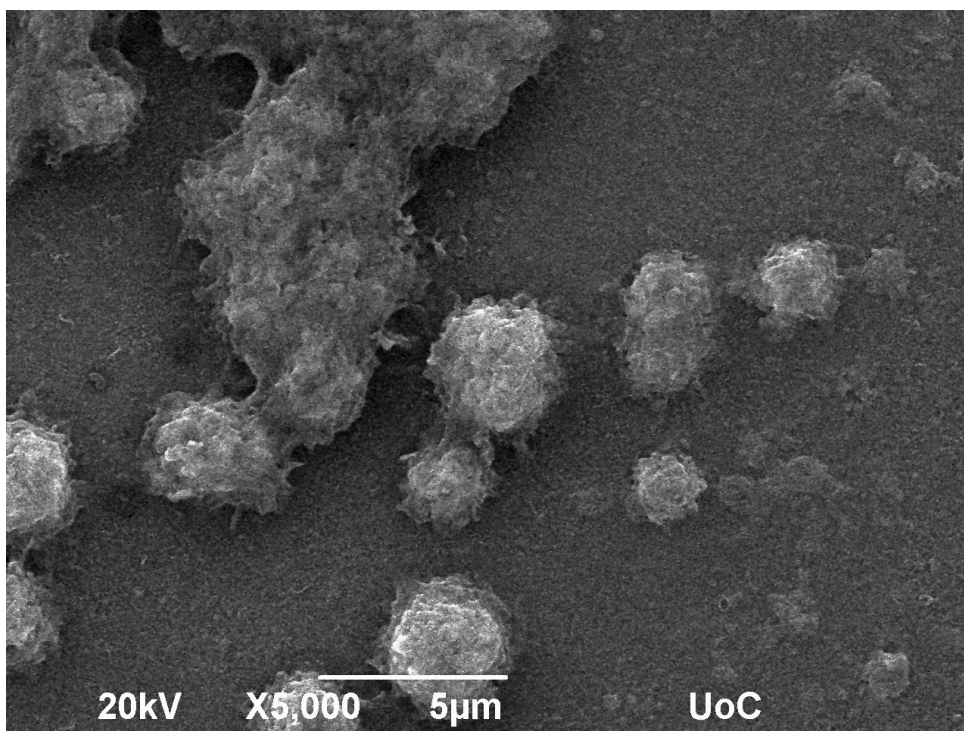
Ακόμη την υπόθεση αυτή έρχονται να ενισχύσουν τα αποτελέσματα από τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο pH 5, όπου ο πολυμερισμός του πυριτικού οξέος προχωρά με πολύ αργό ρυθμό απουσία χημικών πρόσθετων. Όντως παρατηρήθηκε ενίσχυση του πολυμερισμού, τόσο από το πολυμερές M (με το σταθερό “θετικό” φορτίο στο άτομο του αζώτου) όσο και από το πολυμερές UNM, το οποίο όπως αναφέρθηκε και στο αντίστοιχο τμήμα της εργασίας θα φέρει επίσης θετικό φορτίο λόγω πρωτονίωσης του αζώτου των δακτυλίων πυριδίνης.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών προκύπτουν ιζήματα, τα οποία μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές και τα αποτελέσματα μας οδηγούν στο συμπέρασμα πως τα πολυμερή παγιδεύεται στη μήτρα του σχηματιζόμενου διοξειδίου του πυριτίου.

Κεφάλαιο IV

Νανοδομημένα διοξειδίου του πυριτίου

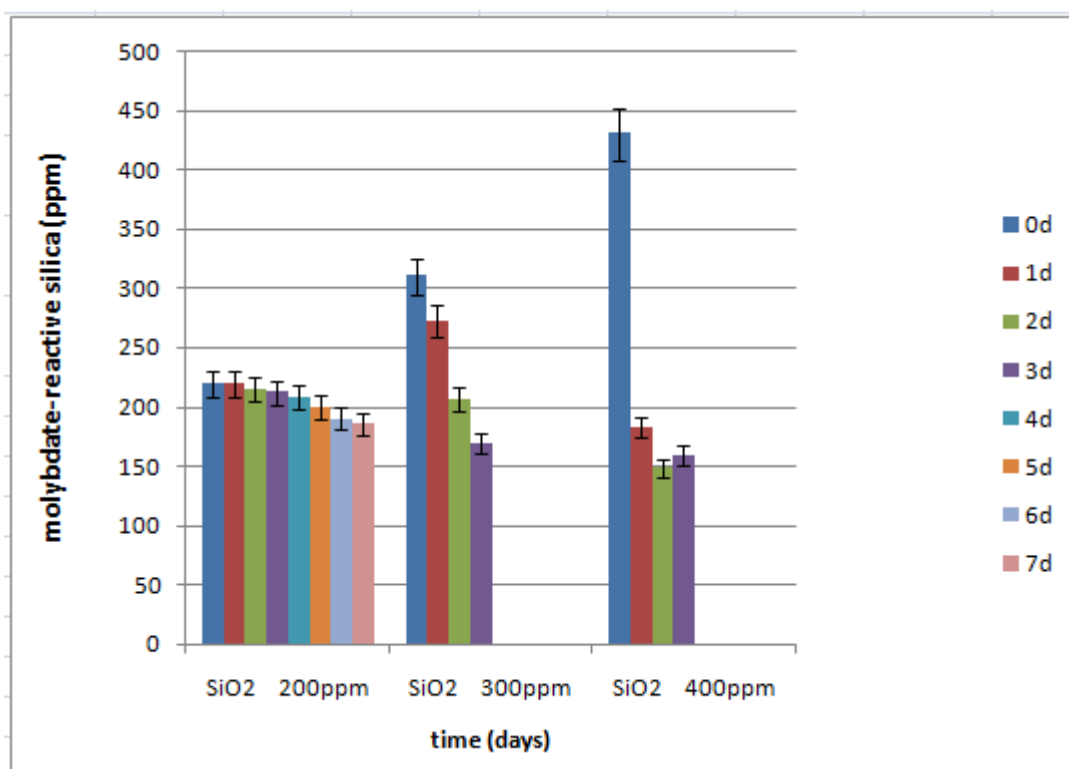
Στα εμπορικά διαθέσιμα διαλύματα διασποράς νανοδομημένων διοξειδίου του πυριτίου, γνωστά ως silicasols ή colloidal dispersions, συνήθως χρησιμοποιείται ως μέσο διασποράς το νερό (χρησιμοποιούνται όμως και οργανικοί διαλύτες- organosols). Η διεσπαρμένη ουσία αποτελείται από πυκνές διακριτές σφαίρες, που ονομάζονται micelles, με διάμετρο να κυμαίνεται από 4-5 nm έως 100 nm αλλά υπάρχουν και ορισμένα διαλύματα διασποράς με σφαιρικά σωματίδια διαμέτρου 100-500 nm. Τα σφαιροειδή σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου είναι άμορφα κατά την περίθλαση ακτίνων X και περίθλαση ηλεκτρονίων. Λόγω της άμορφης φύσης τους, τα σωματίδια SiO_2 είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό (στους 25°C και pH 2-8). Το μέγεθος των σωματιδίων, η κατανομή μεγέθους σωματιδίων αλλά και η συγκέντρωσή τους καθορίζει την εμφάνιση των διαλυμάτων διασποράς.^[17] Τα silicasols είναι υγρά και σταθερά προς τη συσσωμάτωση και την καθίζηση, λόγω των απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων εξαιτίας του έντονου αρνητικού τους φορτίου.



Εικόνα IV. 1: Οπτική απεικόνιση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από διάλυμα διασποράς νανοδομημένων SiO_2 .

IV.1. Μελέτη Ενίσχυσης του Πολυμερισμού του Πυριτικού Οξέος σε Υδατικά Διαλύματα Παρουσία Νανοδομημάτων SiO₂

Ενώ στο προηγούμενο κεφάλαιο μελετήθηκε ο πολυμερισμός του πυριτικού οξέος (και η παρεμπόδιση του) σε «καθαρά» υδατικά διαλύματά του, στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η ενσωμάτωση του πυριτικού οξέος σε μια προσχηματισμένη επιφάνεια SiO₂, την οποία παρέχουν τα νανοδομημένα SiO₂. Έτσι, τα νανοδομημένα SiO₂ είναι πιθανό να λειτουργήσουν ως «μήτρες», επάγοντας έτσι τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος πάνω στην επιφάνειά τους. Να σημειωθεί ότι για να μελετηθεί αποκλειστικά η εναπόθεση του πυριτικού οξέος στην επιφάνεια των νανοδομημάτων SiO₂ (χωρίς αυτό να αυτοσυμπυκνώνεται), θα πρέπει να βρίσκεται σε συγκέντρωση τόσο μικρή ώστε να μην πραγματοποιείται πολυμερισμός του. Έτσι, επιλέχθηκε η αρχική συγκέντρωση των 200 ppm πυριτικού οξέος, όπου το διάλυμα πυριτικών παραμένει σταθερό (δεν παρατηρείται πολυμερισμός) για αρκετές μέρες σε τρεις διαφορετικές τιμές pH (7.0, 5.5 και 8.5). Ενδεικτικά παρατίθεται (Εικόνα IV. 2) το διάγραμμα των μετρήσεων για το pH 7, για τρεις συγκεντρώσεις πυριτικών (200, 300 και 400 ppm) κατά τη διάρκεια αρκετών ημερών.



Εικόνα IV. 2: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος (διάλυμα control), για τρεις συγκεντρώσεις πυριτικών 200, 300 και 400 ppm, στη διάρκεια 7-ημερών, σε pH=7.0.

Σε αρχική συγκέντρωση 200 ppm πυριτικού οξέος προστέθηκαν διάφορες συγκεντρώσεις από το διάλυμα διασποράς νανοδομημάτων SiO₂ ώστε να μελετηθεί η επίδραση των ήδη σχηματισμένων νανοδομημάτων SiO₂ στη διαδικασία του πολυμερισμού του πυριτικού

οξέος. Για τις ανάγκες της μελέτης πραγματοποιούνται βραχυπρόθεσμα πειράματα (short-term), διάρκειας 8 ωρών, με δειγματοληψίες κάθε δύο ώρες και μακροπρόθεσμα (long-term) πειράματα, διάρκειας 25 ημερών, με δειγματοληψίες κάθε 24 ώρες για τις πρώτες 9 ημέρες και στη συνέχεια τη 12^η, 15^η, 20^η και 35^η ημέρα της εξέλιξης του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος.

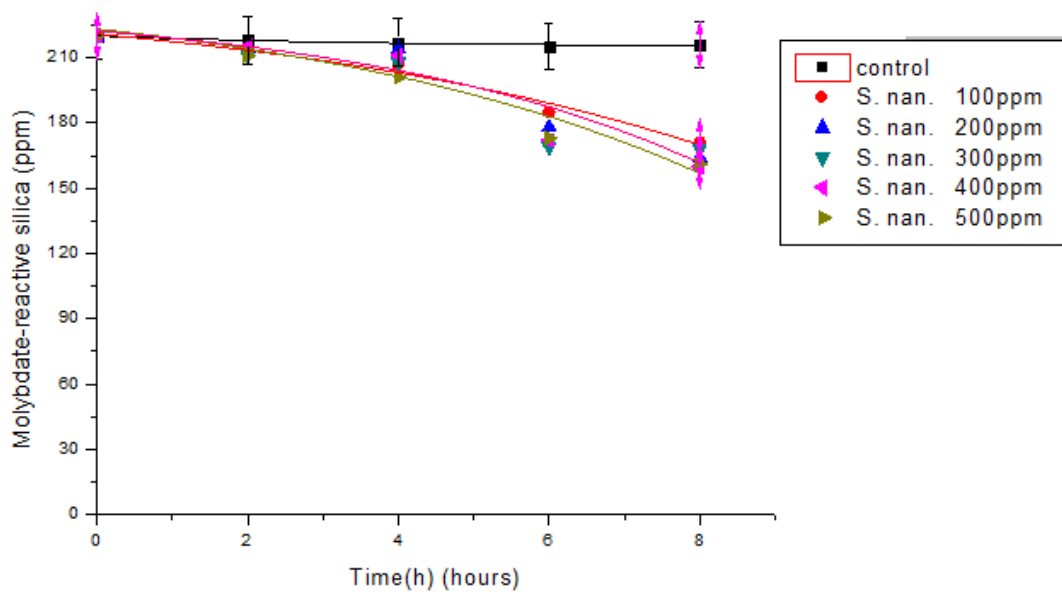
IV.1.1. Αποτελέσματα Κατάλυσης του Πολυμερισμού του SiO₂ σε 8-ωρα Πειράματα

Με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης των νανοσωματιδίων SiO₂ (silica nanoparticles) στα πρώτα στάδια της διαδικασίας του πολυμερισμού, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τρεις τιμές pH (7.0, 5.5 και 8.5), κατά τη διάρκεια των 8 πρώτων ωρών, σε αρχικά διαλύματα πυριτικών συγκέντρωσης 200 ppm με προσθήκη διάφορων συγκεντρώσεων από αρχικό διάλυμα νανοσωματιδίων SiO₂. Επιλέχθηκε η αρχική συγκέντρωση πυριτικού οξέος 200 ppm, στην οποία δεν πραγματοποιείται ο πολυμερισμός απουσία χημικών πρόσθετων, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Παρακάτω (Πίνακας IV.1, Πίνακας IV.2 και Πίνακας IV.3) παρατίθενται οι τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος για το διάλυμα ελέγχου (control) που περιέχει το αρχικό διάλυμα πυριτικού οξέος 200 ppm καθώς και για διαλύματα στα οποία έχει προστεθεί διάλυμα silica nanoparticles σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Πίνακας IV. 1: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=7.0**, με προσθήκη διαλύματος silica nanoparticles (S.nan.) σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Συγκέντρωση silica nanoparticles					
	Control	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm	500 ppm
0h	220	220	220	220	220	220
2h	218	213	214	211	215	211
4h	217	207	214	208	211	201
6h	215	185	178	169	172	173
8h	216	171	164	168	160	161

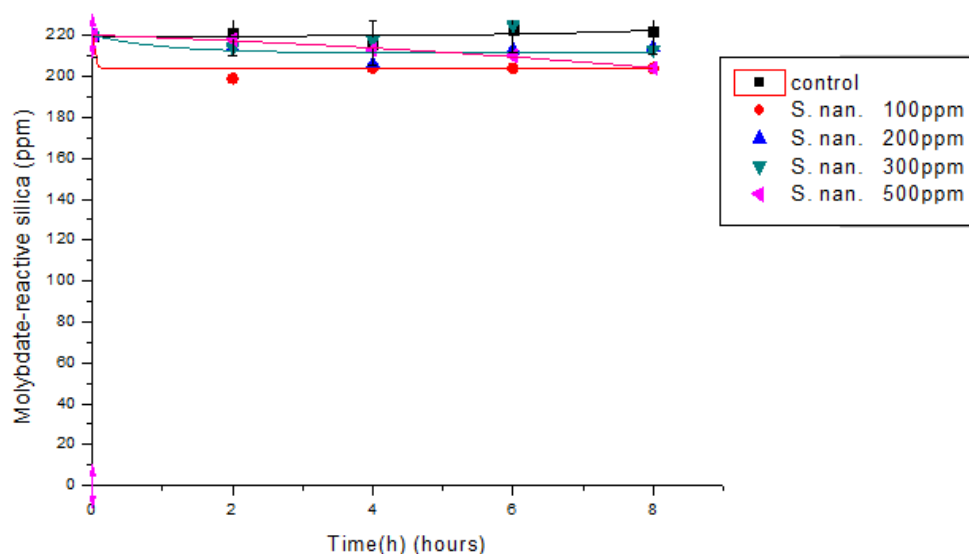


Εικόνα IV. 3: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη διαλύματος silica nanoparticles (S.nan.) σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε **pH=7.0**.

Κατά η διάρκεια των 8 πρώτων ωρών μετά τη ρύθμιση του pH στο 7.0, σε μικρές συγκεντρώσεις πυριτικών, όπως αυτή που χρησιμοποιήθηκε στη δεδομένη μελέτη (200 ppm), ο πολυμερισμός του πυριτικού οξέος πρακτικά δε λαμβάνει χώρα. Έτσι μελετήθηκε η προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων διαλύματος νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου. Όπως φαίνεται από την Εικόνα IV.3 και τον Πίνακα IV.1 παρατηρείται κατάλυση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, σε σύγκριση με το διάλυμα ελέγχου (control), κατά ένα μικρό ποσοστό της τάξης του 21 % - 26 %, κατά την προσθήκη 100, 200, 300, 400 και 500 ppm διαλύματος νανοσωματιδίων. Κατά τις 8 πρώτες ώρες, δε φαίνεται κάποια σημαντική διαφοροποίηση στο ποσοστό κατάλυσης που παρατηρείται με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂. Πιθανό αίτιο της καταλυτικής ικανότητας των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου είναι η λειτουργία τους ως “μήτρες”, με τα διαλυτά μονομερή πυριτικά είδη να προσκολλώνται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Δεσμοί υδρογόνου είναι πιθανόν να αναπτύσσονται μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ατόμων οξυγόνου στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων (pKa≈ 6.8) και των ατόμων υδρογόνου των ομάδων σιλανόλης των ουδέτερων μορίων πυριτικού οξέος (pKa≈9.8).

Πίνακας IV. 2: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=5.5**, με προσθήκη διαλύματος silica nanoparticles (S.nan.) σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Συγκέντρωση silica nanoparticles					
Time	Control	100 ppm	200 ppm	300 ppm	500 ppm
0h	220	220	220	220	220
2h	221	199	214	214	218
4h	216	204	206	218	213
6h	223	204	213	225	210
8h	222	204	214	213	204

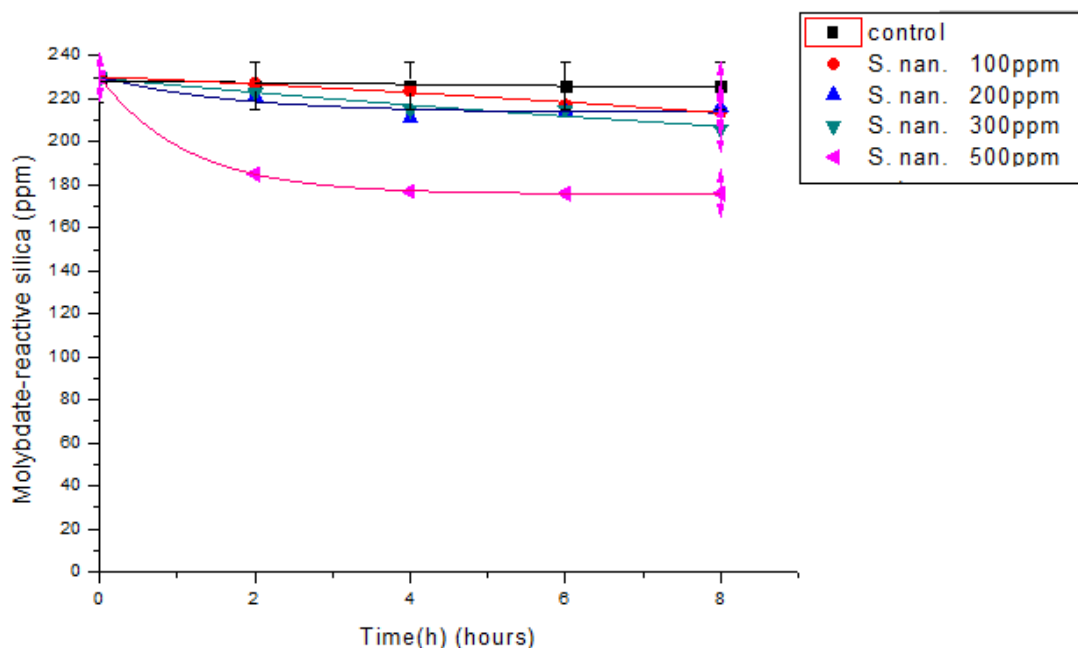


Εικόνα IV. 4: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη διαλύματος silica nanoparticles σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε **pH=5.5**.

Στο pH 5.5, όπου ο πολυμερισμός ακόμα και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πυριτικών πραγματοποιείται με πολύ αργό ρυθμό, με την προσθήκη νανοσωματιδίων SiO₂, δεν παρατηρείται στις πρώτες 8 ώρες καμία διαφοροποίηση από το διάλυμα ελέγχου (control). Πιθανό αίτιο αυτού θα μπορούσε να είναι το μειωμένο αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων στο pH αυτό (pKa₁ ≈ 6.8), σε σύγκριση με το pH 7.0, αλλά και την πληθώρα ουδέτερων μορίων μονοπυριτικού οξέος άρα τη μείωση αλληλεπιδράσεων μεταξύ αυτών των δύο.

Πίνακας IV. 3: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=8.5**, με προσθήκη διαλύματος s. nan. σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Συγκέντρωση silica nanoparticles					
Time	Control	100ppm	200ppm	300ppm	500ppm
0h	230	230	230	230	230
2h	226	227	221	223	185
4h	226	224	211	215	177
6h	226	217	214	215	176
8h	226	214	216	206	176



Εικόνα IV. 5: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη διαλύματος silicane nanoparticles σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε **pH=8.5**.

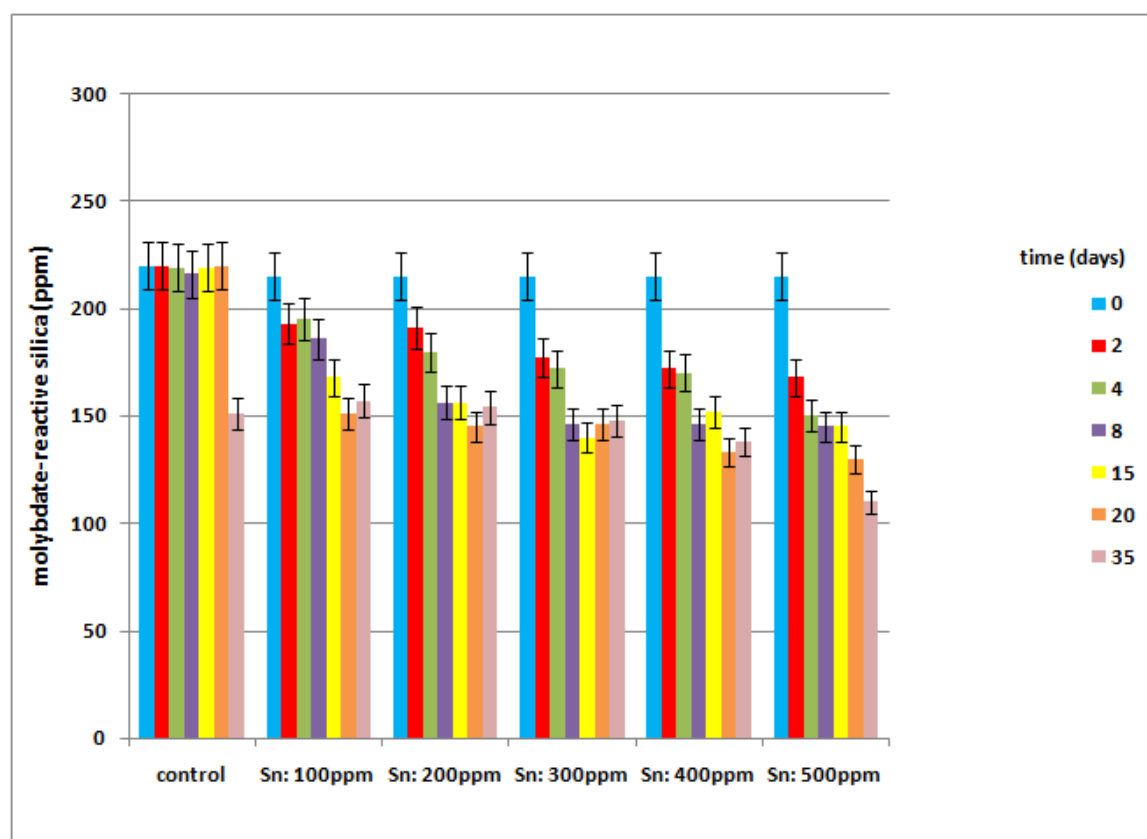
Από τον Πίνακα IV.3 και την Εικόνα IV.5 παρατηρούμε πως η προσθήκη 100, 200 και 300 ppm από το διάλυμα νανοσωματιδίων SiO_2 δεν επηρεάζει τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος σε pH 8.5, ενώ η προσθήκη 500 ppm από το διάλυμα νανοσωματιδίων SiO_2 φαίνεται να καταλύει σε μικρό βαθμό τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος, με το ποσοστό κατάλυσης να υπολογίζεται 22%.

IV.1.2. Αποτελέσματα Κατάλυσης του Πολυμερισμού του SiO_2 σε Πολυήμερα Πειράματα

Μελετήθηκε η επίδραση διαλύματος νανοσωματιδίων SiO_2 στον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος, σε τρεις τιμές pH (7.0, 5.5 και 8.5) σε χρονικό διάστημα 35 ημερών, σε αρχικά διαλύματα πυριτικών συγκέντρωσης 200 ppm με προσθήκη διάφορων συγκεντρώσεων από το διάλυμα νανοσωματιδίων. Παρακάτω (Πίνακας IV.4, Πίνακας IV.5 και Πίνακας IV.6) παρατίθενται οι τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος για το διάλυμα ελέγχου (control) που περιέχει το αρχικό διάλυμα πυριτικού οξέος 200 ppm καθώς και για διαλύματα στα οποία έχει προστεθεί διάλυμα νανοσωματιδίων SiO_2 σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Πίνακας IV. 4: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=7.0**, με προσθήκη διαλύματος s. nan. σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 35-ήμερων πειραμάτων.

Time	Συγκέντρωση silica nanoparticles					
	Control	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm	500 ppm
0d	220	215	215	215	215	215
1d	220	212	207	196	196	181
2d	220	193	191	177	172	168
3d	220	197	188	175	175	167
4d	219	195	180	172	170	150
5d	220	193	177	162	155	158
6d	215	195	178	163	153	146
7d	215	194	167	157	159	148
8d	216	186	156	146	146	145
9d	210	185	166	161	154	147
12d	216	183	154	142	146	143
15d	219	168	156	140	152	145
20d	220	151	145	146	133	130
25d	195	145	142	145	134	128
35d	151	157	154	148	138	110

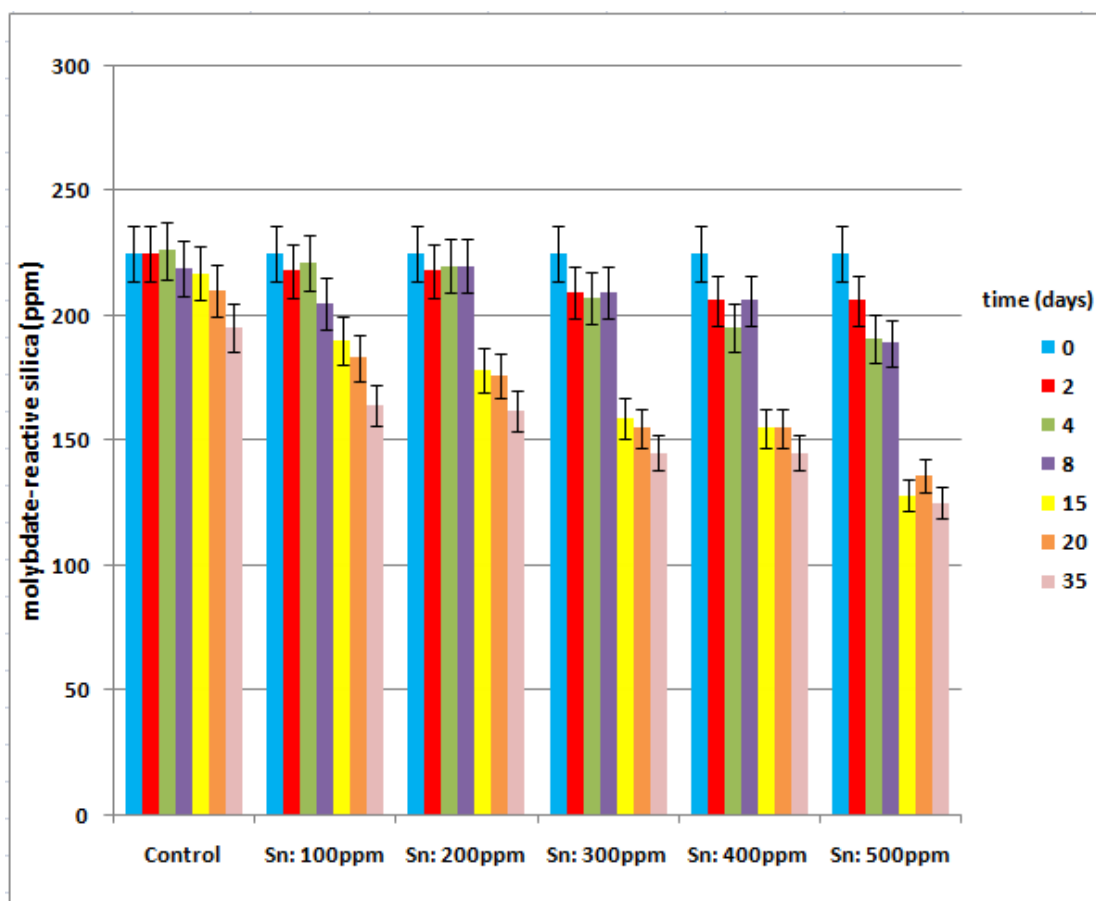


Εικόνα IV. 6: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη διαλύματος silica nanoparticles σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 35-ήμερων πειραμάτων, σε **pH=7.0** (ενδεικτικά στο διάγραμμα φαίνονται οι μετρήσεις της 2^{ης}, 4^{ης}, 8^{ης}, 15^{ης}, 20^{ης} και 35^{ης} ημέρας).

Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος των νανοσωματιδίων SiO₂ που προστίθεται, παρατηρείται μικρή αύξηση του ποσοστού κατάλυσης, το οποίο για την 20^η μέρα υπολογίζεται 31 %, 34 %, 34 %, 40 % και 41 % για τις συγκεντρώσεις διαλύματος νανοσωματιδίων 100, 200, 300, 400 και 500 ppm αντίστοιχα. Το φαινόμενο της κατάλυσης του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος είχε παρατηρηθεί και στα βραχυπρόθεσμα πειράματα χωρίς όμως να φαίνεται συσχετισμός του βαθμού κατάλυσης με τη συγκέντρωση διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ που προστίθεται. Στην 35^η ημέρα οι τιμές συγκέντρωσης διαλυτών πυριτικών για τις μικρότερες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων (100, 200 και 300 ppm) είναι ίδιες με την αντίστοιχη τιμή του control ενώ τα ποσοστά κατάλυσης για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων (400 και 500 ppm) υπολογίζονται 9 % και 27 %, αντίστοιχα.

Πίνακας IV. 5: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=5.5**, με προσθήκη διαλύματος s. nan. σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 35-ήμερων πειραμάτων.

Συγκέντρωση silica nanoparticles						
Time	Control	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm	500 ppm
0d	225	225	225	225	225	225
1d	225	227	225	222	221	213
2d	225	218	218	209	206	206
3d	229	220	223	216	207	199
4d	226	221	220	207	195	191
5d	215	219	215	205	207	183
6d	219	221	220	209	192	178
7d	218	215	215	208	187	180
8d	219	205	220	209	206	189
9d	217	192	215	189	172	172
12d	215	200	200	186	186	175
15d	217	190	178	159	155	128
20d	210	183	176	155	155	136
35d	195	164	162	145	145	125

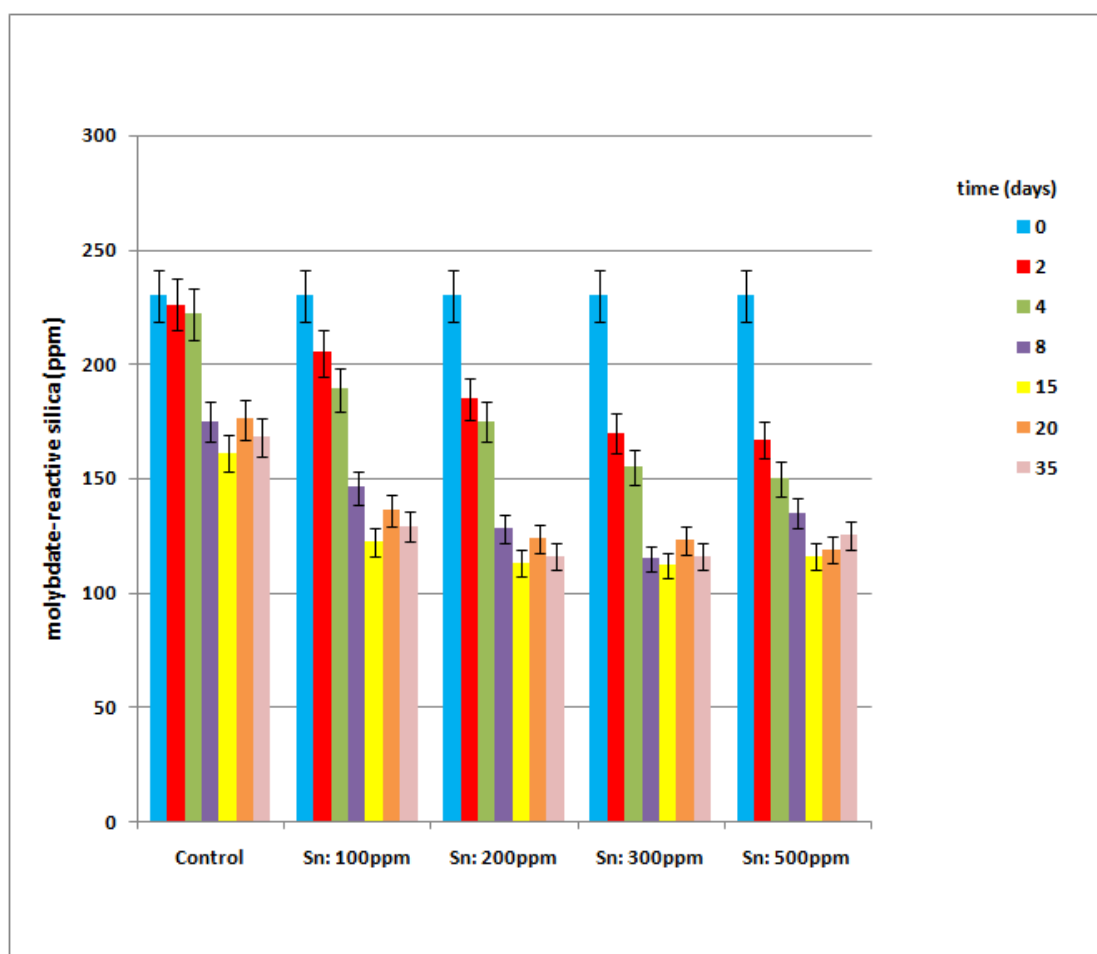


Εικόνα IV. 7: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη διαλύματος silica nanoparticles σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 35-ήμερων πειραμάτων, σε pH=5.5.

Στο pH 5.5, στα βραχυπρόθεσμα πειράματα η προσθήκη του διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις δεν έδειξε να επηρεάζει τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος. Στα μακροπρόθεσμα πειράματα που έγιναν εν συνεχεία όμως φαίνεται καθαρά (Πίνακας IV.5 και Εικόνα IV.7) ενίσχυση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος από τη 2^η ημέρα, για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων SiO₂, ενώ κατάλυση του πολυμερισμού παρατηρείται και για τις μικρότερες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων (100 και 200 ppm) από την 7^η ημέρα. Και σε αυτό το pH, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος των νανοσωματιδίων SiO₂ που προστίθεται, παρατηρείται μικρή αύξηση του ποσοστού κατάλυσης, το οποίο για την 20^η μέρα υπολογίζεται 12,9 %, 16,2 %, 26,2 %, 26,2 % και 35 % για τις συγκεντρώσεις διαλύματος νανοσωματιδίων 100, 200, 300, 400 και 500 ppm αντίστοιχα.

Πίνακας IV. 6: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=8.5**, με προσθήκη διαλύματος s. nan. σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 35-ήμερων πειραμάτων.

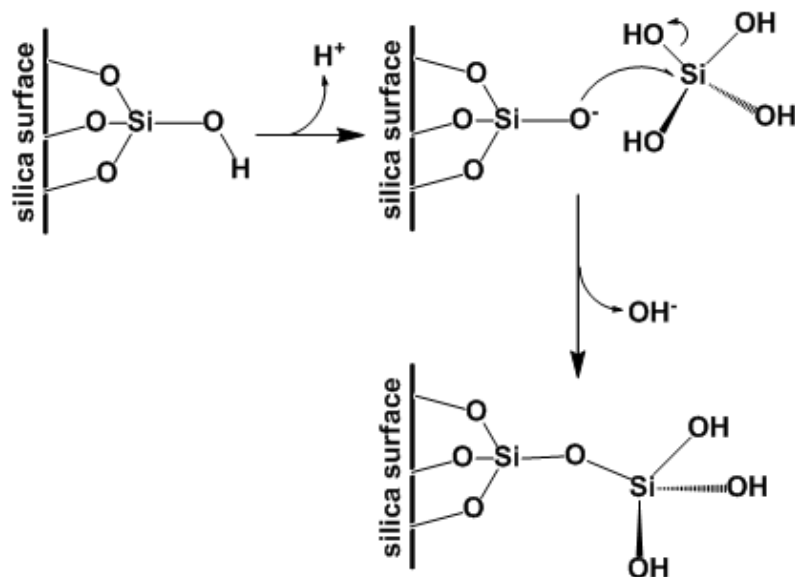
Time	Συγκέντρωση silica nanoparticles				
	Control	100 ppm	200 ppm	300 ppm	500 ppm
0d	230	230	230	230	230
1d	227	217	206	218	167
2d	226	205	186	170	167
3d	230	209	173	157	155
4d	222	189	175	155	150
5d	224	175	164	160	140
6d	219	173	158	153	146
7d	177	151	143	143	150
8d	175	146	128	115	135
9d	169	133	129	122	134
12d	168	131	118	118	128
15d	161	122	113	112	116
20d	176	136	124	123	119
35d	168	129	116	116	125



Εικόνα IV. 8: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη διαλύματος silica nanoparticles σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 35-ήμερων πειραμάτων, σε **pH=8.5**.

Στο pH 8.5, στα βραχυπρόθεσμα πειράματα η προσθήκη του διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ σε μικρές συγκεντρώσεις δεν έδειξε να επηρεάζει τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος, ενώ σε συγκέντρωση 500 ppm παρατηρήθηκε ενίσχυση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος με το ποσοστό κατάλυσης να υπολογίζεται 22%. Στα μακροπρόθεσμα πειράματα που έγιναν εν συνεχεία όμως φαίνεται καθαρά (Πίνακας IV.6 και Εικόνα IV.8) ενίσχυση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος για όλες τις προστιθέμενες συγκεντρώσεις διαλύματος νανοσωματιδίων από τις πρώτες 24 ώρες. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος των νανοσωματιδίων SiO₂ που προστίθεται, παρατηρείται μικρή αύξηση του ποσοστού κατάλυσης, το οποίο για την 20^η μέρα υπολογίζεται 23 %, 30 %, 30 %, 32 % για τις συγκεντρώσεις διαλύματος νανοσωματιδίων 100, 200, 300 και 500 ppm αντίστοιχα.

Τελικά με την προσθήκη διαλύματος νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου σε διάλυμα πυριτικού οξέος συγκέντρωσης 200 ppm, κατά τη διάρκεια πολυήμερων (35-day) πειραμάτων παρατηρείται το φαινόμενο της κατάλυσης του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, σε τρεις συνθήκες pH (7.0, 5.5 και 8.5). Το ποσοστό κατάλυσης που επιτυγχάνεται αυξάνεται αναλογικά με τη συγκέντρωση του διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ που προστίθεται. Το μεγαλύτερο ποσοστό κατάλυσης παρατηρήθηκε κατά την προσθήκη 500 ppm διαλύματος νανοσωματιδίων σε pH 7.0 (41 %) κατά την 20^η ημέρα ενώ στη συνέχεια μειώθηκε σε 27 % την 35^η ημέρα. Πιθανό αίτιο της καταλυτικής ικανότητας που εμφανίζουν τα νανοσωματίδια SiO₂ είναι το ότι παρέχουν μια επιφάνεια που περιέχει χημικές ομάδες όπως Si-OH, και Si-O-Si. Η συμπεριφορά των ομάδων αυτών επηρεάζεται από το pH του διαλύματος στο οποίο εκτίθενται. Αυτό το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα έντονο για τις ομάδες Si-OH, οι οποίες μπορούν να αποπρωτονιωθούν, και να δημιουργήσουν επιφανειακά πυρηνόφιλα (Si-O⁻), στα οποία λαμβάνει χώρα πυρηνόφιλη προσβολή μορίων πυριτικού οξέος, με δημιουργία νέων δεσμών Si-O-Si, τελικό αποτέλεσμα την ενσωμάτωσή του στην επιφάνεια. Ο προτεινόμενος μηχανισμός παρουσιάζεται στην Εικόνα IV. 9.



Εικόνα IV. 9: Προτεινόμενος μηχανισμός της προσθήκης μορίων πυριτικού οξέος στην επιφάνεια νανοσωματιδίων SiO₂.

IV.1.3. Μελέτη Διαλυτότητας των Νανοσωματιδίων SiO₂

Με σκοπό να διερευνηθεί τυχόν διάλυση των νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια των παραπάνω πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα, στα οποία προστέθηκαν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις από το διάλυμα νανοσωματιδίων SiO₂ σε απιονισμένο νερό. Παρακάτω, στον Πίνακα IV.7 αναφέρονται ενδεικτικά οι τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος κατά την προσθήκη 500 ppm από το διάλυμα νανοσωματιδίων σε νερό, σε pH 7, 5.5 και 8.5. Παρατηρούμε ότι κατά το πρώτο 8-ωρο διαλύεται ένα μικρό ποσοστό των νανοσωματιδίων το οποίο για το pH 7 υπολογίζεται 3%, ενώ την έκτη η μέρα το ποσοστό διάλυσης φτάνει μόνο το 5%. Τα ποσοστά διαλυτοποίησης, όπως υπολογίζονται από τις τιμές του Πίνακα IV.7, είναι τα ίδια και για τις άλλες δύο τιμές του pH (5 και 8,5).

Πίνακας IV. 7: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=7.0, 5.5 και 8.5** με προσθήκη 500 ppm διαλύματος silica nanoparticles., κατά τη διάρκεια 6-ήμερων πειραμάτων.

Time	500 ppm silica nanoparticles pH=7.0	500 ppm silica nanoparticles pH=5.5	500 ppm silica nanoparticles pH=8.5
0h	0	0	0
2h	12,9	18	14
4h	15,1	17	20,3
6h	17,1	16,1	19,7
8h	16,4	12,2	17,8
1d	25,9	17,6	30,1
2d	15,4	19,1	19,7
3d	28,5	24	31,6
4d	26,1	25	29,5
5d	23,6	26,2	29,4
6d	26,3	25	27,2

Μπορούμε να συμπεράνουμε λοιπόν πως τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου δεν διαλύονται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προς διαλυτό πυριτικό οξύ, αυξάνοντας έτσι τη συγκέντρωσή του στο διάλυμα και συμβάλλοντας στα πρώτα στάδια της διαδικασίας του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος.

IV.2. Μελέτη Διαλυτότητας του Πυριτικού Οξέος σε Υδατικά Διαλύματα Παρουσία Νανοσωματιδίων SiO₂ και του Πολυμερούς PEG

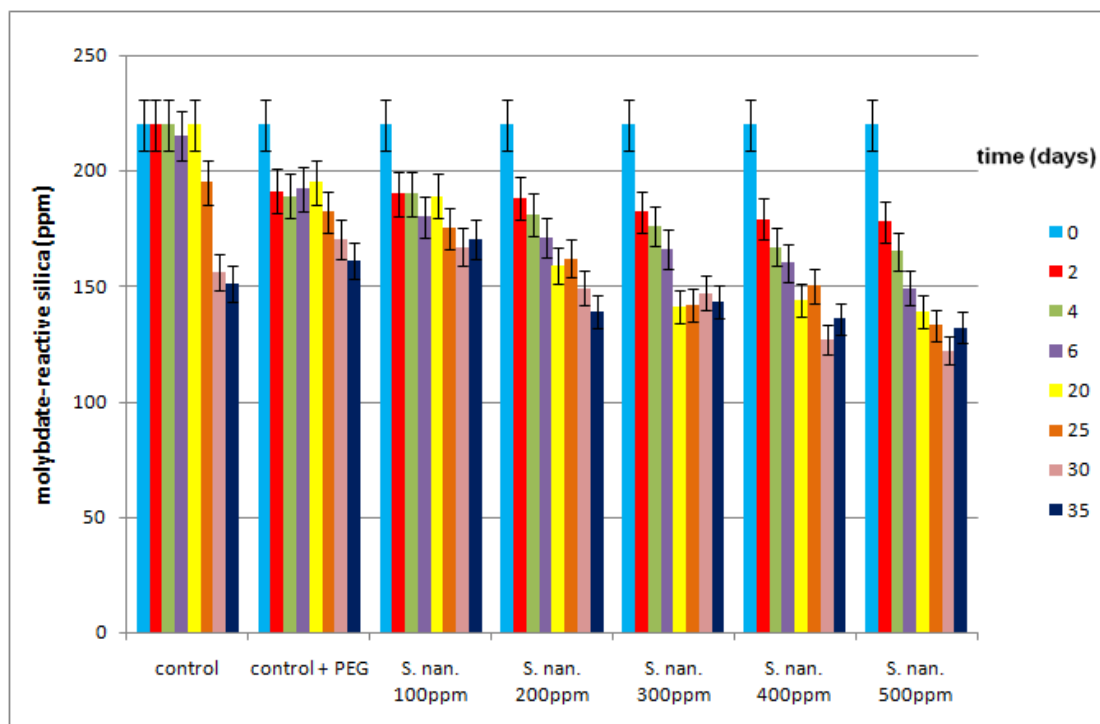
Ουδέτερα μόρια πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) εμφανίζουν σταθεροποιητική ικανότητα, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, σε υδατικά διαλύματα πυριτικών συγκέντρωσης 500 ppm. Από το προηγούμενο τμήμα του κεφαλαίου αυτού (IV.1) φάνηκε πως η προσθήκη διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ σε υδατικό διάλυμα πυριτικού οξέος συγκέντρωσης 200 ppm επιφέρει κατάλυση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος. Σε μια προσπάθεια να διερευνήσουμε την επίδραση της προσθήκης του πολυμερούς PEG σε υδατικά διαλύματα πυριτικού οξέος συγκέντρωσης 200 ppm στα οποία προστέθηκαν διάφορες συγκεντρώσεις διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂, πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω πειράματα σε pH 7.0.

IV.2.1. Αποτελέσματα Προσθήκης του Πολυμερούς PEG σε Πολυήμερα Πειράματα

Στον Πίνακα IV.8 αναγράφονται οι τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος κατά την προσθήκη 100 ppm PEG καθώς και διάλυμα νανοσωματιδίων SiO₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις (0-500 ppm) σε υδατικό διάλυμα πυριτικού οξέος 200 ppm, σε pH 7.0, σε χρονικό διάστημα 35 ημερών.

Πίνακας IV. 8: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=7.0**, με προσθήκη διαλύματος s. nanop. σε διάφορες συγκεντρώσεις και 100ppmEG, κατά τη διάρκεια 35-ήμερων πειραμάτων.

Time	Συγκέντρωση silica nanoparticles					
	Control	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm	500 ppm
0d	220	220	220	220	220	220
1d	195	187	181	181	176	175
2d	191	190	188	182	179	178
3d	196	199	185	177	156	160
4d	189	190	181	176	167	165
5d	184	179	167	158	157	152
6d	192	180	171	166	160	149
7d	194	181	170	166	160	152
20d	195	189	159	141	144	139
25d	182	175	162	142	150	133
30d	170	167	149	147	127	122
35d	161	170	139	143	136	132

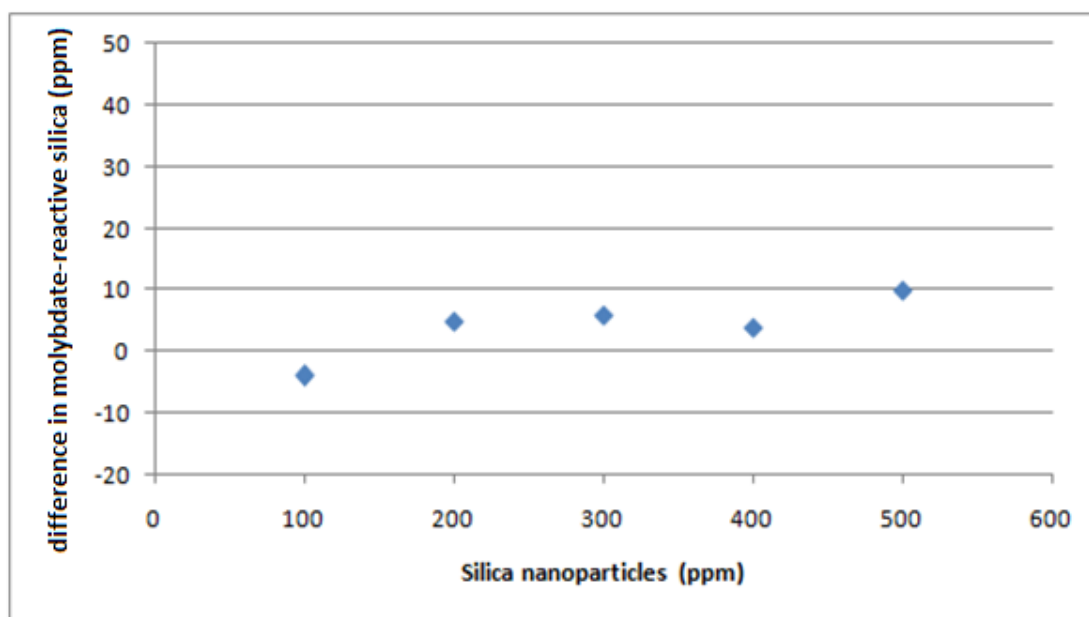


Εικόνα IV. 10: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη 100 ppm PEG και διάλυμα silica nanoparticles σε διάφορες συγκεντρώσεις, κατά τη διάρκεια 35-ήμερων πειραμάτων, σε **pH=7.0**.

Στην Εικόνα IV.10 φαίνεται ενδεικτικά η μεταβολή της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος για το διάλυμα “control”, το οποίο περιέχει διάλυμα πυριτικού οξέος 200 ppm, για το διάλυμα “control + PEG”, το οποίο εκτός από το διάλυμα πυριτικού οξέος 200 ppm περιέχει επιπλέον 100 ppm PEG, καθώς και για τα διαλύματα στα οποία στο διάλυμα πυριτικού οξέος 200 ppm έχει προστεθεί εκτός από 100 ppm PEG, διάλυμα νανοσωματιδίων SiO₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις. Φαίνεται και πάλι, παρά την προσθήκη PEG, ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων SiO₂ μειώνεται αναλογικά και η συγκέντρωση διαλυτού πυριτικού οξέος με την καταλυτική ικανότητα (για τις συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων SiO₂: 100, 200, 300, 400 και 500 ppm) να υπολογίζεται 2%, 12%, 14 %, 25% και 28% αντίστοιχα, για την τριακοστή ημέρα.

IV.2.2. Σύγκριση Αποτελεσμάτων Παρουσία και Απουσία του Πολυμερούς PEG σε Πολυήμερα Πειράματα

Για να κατανοήσουμε καλύτερα την επίδραση του πολυμερούς PEG όμως απαραίτητη είναι η σύγκριση των διαλυμάτων απουσία του πολυμερούς PEG (Πίνακας IV.4) με τα αντίστοιχα διαλύματα παρουσία του PEG (Πίνακας IV.8). Έτσι στην παρακάτω Εικόνα IV.11 φαίνεται ενδεικτικά για την 25^η ημέρα, η διαφορά στη συγκέντρωση διαλυτού πυριτικού οξέος, των διαλυμάτων παρουσία 100 ppm PEG από τα διαλύματα απουσία του PEG (άξονας y) για καθεμία από τις συγκεντρώσεις διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ που προστίθεται (άξονας x).



Εικόνα IV. 11: Γραφική αναπαράσταση της διαφοράς της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος των διαλυμάτων παρουσία 100 ppm PEG από τα διαλύματα απουσία PEG (άξονα y) και των διάφορων συγκεντρώσεων νανοσωματιδίων SiO₂ (άξονας x), κατά την 25 ημέρα, σε **pH=7.0**.

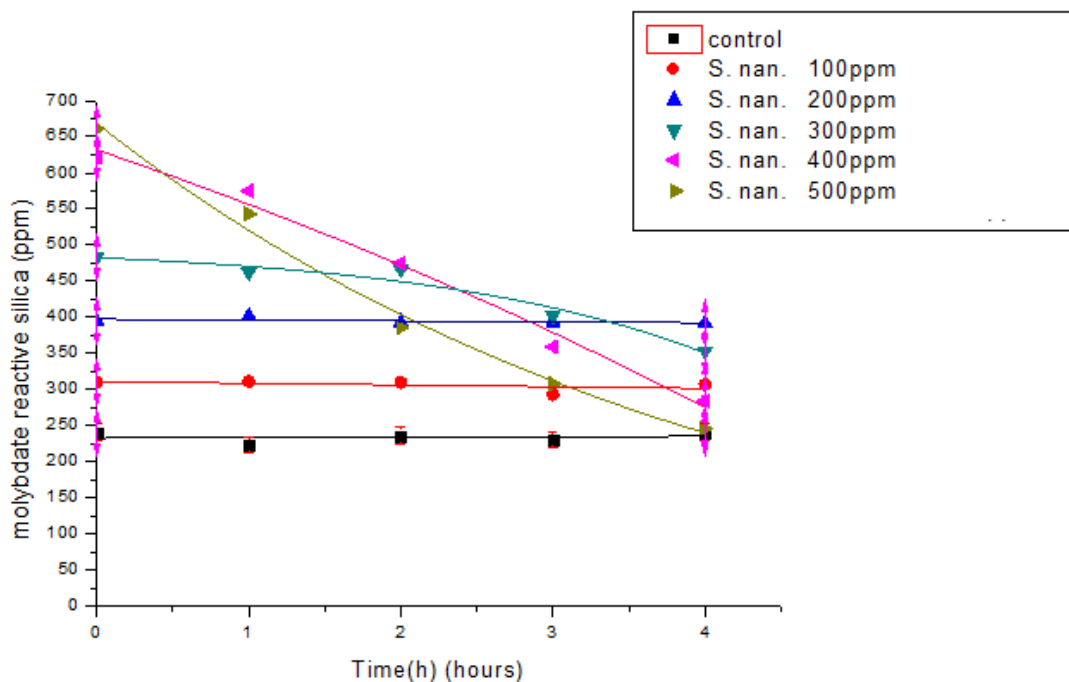
Μπορούμε λοιπόν να συμπεράνουμε πως με την προσθήκη του πολυμερούς PEG, σε σταθερή συγκέντρωση), όσο αυξάνεται η συγκέντρωση διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂, αυξάνεται αναλογικά η διαφορά της τιμής του διαλυτού πυριτικού οξέος των διαλυμάτων παρουσία του PEG από τα αντίστοιχα απουσία του PEG. Τα αποτελέσματα αυτά θα μπορούσαν να εξηγηθούν εάν υποθέσουμε ότι το πολυμερές πολυαιθυλενογλυκόλης αλληλεπιδρά με τα νανοσωματίδια SiO₂, εμποδίζοντας τα μονομερή πυριτικά είδη να προσκολληθούν στην επιφάνειά τους. Εάν το πολυμερές PEG αλληλεπιδρούσε μόνο με τα μονομερή δε θα έπρεπε να παρατηρείται διαφορά αυξάνοντας τη συγκέντρωση νανοσωματιδίων SiO₂.

IV.3. Μελέτη Διαλυτότητας του Πυριτικού Οξέος σε Υδατικά Διαλύματα Παρουσία Νανοσωματιδίων SiO₂ σε Υψηλές Θερμοκρασίες

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η επίδραση υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης σε διαλύματα με αρχική συγκέντρωση πυριτικού οξέος 200 ppm στα οποία προστέθηκαν διάφορες συγκεντρώσεις διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ σε pH 7. Στον παρακάτω Πίνακα IV.9 παρατίθενται οι τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος για το διάλυμα ελέγχου (control) που περιέχει το αρχικό διάλυμα πυριτικού οξέος 200 ppm καθώς και για διαλύματα στα οποία έχει προστεθεί διάλυμα νανοσωματιδίων SiO₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις. Οι τιμές ελήφθησαν μετά τη ρύθμιση του pH στο 7 και τη θέρμανση των διαλυμάτων στους 180°C για 2 ώρες υπό την επίδραση πίεσης.

Πίνακας IV. 9: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=7.0**, με προσθήκη διαλύματος silica nanoparticles σε διάφορες συγκεντρώσεις, μετά από θέρμανση στους 180°C για 2h.

Time	Συγκέντρωση silica nanoparticles					
	Control	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm	500 ppm
	220	220	220	220	220	220
0h	240	310	394	483	621	661
1h	224	311	402	462	575	543
2h	236	310	393	466	475	386
3h	230	293	393	402	359	308
4h	240	307	392	353	284	246



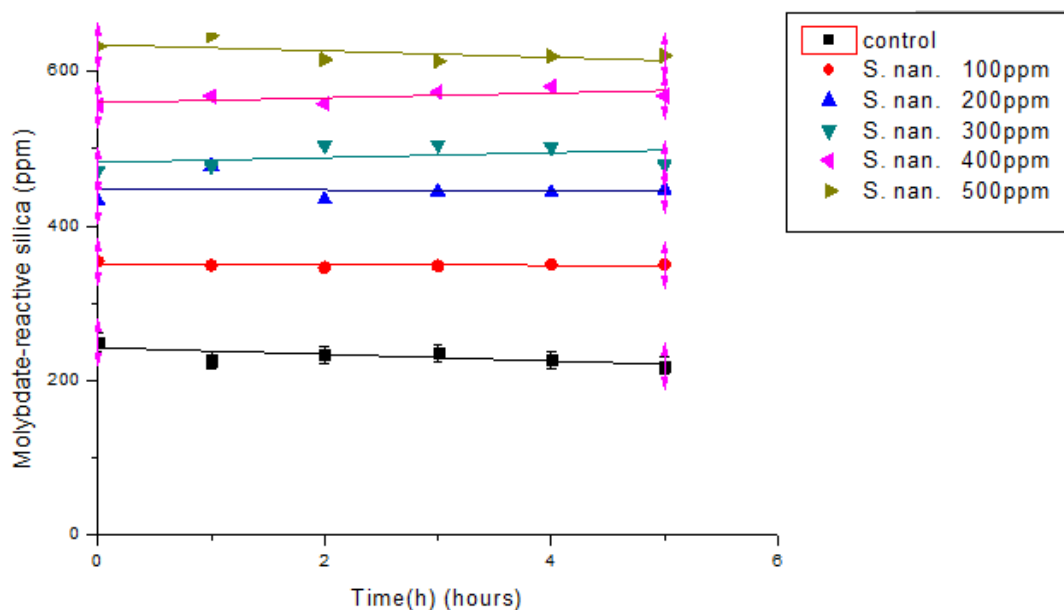
Εικόνα IV. 12: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη διαλύματος silica nanoparticles σε διάφορες συγκεντρώσεις, μετά από θέρμανση στους 180°C για 2 ώρες, σε **pH=7.0**.

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα IV.8 (0h) μετά τη θέρμανση οι τιμές των διαλυτών πυριτικών που λήφθηκαν αντιστοιχούν σε διάλυση των νανοσωματιδίων SiO₂ προς πυριτικό οξύ. Έτσι αυξανόμενη της συγκέντρωσης διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ που προστέθηκε αυξάνεται αναλογικά και η τιμή διαλυτών πυριτικών που μετρήθηκε αμέσως μετά τη θέρμανση (0 ώρες). Ενδεικτικά για το διάλυμα control μετρήσαμε 240 ppm, για το διάλυμα στο οποίο είχε προστεθεί διάλυμα νανοσωματιδίων SiO₂ σε συγκέντρωση 300 ppm μετρήσαμε 483 ppm (200+300=500 ppm) και για το διάλυμα στο οποίο είχε προστεθεί διάλυμα νανοσωματιδίων SiO₂ σε συγκέντρωση 500 ppm μετρήσαμε 661 ppm (200+500=700 ppm). Παίρνοντας μετρήσεις για τις επόμενες ώρες, ανά μια ώρα, μετά τη θέρμανση παρατηρούμε (Εικόνα IV.12) ότι ενώ οι τιμές διαλυτών πυριτικών για το διάλυμα control αλλά και για τα διαλύματα στα οποία είχε προστεθεί συγκέντρωση 100 και 200 ppm διάλυμα νανοσωματιδίων SiO₂, παραμένουν σταθερές, οι αντίστοιχες τιμές για τα διαλύματα στα οποία είχε προστεθεί συγκέντρωση 300, 400 και 500 ppm διάλυμα νανοσωματιδίων SiO₂ μειώνονται από την πρώτη κιόλας ώρα, υποδηλώνοντας ότι πραγματοποιείται πολυμερισμός του πυριτικού οξέος. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του μονοπυριτικού οξέος τόσο πιο γρήγορα πραγματοποιείται ο πολυμερισμός του.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν νέα πειράματα στα οποία προστέθηκαν και πάλι διάφορες συγκεντρώσεις διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ σε αρχικό διάλυμα πυριτικού οξέος 200 ppm στο οποίο προηγουμένως είχε επίσης προστεθεί 100 ppm PEG (Mw 10.000), πολυμερές το οποίο είναι γνωστό να παρεμποδίζει τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος σε κάποιο βαθμό. Τα διαλύματα θερμάνθηκαν και πάλι για 2 ώρες, υπό πίεση και στη συνέχεια λήφθηκαν οι τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος που αναγράφονται στον Πίνακα IV.10.

Πίνακας IV. 10: Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφραζόμενο σε ppm, σε **pH=7.0**, με προσθήκη 100 ppm PEG και διάλυμα silica nanoparticles σε διάφορες συγκεντρώσεις, μετά από θέρμανση στους 180°C για 2 ώρες.

Time	Συγκέντρωση silica nanoparticles					
	Control	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm	500 ppm
	220	220	220	220	220	220
0h	250	354	432	472	556	632
1h	226	349	477	477	568	646
2h	233	346	434	504	558	615
3h	235	348	444	505	573	613
4h	227	350	443	502	580	619
5h	219	350	447	479	568	620



Εικόνα IV. 13: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος με προσθήκη 100 ppm PEG και διάλυμα silica nanoparticles σε διάφορες συγκεντρώσεις, μετά από θέρμανση στους 180° C για 2 ώρες, σε **pH=7.0**.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα IV.9 (0h) οι πρώτες τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος που λήφθηκαν μετά τη θέρμανση υποδηλώνουν και πάλι διάλυση των νανοσωματιδίων SiO₂. Όπως φαίνεται όμως στην Εικόνα IV.13, οι τιμές διαλυτών πυριτικών παρέμειναν σταθερές για όλες τις συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων SiO₂ που είχαν προστεθεί, για τις επόμενες 5 ώρες. Έτσι συμπεραίνουμε πως το πολυμερές PEG λειτούργησε ως μόριο-παρεμποδιστής, αλληλεπιδρώντας πιθανώς με το πυριτικό οξύ και διατηρώντας το σε διαλυτή μορφή.

IV.4. Συνοπτική Ανακεφαλαίωση Συμπερασμάτων 4^{ου} Κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η επίδραση διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ σε μη κορεσμένο διάλυμα πυριτικού οξέος συγκέντρωσης (200 ppm), το οποίο απουσία χημικών πρόσθετων δεν πολυμερίζεται για αρκετές ημέρες.

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν φάνηκε να ενισχύεται η διαδικασία του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, σε τρεις τιμές του pH (7.0, 5.5 και 8.5), με προσθήκη διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ και μάλιστα το ποσοστό κατάλυσης που επιτυγχάνεται αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση της προστιθέμενης συγκέντρωσης διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂. Το φαινόμενο της κατάλυσης γίνεται πιο έντονο κατά τις 20 πρώτες ημέρες, ενώ μέχρι την 35^η ημέρα το ποσοστό κατάλυσης φαίνεται να μειώνεται για το pH 7. Για τις άλλες δύο τιμές pH (5.5 και 8.5) το ποσοστό κατάλυσης φαίνεται να διατηρείται σταθερό. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν αν θεωρήσουμε πως τα ήδη σχηματισμένα νανοσωματίδια λειτουργούν ως μήτρες, ενισχύοντας τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος, όταν το τελευταίο βρίσκεται σε μικρή συγκέντρωση, με τα μονομερή πυριτικά οξέα να αλληλεπιδρούν με τις ομάδες σιλανόλης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Σε pH 7.0 και 8.5 τα νανοσωματίδια θεωρούμε πως είναι φορτισμένα αρνητικά καθώς το pK_a τους είναι γύρω στο 6-7. Έτσι πιθανώς οι αποπρωτονιωμένες σιλανόλες στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων δρουν καταλυτικά στη διαδικασία του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος αλληλεπιδρώντας με τα ουδέτερα μόρια πυριτικού οξέος. Πειράματα που έγιναν με σκοπό τη διερεύνηση διαλυτοποίησης των νανοσωματιδίων σε νερό έδειξαν πως είναι αρκετά σταθερά και κατά συνέπεια ο λόγος της καταλυτικής τους ικανότητας δε θα μπορούσε να είναι η διαλυτοποίησή τους προς πυριτικό οξύ, αυξάνοντας έτσι τη συγκέντρωση του τελευταίου στο διάλυμα (σε συγκεντρώσεις πυριτικού οξέος άνω των 200 ppm πραγματοποιείται πολυμερισμός απουσία χημικών προσθέτων).

Προσθέτοντας στα παραπάνω διαλύματα 100 ppm από το πολυμερές PEG, γνωστό για την παρεμποδιστική του ικανότητα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πυριτικού οξέος σε ουδέτερο pH, παρατηρείται και πάλι κατάλυση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, παρατηρείται όμως διαφορά στις τιμές διαλυτών πυριτικών μεταξύ των διαλυμάτων παρουσία του PEG και απουσία αυτού. Η διαφορά αυτή αυξάνεται όσο αυξάνεται η προστιθέμενη συγκέντρωση νανοσωματιδίων SiO₂, φαινόμενο το οποίο υποδηλώνει πως το πολυμερές PEG πιθανώς να παρεμποδίζει στερεοχημικά τα νανοσωματίδια, μην αφήνοντας έτσι τα μονομερή μόρια πυριτικού οξέος να αλληλεπιδράσουν με αυτά.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν τα ίδια πειράματα σε υψηλότερη θερμοκρασία (180°C), όπου παρατηρήθηκε διάλυση των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου μετά τη θέρμανση. Καθώς αυξήθηκε η συγκέντρωση διαλυτών πυριτικών που μετρήθηκε και απουσία άλλου χημικού πρόσθετου, παρατηρήθηκε επίσης ο επαναπολυμερισμός του πυριτικού οξέος κατά τις 4 πρώτες ώρες μετά το τέλος της θέρμανσης. Όταν όμως

προστέθηκε συγκέντρωση 100 ppm PEG, μετά τη θέρμανση φαίνεται να μην πραγματοποιείται ο επαναπολυμερισμός του πυριτικού οξέος, κατά τις πρώτες ώρες μετά τη θέρμανση, συμπεραίνοντας πως το πολυμερές αλληλεπιδρά με τα μονομερή πυριτικά οξέα και τα διατηρεί, τουλάχιστον για τις πρώτες ώρες, στη διαλυτή τους μορφή.

Κεφάλαιο V

Συμπεράσματα- Προοπτικές

Ανακεφαλαίωση Συμπερασμάτων

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκαν δύο συνθετικά συμπολυμερή που περιέχουν ομάδες PEG μικρού μοριακού βάρους αλλά και άτομα αζώτου, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση των τελευταίων στην αναμενόμενη, σύμφωνα με παλαιότερες έρευνες, παρεμποδιστική δράση που εμφανίζουν τόσο οι ομάδες PEG, μεγαλύτερου όμως μοριακού βάρους, όσο και πολυμερικά παράγωγα πολυαιθυλενικών γλυκολών μικρού μοριακού βάρους. Τόσο μικρού μοριακού βάρους PEGs έχει αποδειχτεί από προηγούμενες έρευνες του εργαστηρίου μας πως αδυνατούν να σταθεροποιήσουν τα μόρια πυριτικού οξέος και να τα διατηρήσουν σε διαλυτή μορφή. Έτσι έχουν επίσης μελετηθεί άλλα πολυμερικά παράγωγα των PEGs μικρού μοριακού βάρους, ώστε να διαπιστωθεί εάν η συσσώρευση των αλυσίδων αυτών σε ένα μεγαλύτερου μεγέθους και βάρους πολυμερές θα ενισχύσει την παρεμποδιστική τους ικανότητα, με αρκετά θετικά αποτελέσματα. Τα πολυμερή που μελετήθηκαν στη δεδομένη έρευνα έχουν αρκετά αυξημένο μέγεθος και μοριακό βάρος καθώς και μια επιπλέον πιθανή λειτουργική ομάδα.

Επιτεύχθηκε η παρεμπόδιση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος σε κορεσμένα διαλύματα πυριτικών και ουδέτερο pH, από το συνθετικό πολυμερές poly(vinylpyridine-co-PEGMA). Τα αποτελέσματα δεν ήταν επαρκώς ικανοποιητικά, καθώς για να επιτευχθεί καλή σταθεροποιητική ικανότητα απαιτούνται μεγάλες συγκεντρώσεις από το δεδομένο πολυμερές. Η ικανότητα αυτή είναι βραχυπρόθεσμη καθώς αδυνατεί να σταθεροποιήσει μεγάλες ποσότητες πυριτικού οξέος σε κορεσμένα διαλύματα και pH 7 για περισσότερες από 24 ώρες. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία συσσωματώσεων, με το σχηματιζόμενο διοξειδίο του πυριτίου να προκαλεί την κατακρήμνιση αυτών και κατά συνέπεια την απώλεια του πολυμερούς από την υδατική φάση. Κατά τις οκτώ πρώτες ώρες του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, η παρεμποδιστική ικανότητα του πολυμερούς είναι ανάλογη της συγκέντρωσής του. Ενδεικτικά στις συγκεντρώσεις 300 και 400 ppm καταφέρνει να σταθεροποιήσει έως 165 και 254 ppm πυριτικού οξέος αντίστοιχα, πάνω από το διάλυμα ελέγχου (control) μέχρι την όγδοη ώρα του πολυμερισμού. Θεωρούμε πως οι ομάδες υπεύθυνες για τη σταθεροποίηση των διαλυτών πυριτικών είναι οι ουδέτερου φορτίου αιθερικές ομάδες που είναι ικανές, όπως έχει αναφερθεί και από άλλες μελέτες, να δημιουργήσουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια πυριτικού οξέος, καθώς το οξυγόνο μπορεί να διαθέσει τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων του. Επιπλέον, πιθανώς τα άτομα αζώτου των δακτυλίων πυριδίνης, τα οποία σε ουδέτερο pH θεωρούνται ως επί το πλείστον αποπρωτονιωμένα, να έχουν επίσης την ικανότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου.

Στις ίδιες συνθήκες, μελετήθηκε η παρεμποδιστική ικανότητα ενός δεύτερου συνθετικού πολυμερούς quaternizedpoly(vinylpyridine-co-PEGMA), το οποίο προέρχεται από το πρώτο πολυμερές με τροποποίηση (μεθυλίωση) του ατόμου αζώτου της πυριδίνης. Η παρεμποδιστική ικανότητα γι' αυτό το πολυμερές βρέθηκε να είναι κατά πολύ μικρότερη, με το μεγαλύτερο βαθμό παρεμπόδισης του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος να εμφανίζεται στη συγκέντρωση των 100 ppm, όπου κατάφερε να σταθεροποιήσει μόνο 80 ppm διαλυτών πυριτικών στις 8 πρώτες ώρες. Πιθανό αίτιο της μείωσης της παρεμποδιστικής ικανότητας είναι η ύπαρξη μεθυλιωμένων ατόμων αζώτου στους δακτυλίους πυριδίνης, τα οποία είναι πλέον στερεοχημικά παρεμποδισμένα για να δημιουργήσουν δεσμούς υδρογόνου. Επίσης είναι θετικά φορτισμένα ανεξαρτήτως της τιμής pH, οπότε λόγω αυτού του θετικού φορτίου πιθανώς καλύπτεται το επιφανειακό αρνητικό φορτίο των πυριτικών σωματιδίων ή/και το πολυμερές λειτουργεί σαν γέφυρα φέρνοντας κοντά τα πυριτικά σωματίδια, ευνοώντας τον πολυμερισμό. Έτσι αναιρείται η σταθεροποιητική ικανότητα που θα περιμέναμε από τις αιθερικές ομάδες των PEG και γίνεται σαφής η χρησιμότητα κάθε χαρακτηριστικής ομάδας στην αλληλεπίδραση με το πυριτικό οξύ.

Τα δύο αυτά συμπολυμερή είναι στατιστικά, που σημαίνει πως οι αλυσίδες PEG είναι αραιωμένες και στερεοχημικά παρεμποδισμένες από την ύπαρξη των ανθρακικών αλυσίδων με το δακτύλιο πυριδίνης. Αυτό θα μπορούσε να εξηγήσει την απαίτηση μεγάλης συγκέντρωσης από το πολυμερές poly(vinylpyridine-co-PEGMA) για να λειτουργήσει ως μόριο-παρεμποδιστής σε ικανοποιητικό βαθμό. Μελέτη των ιζημάτων που προέκυψαν από τα πειράματα αυτά αποτελούν σημαντική ένδειξη πως το εκάστοτε πολυμερές παγιδεύεται στη μήτρα του σχηματιζόμενου διοξειδίου του πυριτίου.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, στο pH 5 τα δύο συνθετικά πολυμερή παρουσίασαν καταλυτική ικανότητα, με το μεθυλιωμένο πολυμερές να φτάνει σε ποσοστό κατάλυσης 54% στις πρώτες 24 ώρες του πολυμερισμού.

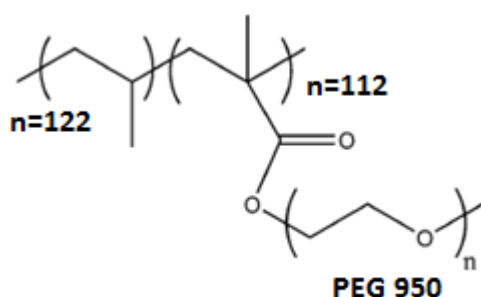
Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση ήδη σχηματισμένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου σε μη κορεσμένο διάλυμα πυριτικού οξέος. Παρατηρήθηκε κατάλυση της διαδικασίας του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, σε τρεις τιμές του pH (7.0, 5.5 και 8.5), με προσθήκη διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂ και μάλιστα το ποσοστό κατάλυσης που επιτυγχάνεται αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση της προστιθέμενης συγκέντρωσης διαλύματος νανοσωματιδίων SiO₂. Από τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνουμε πως τα ήδη σχηματισμένα νανοσωματίδια SiO₂ δρουν σαν “μήτρες”, αλληλεπιδρώντας με το πυριτικό οξύ και καταλύοντας τον πολυμερισμό. Εν συνεχεία, όταν προστίθεται στα παραπάνω διαλύματα το πολυμερές PEG, γνωστό για την παρεμποδιστική του ικανότητα σε κορεσμένα διαλύματα πυριτικού οξέος, σε ουδέτερο pH, παρατηρείται διαφορά στις τιμές διαλυτού πυριτικού οξέος μεταξύ των διαλυμάτων παρουσία του PEG και απουσία αυτού. Η διαφορά αυτή αυξάνεται όσο αυξάνεται η προστιθέμενη συγκέντρωση νανοσωματιδίων SiO₂, φαινόμενο το οποίο υποδηλώνει πως το πολυμερές PEG πιθανώς να παρεμποδίζει στερεοχημικά τα νανοσωματίδια, μην αφήνοντας έτσι τα

μονομερή μόρια πυριτικού οξέος να αλληλεπιδράσουν με αυτά. Τέλος, αυξάνοντας σημαντικά τη θερμοκρασία παρατηρήθηκε διάλυση των νανοσωματιδίων SiO₂, καταλήγοντας έτσι σε αυξημένη συγκέντρωση πυριτικού οξέος, το οποίο στη συνέχεια οδήγησε σε επαναπολυμερισμό για τα διαλύματα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πυριτικών. Προσθέτοντας ξανά το πολυμερές PEG και αυξάνοντας τη θερμοκρασία παρατηρήθηκε η αναμενόμενη διάλυση των νανοσωματιδίων SiO₂ αλλά όχι ο επαναπολυμερισμός του πυριτικού οξέος, τουλάχιστον για τις επόμενες 4 ώρες, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως το PEG λειτουργεί σαν μόριο-παρεμποδιστής και η ικανότητα αυτή δε χάνεται υπό την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας.

Η προσπάθεια διαχείρισης του διοξειδίου του πυριτίου μέσω της σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος και διατήρησής του σε διαλυτή μορφή, σε υπέρκορα διαλύματα, αποτελεί πεδίο εντατικής έρευνας εδώ και αρκετά χρόνια, τόσο από το εργαστήριό μας όσο και από άλλα ερευνητικά τμήματα. Για να επιτευχθεί όμως ο στόχος αυτός απαραίτητη είναι η κατανόηση της διαδικασίας του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, οι παράγοντες που την επηρεάζουν τόσο αρνητικά όσο και θετικά και κατ'επέκταση η κατανόηση των ίδιων των οργανισμών που ευθύνονται για την παγκόσμια διαχείριση του πυριτίου.

Προοπτικές

Με αφορμή τις έρευνες που έχουν γίνει στο παρελθόν για τη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος σε διαλυτή μορφή, γύρω από συνθετικά πολυμερή και σε συνδυασμό με την παρούσα εργασία, θα ήταν ενδιαφέρον να διερευνήσουμε την επίδραση ενός συνθετικού πολυμερούς σαν αυτό που παρατίθεται σχηματικά στην Εικόνα V.1. Στόχος θα ήταν να ταυτοποιήσουμε και πιθανός να ποσοτικοποιήσουμε την επίδραση των ατόμων αζώτου, στη διαδικασία του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος για τα δύο pH όπου τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ενδιαφέροντα. Τα άτομα αζώτου, εκτός από την πιθανότητα να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου με το πυριτικό οξύ, μπορούν ίσως να επηρεάζουν και τη δομή του πολυμερούς στα δύο αυτά pH.



Εικόνα V. 1: Σχηματική απεικόνιση εν δυνάμει συνθετικού πολυμερούς για μελέτη στην επίδραση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, σε pH 5 και 7.

Βασικό χαρακτηριστικό στη διαχείριση του πυριτίου από τα διάτομα, όπως αναφέρθηκε ξανά και στην εισαγωγή της εργασίας, αποτελεί η εικασία ύπαρξης των ειδικών χώρων διατήρησης του πυριτίου σε διαλυτή μορφή (silicon pools). Η προσομοίωση τέτοιου είδους δομής, με την εύρεση βιολογικού ή συνθετικού πολυμερούς το οποίο θα έχει την ικανότητα να ρυθμίζει τη διαδικασία του πολυμερισμού με βάση κάποιο εξωτερικό, ελεγχόμενο ερέθισμα (θερμοκρασία, pH) είναι θεμελιώδους σημασίας για την κατανόηση των πολύπλοκων βιολογικών μηχανισμών των διατόμων.

Βιβλιογραφία

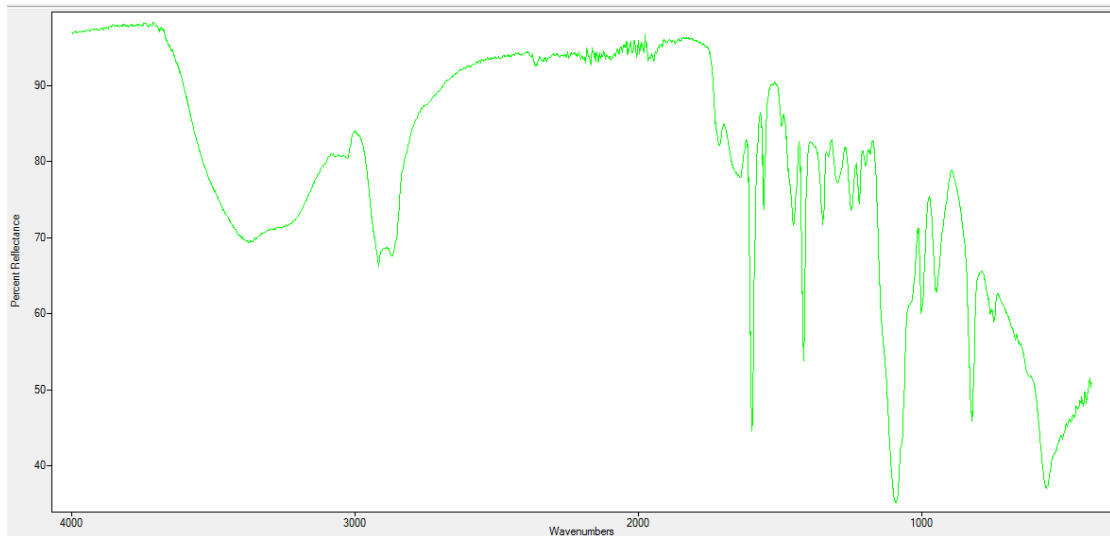
- [1] K.D. Demadis, “Water Treatment’s „Gordian Knot“”, Chemical Processing, **2003**, 66(5), 29.
- [2] T. Coradin and P. J. Lopez, “Biogenic Silica Patterning: Simple Chemistry or Subtle Biology?”, ChemBioChem, **2003**, 4, 251- 259.
- [3] L. H. Allen and E. Matjevic, “Stability of Colloidal Silica: I. Effect of Simple Electrolytes”, Journal of Colloid and Interface Science, **1969**, 31(3), 287.
- [4] L. H. Allen and E. Matjevic, “Stability of Colloidal Silica: II. Ion Exchange”, Journal of Colloid and Interface Science, **1970**, 33(3), 420.
- [5] R. K. Iler, “Relation of Particle Size of Colloidal Silica to the Amount of a Cationic Polymer Required for Flocculation and Surface Coverage”, Journal of Colloid and Interface Science, **1971**, 37(2), 364.
- [6] T. Coradin, O. Durupthy, and J. Livage, “Interactions of Amino-Containing Peptides with Sodium Silicate and Colloidal Silica: A Biomimetic Approach of Silicification”, Langmuir **2002**, 18, 2331-2336.
- [7] K.D. Demadis, “Silica Scale Inhibition Relevant to Desalination Technologies: Progress and Recent Developments”, Editors: Daniel J. Delgado and Pablo Moreno, **2008**, 249-259.
- [8] E. Neofotistou, K. D. Demadis, “Use of antiscalants for mitigation of silica (SiO₂) fouling and deposition: fundamentals and applications in desalination systems”, Desalination, **2004**, 167, 257–272.
- [9] K.D. Demadis, A. Stathouloupoulou, “Solubility Enhancement of Amorphous Silica with Polyamine/ Polyammonium Cationic Macromolecules: Relevance to Silica Laden Process Waters”, Ind. Eng. Chem. Res., **2006**, 45, 4436 -4440.
- [10] M. Preari, K. Spinde, J. Lazic, E. Brunner, K.D. Demadis, “Bioinspired Insights into Silicic Acid Stabilization Mechanisms: Dominant Role of Polyethylene Glycol-Induced Hydrogen Bonding”, J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 4236–4244.
- [11] D. Otzen, “The role of proteins in biosilicification” Scientifica **2012**, Article ID 867562.
- [12] Ebbing, Gammon, “General Chemistry”, Sixth Edition, 955-961.
- [13] N. C. Brady, R. R. Weil, “The Nature and Properties of Soils”, 14th ed. Prentice Hall, **2007**.
- [14] J. Seckbach, J. P. Kociolek, “The Diatom World”, Springer: Dordrecht, **2011**.

- [15] J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", Harper Collins, 4th. Ed., New York **1993**.
- [16] R.Y. Ning, "Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction", *Desalination*, **2002**, 151, 67-73.
- [17] O. W. Flörke, H.Graetsch, F.Brunck, L. Benda, S. Paschen, H. E.Bergna, D.Schiffmann, "Silica", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2000**, 32, 422-498
- [18] S. Sjöberg, "Silica in aqueous environments", *J. Non. Cryst. Solids* **1996**, 196, 51-57.
- [19]H. Ehrlich, K. D. Demadis, O. S. Pokrovsky, and P. G. Koutsoukos, "Modern Views on Desilicification: Biosilica and Abiotic Silica Dissolution in Natural and Artificial Environments", *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4656–4689.
- [20] K. Isshiki, Y. Sohrin and E. Nakayama, "Form of dissolved silicon in seawater", *Marine Chemistry* **1991**, 32, 1-8.
- [21] K. Kido and Nishimura, "Silica in the sea- its forms and dissolution rate", *Deep-Sea Research* **1975**, 22, 323-338.
- [22] T. Okada and T. Kuwamoto, "Ion Chromatographic Determination of Silicic Acid in Natural Water" *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 258-262.
- [23] K.D. Demadis, "Recent developments in Controlling Silica and Magnesium Silicate Foulants in industrial Water Systems", Editor: Zahid Amjad, CRC Press, *The Science and Technology of Industrial Water Treatment*, 179-203.
- [24] Iler, R. K. "The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry", Wiley: New York, **1979**
- [25] B. Hamrouni, M. Dhahbi, "Analytical aspects of silica in saline waters – application to desalination of brackish waters", *Desalination*, **2001**, 136,225-232.
- [26] C.C. Perry, "Silicification: The processes by which organisms capture and mineralize silica", *Reviews in Minerology & Geochemistry*, Vol. 54, ch.10, 291-327.
- [27] H.E. Bergna, "In The Colloid Chemistry of Silica", Editor:Bergna, H.E., American Chemical Society, Washington DC, **1994**.
- [28] D.J. Belton, O. Deschaume, C.C. Perry, "An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances" *FEBS Journal* **2012**, 279, 1710.

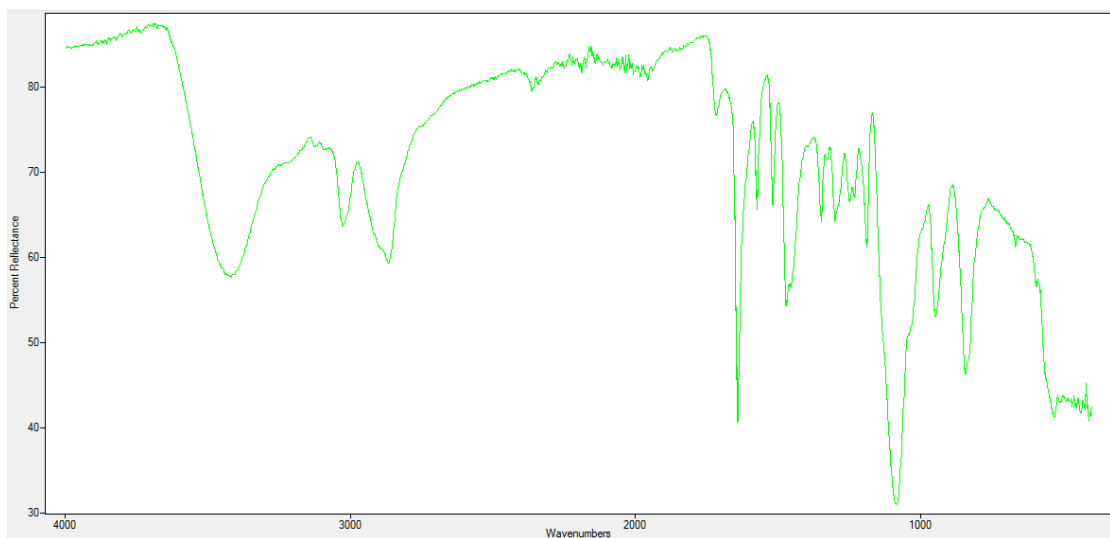
- [29] C. W. P. Foo, J. Huang, & D. L. Kaplan, "Lessons from seashells: Silica mineralization via protein templating." *Trends in Biotechnology* **2004**, 22 (11), 577-585.
- [30] S. Mann, "Biom mineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry", *Oxford Chemistry Masters*.
- [31] C.C. Perry, T. Keeling-Tucker, "Aspects of the bioinorganic chemistry of silicon in conjunction with the biometals calcium, iron and aluminium", *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1998**, 69, 181-191.
- [32] S.V. Patwardhan, M. F. Durstock, S.J. Clarson, "Silicification and Biosilicification-Part 2. Silicification at pH 7 in the Presence of a Cationically Charged Polymer in Solution and Immobilized on Substrates", *ACS Symposium Series* **2003**, Oxford University Press, pp.366-374.
- [33] J. Parkinson & R. Gordon, "Beyond micromachining: The potential of diatoms", *Trends in Biotechnology*, **1999**, 17, 190-196.
- [34] M. Sumper, E. Brunner, "Learning from Diatoms: Nature's Tools for the Production of Nanostructured Silica", *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 17-26.
- [35] Hildebrand M, "Diatoms, Biom mineralization Processes, and Genomics" *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4855-4874.
- [36] H. C. Schroöder, X. Wang, W. Tremel, H. Ushijima and E. G. Werner, "Biofabrication of biosilica-glass by living organisms", *Nat. Prod. Rep.*, **2008**, 25, 455-474.
- [37] Gröger, C., Sumper, M., & Brunner, E., "Silicon uptake and metabolism of the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*: Solid-state ²⁹Si NMR and fluorescence microscopic studies", *Journal of Structural Biology*, **2008**, 161(1), 55-63.
- [38] T. L. Simpson, B. E. Volcani, "Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems", **1981**.
- [39] Patwardhan, S. V., Clarson, S. J., "Silicification and biosilicification", *Silicon Chemistry* **2002**, 1(3), 207-214.
- [40] Kinrade, S. D., Gillson, A.-M. E., & Knight, C. T. G., "Silicon-29 NMR evidence of a transient hexavalent silicon complex in the diatom *Navicula pelliculosa*", *Journal of the Chemical Society*, **2002**, 3, 307-309.
- [41] Vrieling, E. G., Gieskes, W. W. C., & Beelen, T. P. M., "SILICON DEPOSITION IN DIATOMS: CONTROL BY THE pH INSIDE THE SILICON DEPOSITION VESICLE", *Journal of Phycology*, **1999**, 35(3), 548-559.

- [42] Kröger, N., “Polycationic Peptides from Diatom Biosilica That Direct ,Silica Nanosphere Formation” *Science*, **1999**, 286(5442), 1129–1132.
- [43] Kröger N., LorenzS., Brunner E., Sumper M., “Self-assembly of highly phosphorylated silaffins and their function in biosilica morphogenesis”, *Science* **2002**, 298, 584–586.
- [44] Aguilera. A.,”Eukaryotic Organisms in Extreme Acidic Environments, the Río Tinto Case”, *Life*, **2013**, 3(3), 363–374.
- [45] Asada, R., & Tazaki, K., “SILICA BIOMINERALIZATION OF UNICELLULAR MICROBES UNDER STRONGLY ACIDIC CONDITIONS”,*The Canadian Mineralogist*, **2001**, 39(1), 1–16.
- [46] Demadis, K. D., Mavredaki, E., Stathoulopoulou, A., Neofotistou, E., & Mantzaridis, C., “Industrial water systems: problems, challenges and solutions for the process industries”, *Desalination*, **2007**, 213(1-3), 38–46.
- [47] Coradin, T.; Eglin, D.; Livage, J. “The silicomolybdic acid spectrophotometric method and its application to silicate/biopolymer interaction studies”, *Spectroscopy* **2004**, 18, 567–576.
- [48] A. Ringbom, P. E. Ahlers, S. Shtonen, “The photometric determination of silicon as α -silicomolybdic acid”, *An. Chimica Acta*, **1959**, Vol. 20.
- [49] Alexander, G. B., “The Reaction of Low Molecular Weight Silicic Acids with Molybdic Acid”, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 5655–5657.
- [50] E. Arenasa, H. Tiznadob, D. Domínguezb, “pH-Sensitive electrical behavior of 4-vinylpyridine grafts onpoly(propylene) films”, *E. Arenas et al. / Procedia Engineering* **2012**,35, 85 – 91.
- [51] Philippe H. Sellenet,Bradley Allison, Bruce M. Applegate, and Jeffrey P. Youngblood, “Synergistic Activity of Hydrophilic Modification in AntibioticPolymers”, *Biomacromolecules*,**2007**, 8, 19-23.

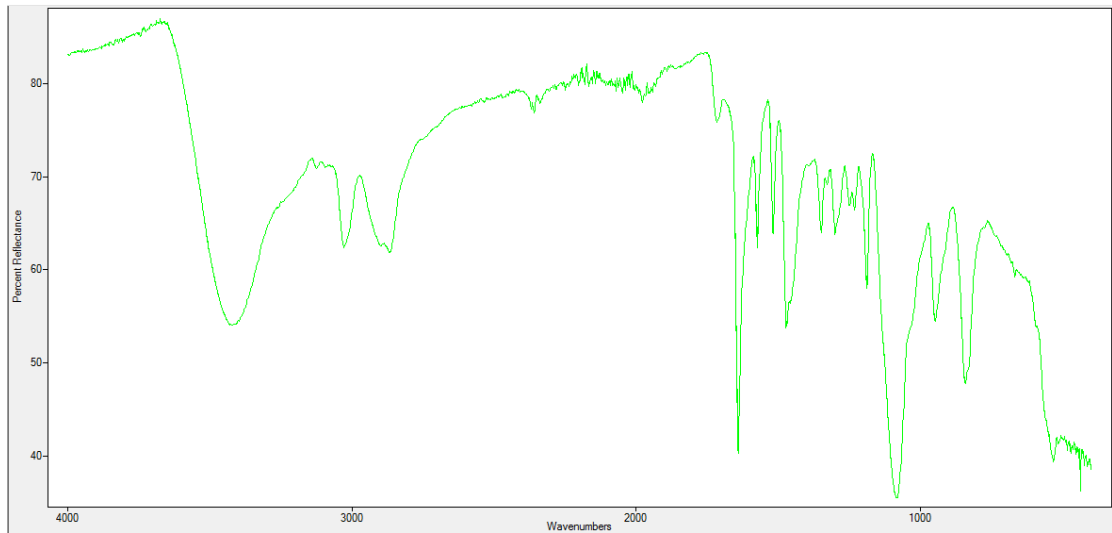
Παράρτημα



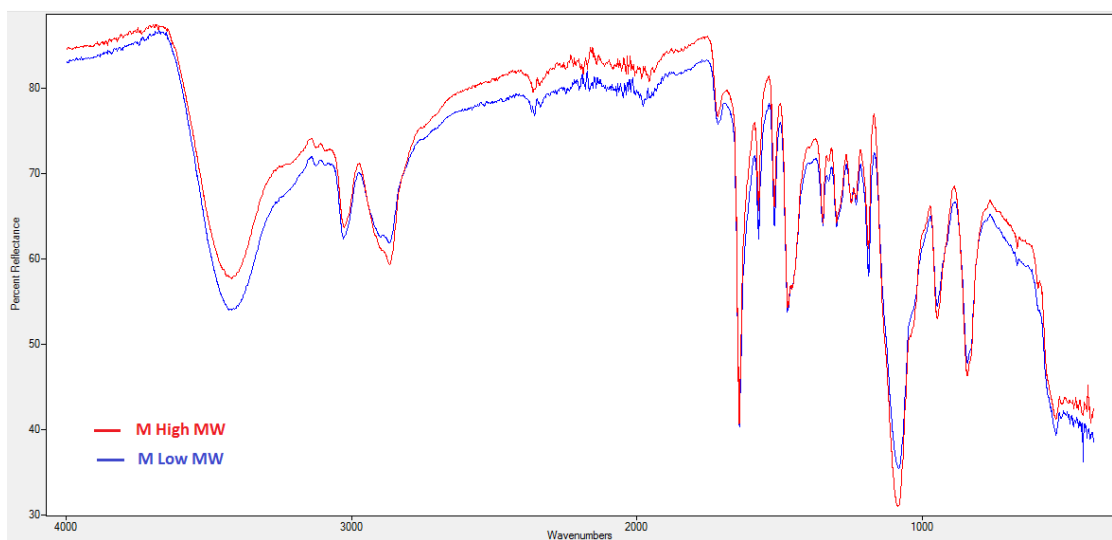
Εικόνα Π.1: Φάσμα FT-IR του πολυμερούς UNM/ High MW, σε καθαρή μορφή.



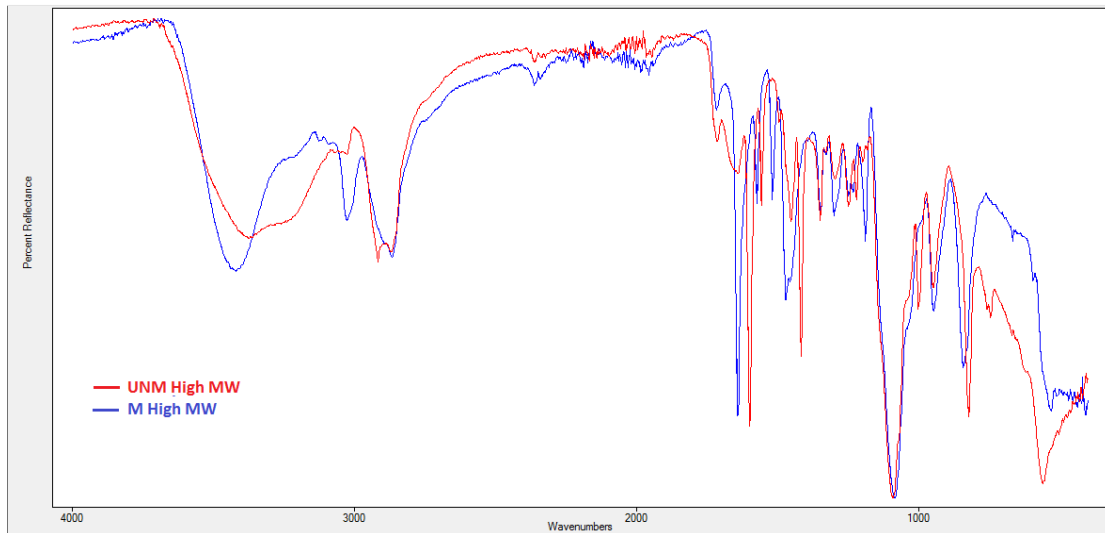
Εικόνα Π.2: Φάσμα FT-IR του πολυμερούς M/ High MW, σε καθαρή μορφή.



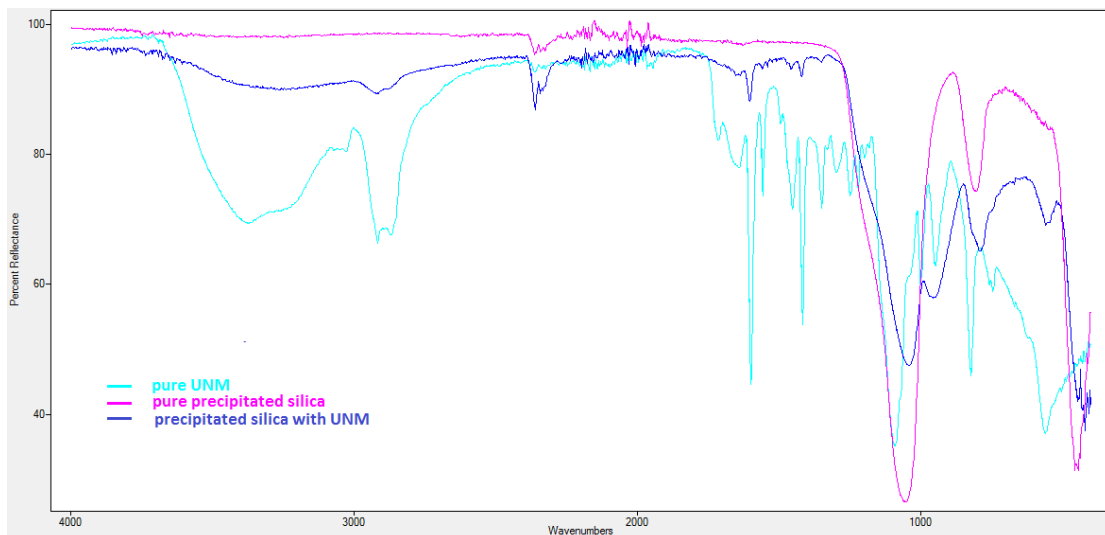
Εικόνα Π.3: Φάσμα FT-IR του πολυμερούς M/ Low MW, σε καθαρή μορφή.



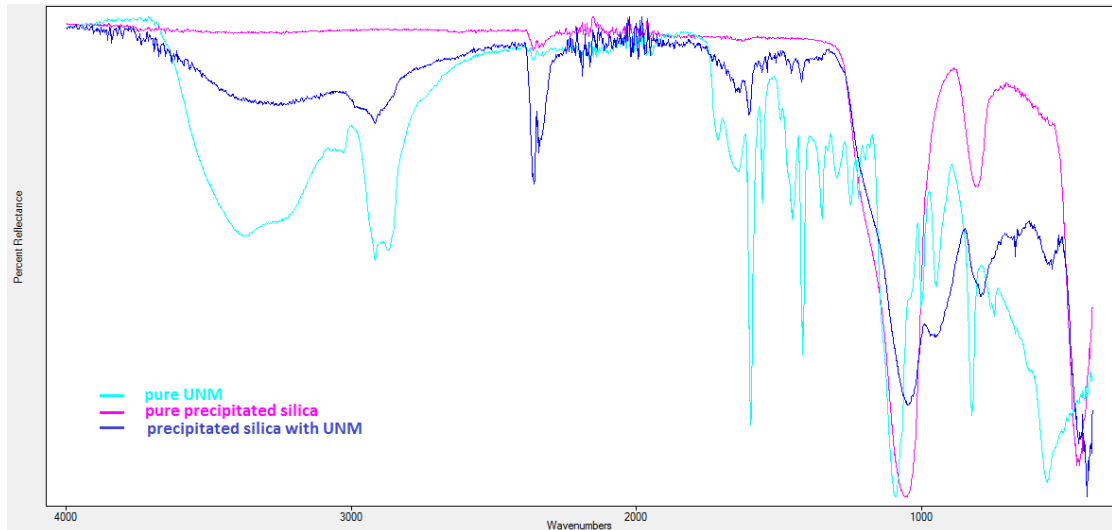
Εικόνα Π.4: Σύγκριση φασμάτων FT-IR των δύο μοριακών βαρών (High και Low) του πολυμερούς M, σε καθαρή μορφή.



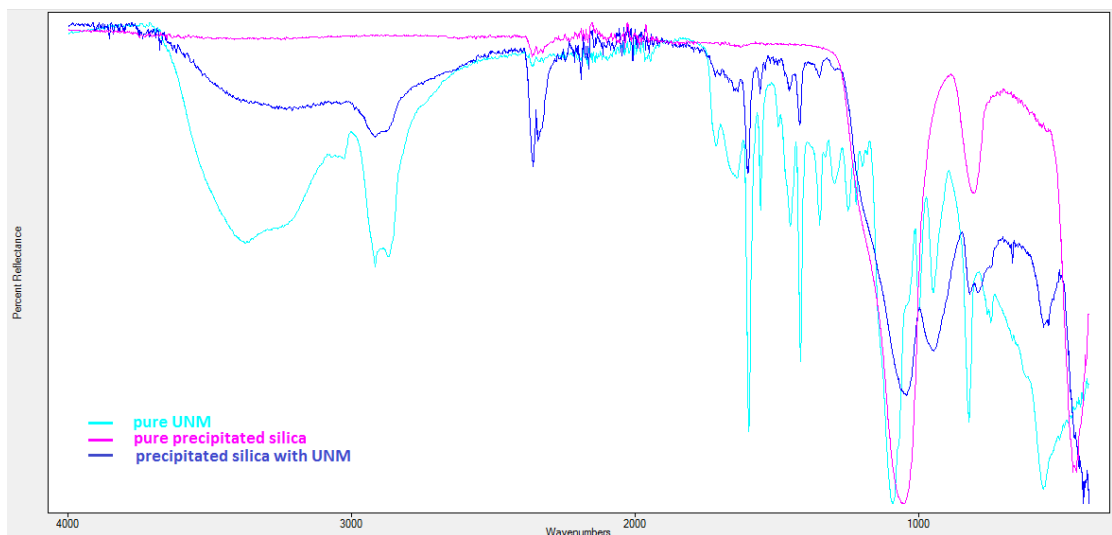
Εικόνα Π.5: Σύγκριση φασμάτων FT-IR των δύο πολυμερών UNM και M (High MW), σε καθαρή μορφή.



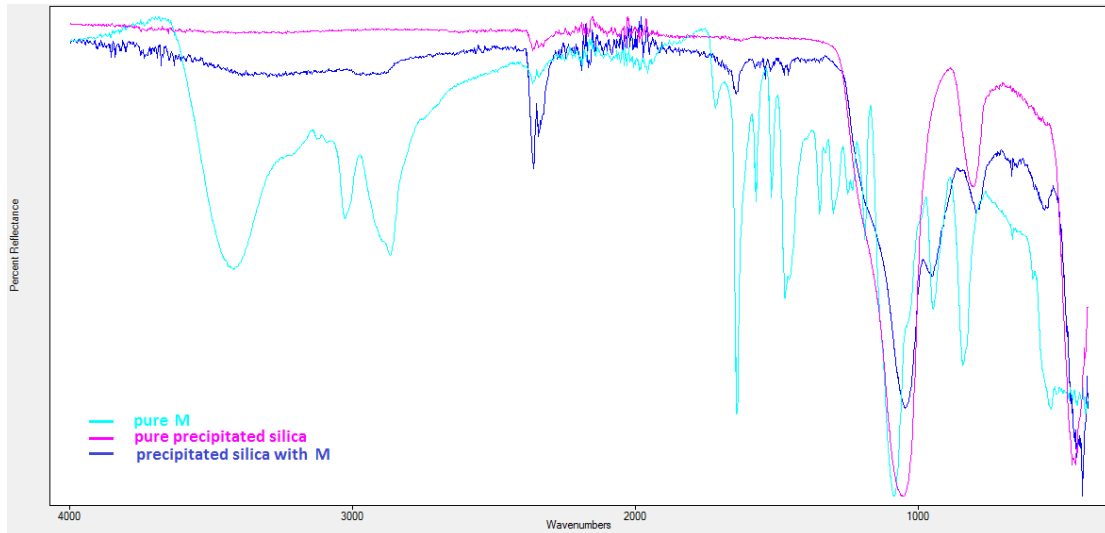
Εικόνα Π.6: Σύγκριση φασμάτων FT-IR του πολυμερούς UNM (High MW), σε καθαρή μορφή (γαλάζιο), του καθαρού διοξειδίου του πυριτίου (ροζ) και του ιζήματος που λήφθηκε από τα πειράματα με προσθήκη του UNM (200 ppm) σε pH=7.0.



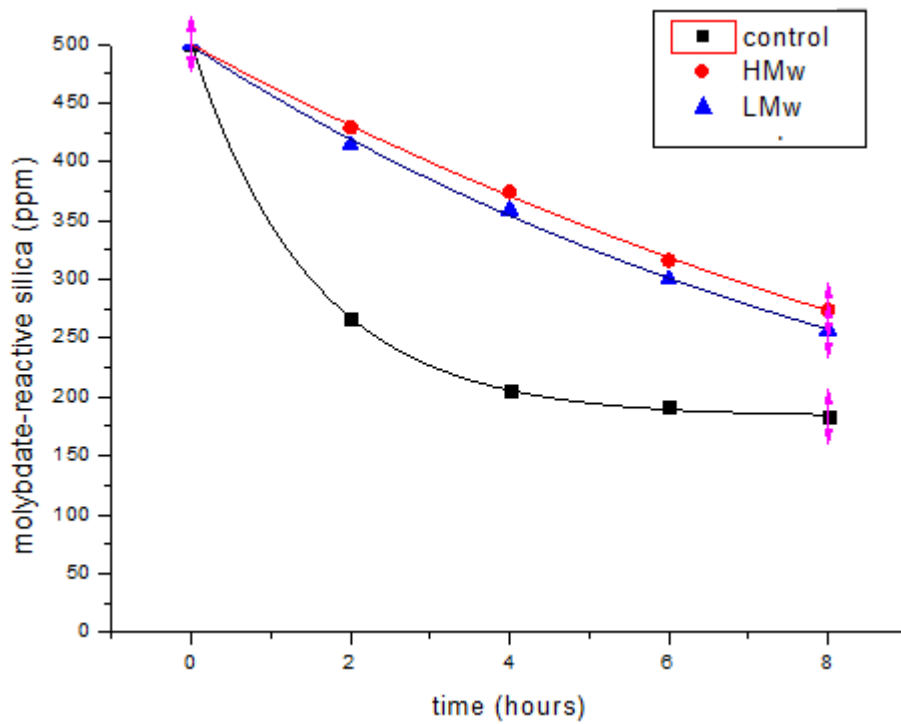
Εικόνα Π.7: Σύγκριση φασμάτων FT-IR του πολυμερούς UNM (High MW), σε καθαρή μορφή (γαλάζιο), του καθαρού διοξειδίου του πυριτίου (ροζ) και του ιζήματος που λήφθηκε από τα πειράματα με προσθήκη του UNM (200 ppm) σε pH=8.5.



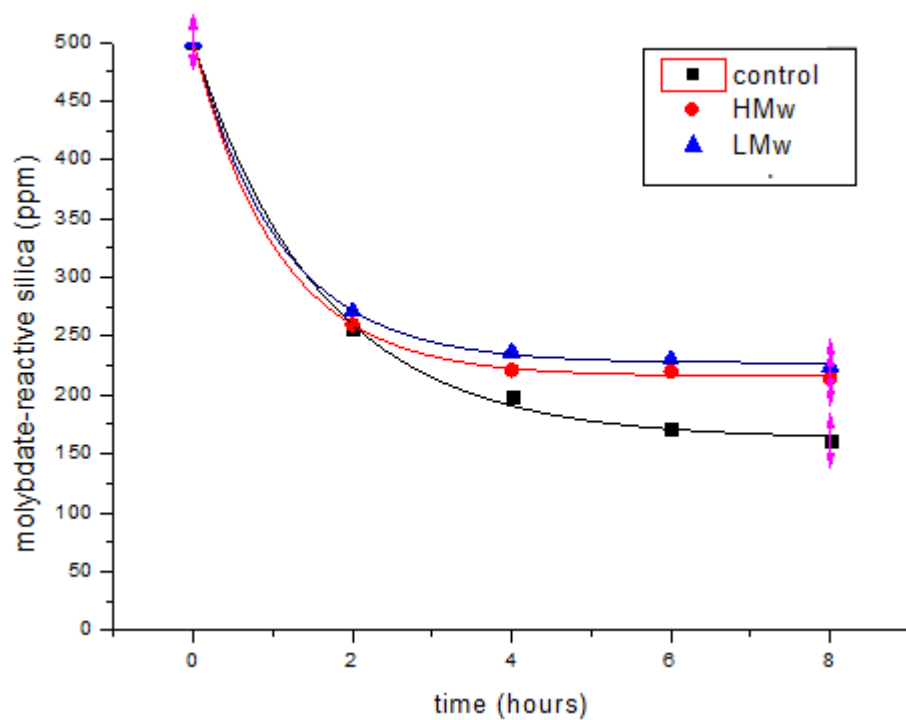
Εικόνα Π.8: Σύγκριση φασμάτων FT-IR του πολυμερούς UNM (High MW), σε καθαρή μορφή (γαλάζιο), του καθαρού διοξειδίου του πυριτίου (ροζ) και του ιζήματος που λήφθηκε από τα πειράματα με προσθήκη του UNM (200 ppm) σε pH=5.0.



Εικόνα Π.9: Σύγκριση φασμάτων FT-IR του πολυμερούς M (High MW), σε καθαρή μορφή (γαλάζιο), του καθαρού διοξειδίου του πυριτίου (ροζ) και του ιζήματος που λήφθηκε από τα πειράματα με προσθήκη του M (200 ppm) σε pH=7.0.



Εικόνα Π.10: Γραφική αναπαράσταση της σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς UNM (100 ppm) δύο διαφορετικών μοριακών βαρών, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε pH=7.0.



Εικόνα Π.11: Γραφική αναπαράσταση της σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος με προσθήκη του πολυμερούς M (200 ppm) δύο διαφορετικών μοριακών βαρών, κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων, σε pH=7.0.