

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ  
ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΠΥΡΙΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ  
ΠΟΛΥΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΟΥΔΕΤΕΡΩΝ  
(ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ ΡΝΡ, ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΟΑΛΚΟΟΛΗ ΡΝΑ)  
ΚΑΙ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ (ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΜΙΝΗ ΡΕΙ) ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

**ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΡΙΣΤΟΔΗΜΟΥ**

**Υπεύθυνος Καθηγητής: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2018**

**UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME  
CRYSTAL ENGINEERING, GROWTH AND DESIGN LABORATORY**



**Master Thesis**

**STABILIZATION AND INHIBITION OF SILICIC ACID  
POLYCONDENSATION WITH USE OF NEUTRAL  
(POLYVINYLPYRROLIDONE PVP, POLYVINYLALCOHOL PVA) AND  
CATIONIC (POLYETHYLENIMINE PEI) POLYMERS**

**IOANNIS ARISTODEMOU**

**Master Thesis Supervisor: KONSTANTINOS DEMADIS**

**HERAKLION 2018**

## **Εξεταστική Επιτροπή**

### **Κωνσταντίνος Δημάδης**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Επιβλέπων)

### **Κωνσταντίνος Μήλιος**

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

### **Απόστολος Σπύρος**

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να δώσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλλαν στην υλοποίηση της εργασίας αυτής.

Πρώτα, ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την αποδοχή μου στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, για την υλοποίηση του παρόντος διπλώματος ειδίκευσης, αλλά και για την παροχή εξοπλισμού και των απαιτούμενων υλικών που μου παρείχε.

Θα ήθελα να απευθύνω θερμές ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Δημάδη, που μου έδωσε την ευκαιρία αλλά και την εμπιστοσύνη να συμμετάσχω στην ερευνητική του ομάδα. Χωρίς την αμέριστη βοήθεια τόσο σε επιστημονικά όσο και σε διαδικαστικά ζητήματα, την συνεχή καθοδήγηση και υποστήριξη, η πραγματοποίηση της εργασίας αυτής θα ήταν αδύνατη.

Επίσης, ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής εργασίας μου: Αναπληρωτή Καθηγητή Κωνσταντίνο Μήλιο και Αναπληρωτή Καθηγητή Απόστολο Σπύρο, για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου.

Ευχαριστώ όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την την παρέα και το κλίμα συνεργασίας κατά τη περίοδο της εργασίας μου.

Ευχαριστώ τους αγαπημένους μου φίλους τόσο σε Κύπρο όσο και Ελλάδα, για την ηθική υποστήριξή τους.

Τέλος, δεν μπορώ να μην αναφερθώ στην οικογένεια μου. Είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Αριστόδημο και Αργυρώ, για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια.

**Βιογραφικό Σημείωμα**  
**Αριστοδήμου Ιωάννης – Μεταπτυχιακός Φοιτητής, Πανεπιστήμιο**  
**Κρήτης**

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

**Τηλέφωνο:** +00306946001551 (Ελλάδα) , +35799901460 (Κύπρος)

**Email:** john-arist@hotmail.com

**Ημερομηνία Γέννησης:** 21 Απριλίου 1989

**Τόπος γέννησης:** Στρόβολος / Λευκωσία, Κύπρος

**Εκπαίδευση:**

**10/2015 – σήμερα:** Μεταπτυχιακός φοιτητής στο Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κρήτης υπό την επίβλεψη του Καθ. Κωνσταντίνου Δημάδη.

**09/2009 – 07/2015:** Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Ελλάδα).

**10/2014-05/2015:** Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας στο τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης υπό την επίβλεψη του Καθ. Κωνσταντίνου Δημάδη, με τίτλο «Σταθεροποίηση διαλυτών μορφών πυριτικού οξέος με μίγματα πολυμερών αιθυλενογλυκόλης και πολυαλλυλαμίνης».

**07/2012 – 09/2012:** Πρακτική άσκηση στο ιδιωτικό κλινικό εργαστήριο “Κεφάλας”, στη Λευκωσία, Κύπρος, σε αιματολογικές εξετάσεις.

### **Διδακτική Εμπειρία:**

**02/2016 – 05/2016:** Βοηθός στα προπτυχιακά εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας.

### **Συνέδρια:**

Συμμετοχή στις Εργασίες του 21<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας που διοργάνωσε η Ένωση Ελλήνων Χημικών και το Τμήμα Χημείας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης 09-12/12/2011 στη Θεσσαλονίκη.

Παρακολούθηση στις Εργασίες του 18<sup>ου</sup> Συνεδρίου Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, που διοργάνωσε ο Σύλλογος Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, υπό την αιγίδα του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης, στις 26-27/03/2016 στο Ηράκλειο Κρήτης.

Παρακολούθηση στις Εργασίες του 16<sup>ου</sup> Παγκόσμιου Συνεδρίου Πολυμερών και Οργανικής Χημείας υπό την αιγίδα του Πανεπιστημίου Κρήτης και της IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry), στις 13-16/06/2016 στη Χερσόνησο Κρήτης.

Παρακολούθηση στις Εργασίες του 19<sup>ου</sup> Συνεδρίου Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, που διοργάνωσε ο Σύλλογος Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, υπό την αιγίδα του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης, στις 02-04/05/2017 στο Ηράκλειο Κρήτης.

### **Ξένες γλώσσες:**

Αγγλικά (IGCSE)

## Curriculum Vitae

### **Aristodemou Ioannis – Graduate Student, University of Crete**

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

**Mobile:** +00306946001551 (Greece) , +35799901460 (Cyprus)

**Email address:** john-arist@hotmail.com

**Date of birth:** April 21<sup>st</sup> , 1989

**Place of birth:** Strovolos / Nicosia, Cyprus

**Nationality:** Cypriot

### Education:

**10/2015 – today:** Graduate student, Department of Chemistry, University of Crete under the supervisor of Professor Konstantinos D. Demadis.

**09/2009 – 07/2015:** Bachelor of Science in Chemistry, at University of Crete (Greece).

**10/2014-05/2015:** Undergraduate Research Thesis at the Department of Chemistry, University of Crete, under the supervisor of Professor Konstantinos D. Demadis, titled “Stabilization of Silicic Acid with use polymer mixtures using of ethylene glycol and polyallylamine”

**07/2012 – 09/2012:** Training Placement in Clinical Laboratory “Kefalas” in Nicosia, Cyprus, in blood test.

### **Teaching Experience:**

**02/2016 – 05/2016:** Teaching assistant in the undergraduate Analytical Chemistry Lab.

### **Conferences (attendance):**

21<sup>st</sup> Panhellenic Chemistry Conference by Association of Greek Chemists, in collaboration with the Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, in Thessaloniki, Greece, December 09-12 2011.

18<sup>th</sup> Postgraduates' Conference on Chemistry, organized by Postgraduate students Association of the Department of Chemistry, sponsored by Department of Chemistry of University of Crete, in Heraklion, Crete, Greece, March 26-27 2016.

16<sup>th</sup> International Conference on Polymers and Organic Chemistry, sponsored by University of Crete and IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) at Hersonissos, Crete, Greece, June 13-16 2016.

19<sup>th</sup> Postgraduates' Conference on Chemistry, organized by Postgraduate students Association of the Department of Chemistry, sponsored by Department of Chemistry of University of Crete, in Heraklion, Crete, Greece, May 02-04 2017.

### **Languages:**

English (IGCSE)



## Περίληψη

Το πυρίτιο "Si" είναι άφθονο στο φλοιό της Γης, κυρίως με τη μορφή πυριτικών πετρωμάτων. Η επαφή του επιφανειακού νερού με αυτά τα πετρώματα διαλυτοποιεί τα πυριτικά ιόντα και τα μεταφέρει στον υδροφόρο ορίζοντα και σε επίγειους ταμιευτήρες. Τα διάτομα, ευκαρυωτικοί μονοκύτταροι οργανισμοί, έχουν σημαντικό ρόλο στον κύκλο του πυριτίου. Έχουν την ικανότητα να συνθέτουν το εξωτερικό κέλυφος των κυττάρων τους από άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, χρησιμοποιώντας ως πηγή το μονοπυριτικό οξύ ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) που βρίσκεται σε υδατικά συστήματα (ποτάμια, λίμνες, ωκεανούς, κτλ.), το οποίο, λαμβάνουν και αποθηκεύουν, μέσω πολύπλοκων μηχανισμών, σε υπέρκορα διαλύματα.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, είναι η προσπάθεια αναστολής της αυτοσυμπύκνωσης του πυριτικού οξέος, με ταυτόχρονη σταθεροποίησή του, με χρήση ουδέτερων και κατιοντικών μακρομορίων. Η μελέτη επικεντρώνεται στη σταθεροποίηση διαλυτών μορφών πυριτικού οξέος, με χρήση μιας σειράς επτά πολυμερών πολυβινυλικής πυρρολιδόνης (PVP), διάφορων μοριακών βαρών.

Μέσω μελέτης διαφόρων παραγόντων (όπως το μοριακό βάρος, συγκέντρωση του PVP, pH, και τον χρόνο αυτοσυμπύκνωσης) εξάγονται συμπεράσματα για τις αλληλεπιδράσεις οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη διαδικασία σταθεροποίησης. Επίσης, με την προσθήκη ουδέτερων πολυμερών όπως η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) και κατιοντικών πολυμερών όπως η γραμμική πολυαιθυλενιμίνη (LPEI) αξιολογείται η αλληλεπίδραση των πολυμερών μεταξύ τους, και η επίπτωσή της στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος.

Τέλος τα ιζήματα άμορφου διοξειδίου του πυριτίου μελετώνται με διάφορες τεχνικές (όπως SEM/EDS, FT-IR) για να αξιολογηθεί η επίδραση των πολυμερών και των μιγμάτων τους στο μέγεθος, τη μορφολογία και τη συσσωμάτωση των σωματιδίων  $\text{SiO}_2$ , καθώς και την τάση παγίδευσης των πολυμερών στα ιζήματα  $\text{SiO}_2$ .

**Λέξεις κλειδιά:** πυρίτιο, πυριτικό οξύ, διάτομα, πολυμερισμός, σταθεροποίηση, πολυμερή, πολυβινυλική πυρρολιδόνη, πολυβινυλική αλκοόλη, γραμμική πολυαιθυλενιμίνη

## **Abstract**

Silicon is the second most abundant element in Earth's crust, mainly in the form of silicate rocks. The contact of surface water with these rocks dissolves silicate ions and transports them to the aquifer and to ground reservoirs. Diatoms are single-celled, eukaryotic organisms, take part in the world's "Si" cycle because they are capable of processing and metabolizing "Si" from natural waters in the form of silica ( $\text{SiO}_2$ ). When diatoms need to build up a new silica cell wall, the required "Si" for the silica formation is taken up from monosilicic acid [ $\text{Si}(\text{OH})_4$ ], in neutral pH environment.

The purpose of this work is to attempt to inhibit silica formation (polycondensation) by stabilizing silicic acid, using neutral and cationic macromolecules. We examine a family of polyvinylpyrrolidone polymers (PVPs, with seven different molecular weights), for the stabilization of silicic acid.

Through evaluation of various factors (such as molecular weight, PVP concentration, pH, and polyconcentration time) conclusions are drawn about the interactions that are responsible for the stabilization process. Also, with the addition (blend) of neutral polymers such as polyvinyl alcohol (PVA) and cationic polymers such as linear polyethylenimine (LPEI), the interaction of the polymers with each other and the effect on the silica stabilization are evaluated.

Amorphous silica precipitates were collected and studied by various techniques (such as SEM/EDS, FT-IR) to evaluate the effect of polymers and their mixtures on the size, morphology and particle aggregation of  $\text{SiO}_2$ , as well as the trapping tendency of the polymers in the silica precipitates.

**Keywords:** silicon, silicic acid, diatoms, polymerization, stabilization, polymers, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol, linear polyethylenimine

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	II
Βιογραφικό Σημείωμα	III
Περίληψη	VII
<b>Κεφάλαιο Α: Χημεία του Διοξειδίου του Πυριτίου</b>	<b>- 1 -</b>
A.1: Πυρίτιο	- 4 -
A.2: Η Χημεία του Διοξειδίου του Πυριτίου	- 5 -
A.2.1: Διαλυτότητα του Διοξειδίου του Πυριτίου	- 6 -
A.2.2: Πολυμερισμός του πυριτικού οξέος προς παραγωγή διοξειδίου του πυριτίου	- 10 -
A.3: Το Διοξείδιο του Πυριτίου στον Βιολογικό Κόσμο	- 14 -
<b>Κεφάλαιο Β: Πειραματικό Μέρος</b>	<b>- 19 -</b>
B.1: Όργανα και αντιδραστήρια	- 19 -
B.2: Παρασκευή διαλυμάτων	- 21 -
B.3: Πειραματική πορεία μέτρησης του διαλυτού SiO <sub>2</sub>	- 23 -
B.4: Πειραματική πορεία μέτρησης της θολερότητας των διαλυμάτων	- 26 -
B.5: Πειραματική πορεία λήψης ιζημάτων για φασματοσκοπία FT-IR	- 27 -
B.6: Πειραματική πορεία λήψης ιζημάτων για SEM και EDS	- 27 -
<b>Κεφάλαιο Γ: Πολυβινυλική πυρρολιδόνη</b>	<b>- 28 -</b>
Γ.1: Μελέτη διαλυτότητας του πυριτικού οξέος σε υδατικά διαλύματα παρουσία ουδέτερων πολυμερών PVP	- 30 -
Γ.1.1: Αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος σε 3-ήμερα πειράματα	- 30 -
Γ.1.2: Διερεύνηση παρεμποδιστικής δράσης των PVPs ανάλογα με το μοριακό τους βάρος	- 37 -
Γ.1.3: Αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος σε 8-ωρα πειράματα	- 51 -
Γ.1.4: Μελέτη ιζημάτων του διοξειδίου του πυριτίου παρουσία πολυμερών PVP	- 53 -
Γ.2: Πιθανός μηχανισμός παρεμπόδισης και υπολογισμός μοριακού λόγου Si:O	- 65 -

Γ.3: Ανακεφαλαίωση συμπερασμάτων Κεφαλαίου Γ	- 68 -
<b>Κεφάλαιο Δ: Μελέτη διαλυτότητας του Si(OH)<sub>4</sub> σε υδατικά διαλύματα παρουσία PVP και συμπαραεμποδιστών</b>	- 71 -
Δ.1: Πολυβινυλική Αλκοόλη	- 71 -
Δ.1.1: Αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος παρουσία PVA σε 3-ήμερα πειράματα	- 73 -
Δ.1.2: Αποτελέσματα προσθήκης πολυβινυλικής αλκοόλης σε διαλύματα Si(OH) <sub>4</sub> παρουσία πολυβινυλικής πυρρολιδόνης σε 3-ήμερα πειράματα	- 75 -
Δ.1.3: Αποτελέσματα προσθήκης πολυβινυλικής αλκοόλης σε διαλύματα Si(OH) <sub>4</sub> παρουσία πολυβινυλικής πυρρολιδόνης σε 8-ωρα πειράματα	- 78 -
Δ.1.4: Μελέτη ιζημάτων του διοξειδίου του πυριτίου παρουσία πολυμερών PVP και PVA.	- 82 -
Δ.2: Γραμμική Πολυαιθυλενιμίνη (Linear PEI)	- 87 -
Δ.2.1: Αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος σε 3-ήμερα πειράματα	- 88 -
Δ.2.2: Αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος σε 8-ωρα πειράματα	- 92 -
Δ.2.3: Αποτελέσματα προσθήκης LPEI σε διαλύματα Si(OH) <sub>4</sub> παρουσία πολυμερούς PVP σε 3-ήμερα πειράματα	- 96 -
Δ.2.4: Αποτελέσματα προσθήκης γραμμικής πολυαιθυλενιμίνης σε διαλύματα Si(OH) <sub>4</sub> παρουσία πολυβινυλικής πυρρολιδόνης σε 8-ωρα πειράματα	- 107 -
Δ.2.5: Μελέτη ιζημάτων του διοξειδίου του πυριτίου παρουσία πολυμερών LPEI και PVP	- 112 -
Δ.3: Πιθανός μηχανισμός παρεμπόδισης και υπολογισμός μοριακού λόγου Si:N	- 120 -
Δ.4: Ανακεφαλαίωση συμπερασμάτων Κεφαλαίου Δ	- 122 -
<b>Κεφάλαιο Ε: Συμπεράσματα – Προοπτικές</b>	- 125 -
<b>Βιβλιογραφία</b>	- 129 -
<b>Παράρτημα</b>	- 136 -

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α:

### Χημεία του Διοξειδίου του Πυριτίου

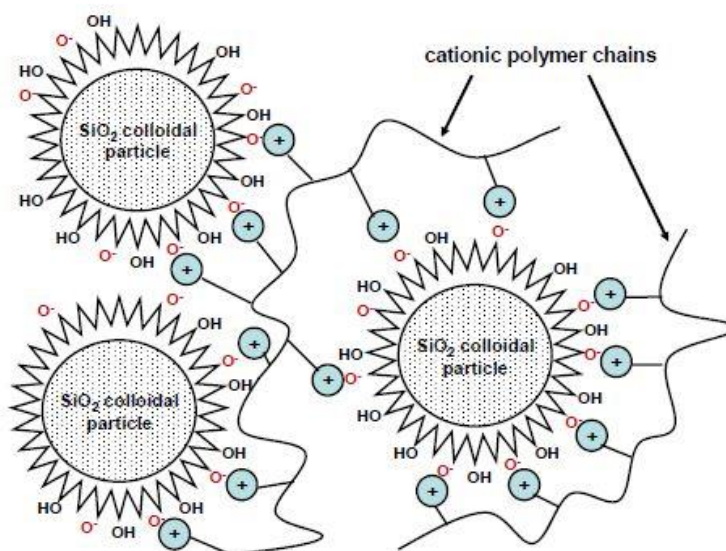
Το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) αποτελεί μία από τις σημαντικές ανόργανες εναποθέσεις σε γεωλογικούς σχηματισμούς (ως κρυσταλλικό  $\text{SiO}_2$ , quartz), είναι το κύριο συστατικό του ανόργανου μέρους των διατόμων (ως άμορφο  $\text{SiO}_2$ ), και επίσης παρατηρείται ως αρκετά δυσδιάλυτο ίζημα/εναπόθεση σε βιομηχανικά ύδατα (ως άμορφο  $\text{SiO}_2$ ). Ο σχηματισμός του (και η αναστολή αυτού) αποτελούν διαδικασίες που απασχολούν την επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες δεκαετίες.

Οι διαδικασίες ενδιαφέροντος είναι ο σχηματισμός, η καθίζηση και η εναπόθεση άμορφου διοξειδίου του πυριτίου (amorphous silica). Ο σχηματισμός λαμβάνει χώρα σε υπερκορεσμένα βιομηχανικά ύδατα, ενώ η εναπόθεση/επικάθιση συμβαίνει πάνω σε κρίσιμες επιφάνειες (π.χ. θερμοεναλλάκτες), με αποτέλεσμα τη δημιουργία στρώματος ανθεκτικού ιζήματος<sup>[1]</sup>.

Παράλληλα, στον βιολογικό κόσμο, υπάρχουν οργανισμοί όπως τα διάτομα (diatoms) και είδη σπόγγων (sponges), οι οποίοι συμπυκνώνουν πυριτικό οξύ προς σχηματισμό άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιούν ως δομικό υλικό.

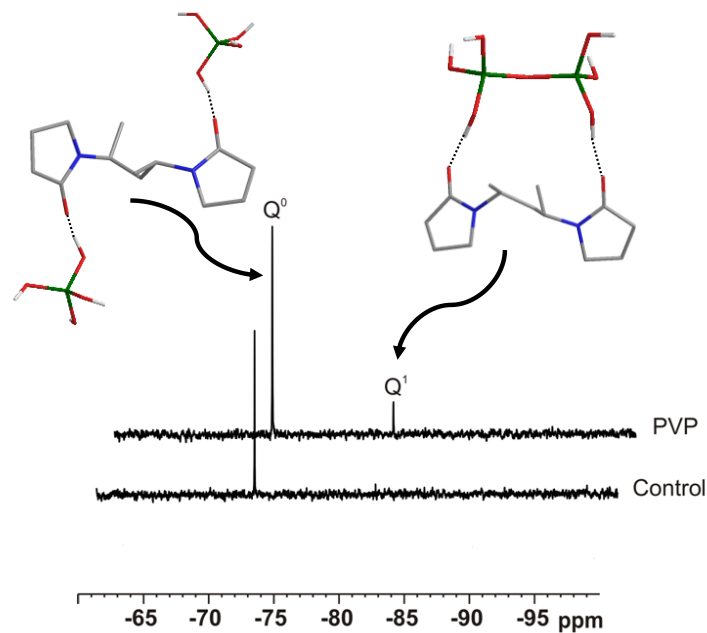
Εδώ και αρκετά χρόνια, στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων, έχουν υλοποιηθεί ερευνητικές δραστηριότητες με σκοπό την παρεμπόδιση του σχηματισμού άμορφου διοξειδίου του πυριτίου σε υδατικά συστήματα. Η παρεμπόδιση του σχηματισμού, έχει ως στόχο την αναστολή της διαδικασίας πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, διατηρώντας με αυτό τον τρόπο λοιπόν, την διαλυτή (ή ενεργή) μορφή του στο διάλυμα (μονο- και δι-πυριτικό οξύ). Η μελέτη χημικών πρόσθετων που αποτρέπουν τον σχηματισμό του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, έχει απασχολήσει έντονα το ερευνητικό ενδιαφέρον του εργαστηρίου. Αποδεκτή αποτελεσματικότητα για την παρεμποδιστική τους δράση έχουν επιδείξει διάφορα κατιοντικά

μακρομόρια, όπως τα CATINs (cationic inulins)<sup>[2-3]</sup> και τα πολυαμινοαμιδικά δενδριμερή (polyaminoamide dendrimers)<sup>[4-5]</sup>, PAMAM-1 & PAMAM-2. Η παρεμποδιστική τους δράση, οφείλεται, όπως παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα Α.1<sup>[3]</sup>, από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του κατιοντικού τους φορτίου, όπου φέρουν οι αμινομάδες κατα την πρωτονίωσή τους σε ουδέτερο pH με τα πυριτικά ανιόντα.



**Εικόνα Α.1:** Σχηματική απεικόνιση πολυκατιοντικής αλυσίδας του πολυμερούς αποτρέποντας τη συσσωμάτωση γειτονικών νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου. Ελήφθη από την παραπομπή [3].

Τα κατιοντικά πολυμερή/δενδριμερή δεν είναι οι μόνοι αποτελεσματικοί παρεμποδιστές πολυσυμπύκνωσης του πυριτικού οξέος. Σε προηγούμενη έρευνα<sup>[6]</sup> που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο, έγινε χρήση ουδέτερων μακρομορίων που περιέχουν άζωτο, N, όπως η πολυβινυλική πυρρολιδόνη (Polyvinylpyrrolidone - PVP). Αποδείχτηκε ότι η PVP έχει σημαντική σταθεροποίηση των μονο- και δι-πυριτικών μονάδων, με τη χρήση φασματοσκοπίας <sup>29</sup>Si NMR, όπου τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα Α.2. Προτάθηκε πως η σταθεροποίηση που επιτυγχάνεται οφείλεται σε δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ του οξυγόνου του καρβονυλίου της PVP, C=O, και των ομάδων σιλανόλης -Si-O-H του πυριτικού οξέος (C=O...H-O-Si). Το άτομο N του δακτυλίου της PVP συμμετέχει στον αμιδικό δεσμό και δεν παρέχει μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων προς σχηματισμό δεσμού υδρογόνου.



**Εικόνα Α.2:** Αποτέλεσμα φασματοσκοπίας  $^{29}\text{Si}$  όπου παρατηρείται η μεγαλύτερη ένταση των κορυφών  $Q^0$  και  $Q^1$  όταν χρησιμοποιείται PVP 29.000 με συγκέντρωση αναλογίας μεταξύ Si και N, 1:1, σε σχέση με το διάλυμα ελέγχου (control). Ελήφθη από την παραπομπή [6].

Βάση των πιο πάνω, ουδέτερα πολυμερή όπως η PVP, μπορούν να δράσουν παρεμποδιστικά στον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος. Η δράση τους δεν οφείλεται σε κατιοντικές ομάδες (όπως στα CATINs και τα πολυαμινοαμιδικά δένδριμερή), αλλά στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου από δυνητικές ομάδες-δέκτες και -δότες με το πυριτικό οξύ. Στην κατηγορία των μη φορτισμένων πολυμερών, όπου η παρεμποδιστική δράση οφείλεται στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, ανήκουν τα πολυμερή (πολυ)αιθυλενογλυκόλης (Polyethylene Glycol - PEGs)<sup>[7]</sup>, τα οποία σταθεροποιούν μονο- και δι-πυριτικό οξύ. Η σταθεροποίηση οφείλεται σε δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των ομάδων σιλανόλης  $-\text{Si}-\text{O}-\text{H}$  (δότης) και των αιθερικών ομάδων  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  (δέκτης).

Η παρούσα εργασία, αποτέλεσε κυρίως την φυσική εξέλιξη της μελέτης που προηγήθηκε στο εργαστήριο<sup>[6]</sup>, με σκοπό την αξιολόγηση της παρεμποδιστικής ικανότητας μιας σειράς επτά πολυμερών πολυβινυλικής πυρρολιδόνης (PVP), με μοριακά βάρη από 8.000 Da μέχρι 1.300.000 Da, έτσι ώστε να διερευνηθεί ο τρόπος με τον οποίο το μοριακό βάρος και η συγκέντρωση επηρεάζει την αποδοτικότητά τους. Γνωρίζοντας από την



προηγούμενη μελέτη<sup>[6]</sup> ότι η PVP σταθεροποιεί μονο- και δι-πυριτικό οξύ, μελετήθηκε επίσης, η ταυτόχρονη χρήση συμπαραεμποδιστών (co-inhibitors) για να διερευνηθεί η επίδρασή τους στην παρεμποδιστική ικανότητα της PVP. Ως συμπαραεμποδιστές χρησιμοποιήθηκαν η πολυβινυλική αλκοόλη (polyvinyl alcohol, PVA), ένα γραμμικό υδρόφιλο και υδατοδιαλυτό πολυμερές, σε τρία διαφορετικά μοριακά βάρη (χαμηλού, μεσαίου και υψηλού) και η γραμμική πολυαιθυλενιμίνη (linear polyethylenimine, LPEI), ένα κατιοντικό πολυμερές.

Πραγματοποιήθηκαν δυο τύποι πειραμάτων για τη μελέτη της παρεμποδιστικής ικανότητας των πολυμερών PVP σε διάφορες συγκεντρώσεις:

**(α)** 3-ήμερα πειράματα (δειγματοληψία κάθε 24 ώρες για 3 ημέρες),

και

**(β)** 8-ωρα πειράματα (δειγματοληψία κάθε 1 ώρα για 8 ώρες) σε αρχική συγκέντρωση πυριτικών 500 ppm (ως SiO<sub>2</sub>, 8.3 mM).

Η πλειονότητα των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε pH 7 για δύο κυρίως λόγους: (α) το pH του νερού το οποίο χρησιμοποιείται στα βιομηχανικά ψυκτικά συστήματα που πλήττονται από την εναπόθεση του διοξειδίου του πυριτίου είναι συνήθως ουδέτερο, και (β) ο πολυμερισμός του πυριτικού οξέος φτάνει στο μέγιστο σε περιοχές pH γύρω στο 7. Στο pH 7 παρατηρείται η ελάχιστη διαλυτότητα των πυριτικών, το οποίο αποτελεί το δυσμενέστερο για εξέταση σενάριο (worst-case scenario) <sup>[3]</sup>.

## **A.1: Πυρίτιο**

Το πυρίτιο (αγγλικά: silicon, λατινικά: silicium) είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Si, που ανήκει στην ομάδα 14 του Περιοδικού Πίνακα μαζί με τον άνθρακα, το γερμάνιο, τον κασσίτερο και το μόλυβδο. Έχει ατομικό αριθμό 14 και ατομική μάζα 28,0855 amu και τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα. Είναι ένα σκληρό, στιλπνό γκρίζο στερεό που τήκεται στους 1410 °C. Ως μεταλλοειδές, εντάσσεται στους ημιαγωγούς φέροντας χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία όμως αυξάνεται με

την αύξηση της θερμοκρασίας<sup>[8]</sup>. Το πυρίτιο σπανίως βρίσκεται σε χημικά καθαρή στοιχειακή μορφή στη φύση. Αποτελεί το δεύτερο σε αφθονία χημικό στοιχείο στον πλανήτη σε ποσοστό 27.7%, μετά το οξυγόνο (46.6%)<sup>[9-10]</sup>, ενώ είναι το 8<sup>ο</sup> πιο άφθονο στοιχείο στο Σύμπαν<sup>[11-12]</sup>. Επίσης, το πυρίτιο είναι το στοιχείο μετά τον άνθρακα που μπορεί να συνδυαστεί με πολλά άλλα χημικά στοιχεία και να σχηματίσει μια μεγάλη ποικιλία χημικών ενώσεων, αλλά το οξυγόνο είναι το συνηθέστερο στοιχείο με το οποίο σχηματίζει δεσμό. Αυτό οφείλεται στην ενέργεια του δεσμού Si – O (452 kJ/mol), η οποία είναι σχεδόν διπλάσια από την αντίστοιχη του δεσμού Si – Si (222 kJ/mol) και αισθητά μεγαλύτερη από αυτήν του δεσμού Si – H (318 kJ/mol)<sup>[13,65]</sup>. Επομένως, η χημεία του πυριτίου κυριαρχείται ως επί το πλείστον από ενώσεις με αλυσίδες και πλέγματα δεσμών πυριτίου-οξυγόνου. Τέτοιες ενώσεις είναι το διοξείδιο του πυριτίου και τα πυριτικά άλατα που απαντώνται περίπου στο 95% του γήινου φλοιού, δηλαδή της εξώτερης στερεάς στιβάδας του πλανήτη μας<sup>[8,13]</sup>.

Το πυρίτιο έχει αρκετές εφαρμογές, βάση των ιδιοτήτων του, αλλά και των ενώσεών του. Παραμένει ημιαγωγός σε υψηλές θερμοκρασίες, σε αντίθεση με το γερμάνιο. Επίσης, τα οξείδια του πυριτίου μπορούν να υποστούν ευκολότερη επεξεργασία και να σχηματίσουν διεπιφάνειες ημιαγωγών/διηλεκτρικών, σε σύγκριση με όλους τους άλλους συνδιασμούς στοιχείων. Εφαρμόζεται σε ολοκληρωμένα κυκλώματα και ιδιαίτερα των μικροτσιπ. Πυριτικά άλατα και πυριτιούχες ενώσεις μπορούν επίσης να παράγουν λευκά κεραμικά, είδη γυαλιού, υψηλής αντοχής κεραμικά και λειαντικά. Ακόμη, το πυρίτιο αποτελεί τη βάση διαφόρων συνθετικών πολυμερών, όπως τις σιλικόνες, οι οποίες περιέχουν πυρίτιο, άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο, με γενικό τύπο  $[R_2SiO]_n$ , όπου R = οργανική ομάδα. Στη βιολογία το πυρίτιο αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο<sup>[14-15]</sup>. Επίσης είναι σημαντικό για τον μεταβολισμό των φυτών<sup>[16]</sup>. Μικροοργανισμοί όπως τα διάτομα και αρκετά είδη θαλάσσιων σπόγγων, χρησιμοποιούν σκελετικές δομές που περιέχουν πυρίτιο<sup>[17]</sup>.

## **A.2: Η Χημεία του Διοξειδίου του Πυριτίου**

Το διοξείδιο του πυριτίου είναι ένα στερεό ομοιοπολικό πλέγμα στο οποίο κάθε άτομο πυριτίου είναι ενωμένο ομοιοπολικά σε τετραεδρική διάταξη

με τέσσερα άτομα οξυγόνου. Απαντάται σε διάφορες μορφές όπως είναι η κρυσταλλική, η άμορφη, η ενυδατωμένη και η υδροξυλιωμένη. Παράδειγμα κρυσταλλικής μορφής αποτελεί ο χαλαζίας (quartz), κύριο συστατικό των ηφαιστιογενών και ιζηματογενών πετρωμάτων. Στη φύση υπάρχει μια τεράστια ποικιλία πυριτικών ορυκτών με βασικές μονάδες τετράεδρα  $\text{SiO}_4$ , όπως ο ζirkονίτης ( $\text{ZrSiO}_4$ ), ο βιλλεμίτης ( $\text{Zr}_2\text{SiO}_4$ ), η βήρυλλος ( $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ) συστατικό των σμαραγδιών, το ορθόκλαστο ( $\text{KAlSiO}_3$ ) συστατικό των γρανιτών, ο σποδουμένιος ( $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ ), ο μαρμαρυγίας, ο χρυσοτίλης κ.ά.<sup>[8,18]</sup>.

### **A.2.1: Διαλυτότητα του Διοξειδίου του Πυριτίου**

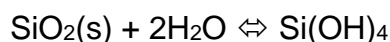
Στην υδατική του φάση, η υπόσταση του διοξειδίου του πυριτίου ρυθμίζεται από έναν αριθμό συζευγμένων διεργασιών, όπως η διαλυτοποίηση, η καθίζηση, η προσρόφηση, η βιολογική εναπόθεση, η συμπλοκοποίηση σε κατιόντα και ανιόντα στην υδατική φάση και η αντίστοιχη διεργασία στη διεπιφάνεια σωματιδίου-νερού<sup>[19]</sup>. Στους υδατικούς αποδέκτες, η παρουσία του διοξειδίου του πυριτίου είναι αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης των πυριτικών ορυκτών. Ορισμένες τυπικές συγκεντρώσεις διοξειδίου του πυριτίου στα φυσικά ύδατα, παρατίθενται στον Πίνακα Α.1. Η συγκέντρωση είναι χαμηλή στην επιφάνεια των υδάτινων αποδέκτων και αυξάνεται ανάλογα με το βάθος<sup>[13]</sup>.

**Πίνακας Α.1:** Τυπικές συγκεντρώσεις διοξειδίου του πυριτίου στα φυσικά ύδατα<sup>[13]</sup>.

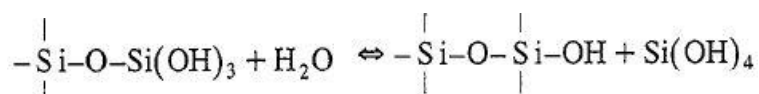
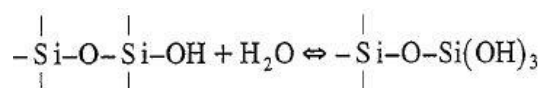
<b>Φυσικά Ύδατα</b>	<b>Συγκέντρωση (ppm)</b>
Λίμνες	1-3
Μεγάλα ποτάμια	3-15
Θαλασσινό νερό	1-10
Πηγές	2-60
Πηγές σε ηφαιστειογενείς περιοχές ή πετρελαιοπηγές	5-300

Ο μηχανισμός για την διάλυση του διοξειδίου του πυριτίου στηρίζεται στην υδρόλυση των δεσμών  $\text{Si-O-Si}$ , με αποτέλεσμα την απελευθέρωση πυριτικού οξέος. Πρόκειται για μια πολύπλοκη διαδικασία που διέπεται από

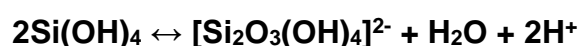
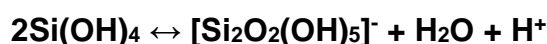
αρκετές σημαντικές ισορροπίες, που μπορούν να συνοψιστούν στην παρακάτω αντίδραση<sup>[19]</sup>:



και μπορεί να αναλυθεί στα επιμέρους στάδια που ακολουθούν:

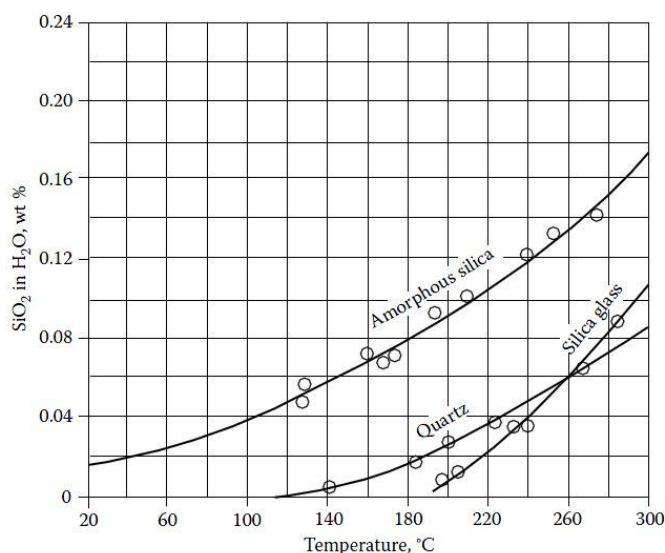


Τα διαλυτά πυριτικά είδη είναι κυρίως τα “ορθοπυριτικά”<sup>[21]</sup> ή “μονοπυριτικά” (molybdate-reactive silica)<sup>[1]</sup>. Πρόκειται για ασθενή οξέα που κυριαρχούν στα φυσικά νερά με pH < 9 και φέρουν σταθερές ιονισμού pK<sub>a</sub> 9.9, 11.8 και 12<sup>[13]</sup>. Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας πραγματοποιείται μέτρηση των “ορθοπυριτικών” με τη μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών<sup>[20]</sup>. Επίσης, το διμερές πυριτικό οξύ είναι υδατοδιαλυτό, υπάρχει όμως σε συγκεντρώσεις < 5% <sup>[19]</sup>. Ακολουθώς παρατίθενται οι ισορροπίες του πυριτικού οξέος<sup>[3]</sup> που εμφανίζονται σε υδατικά συστήματα:



Η διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου είναι εξαρτώμενη από διάφορους παράγοντες, όπως το pH, η θερμοκρασία, η παρουσία αλάτων, η μορφή στην οποία τα πυριτικά βρίσκονται κ.ά. Στην περίπτωση της εξάρτησης από την θερμοκρασία, με αύξηση αυτής, σημειώνεται αντίστοιχη αύξηση της

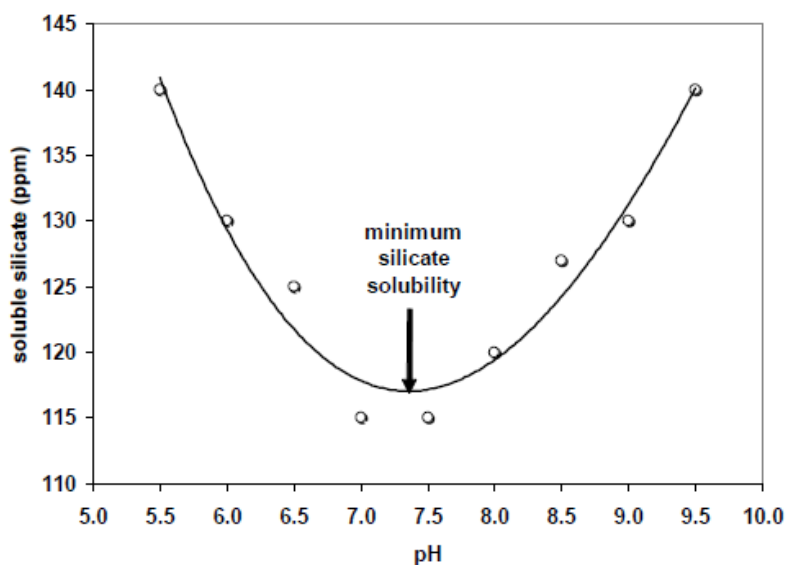
διαλυτότητας του διοξειδίου του πυριτίου, όπως παρατηρείται από το διάγραμμα της Εικόνας Α.3<sup>[1]</sup>. Στο διάγραμμα αυτό, επίσης, παρατηρείται η εξάρτηση της διαλυτότητας από τη μορφή στην οποία βρίσκεται το SiO<sub>2</sub>. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της Εικόνας Α.3, το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, το οποίο στερείται κρυσταλλικής δομής, είναι πιο ευδιάλυτο. Αυτό οφείλεται στη διαφορά διαλυτότητας των δύο αυτών μορφών, όπου η διαλυτότητα του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου στο νερό κυμαίνεται μεταξύ 100 - 140 ppm SiO<sub>2</sub> στους 25° C, ενώ αυτή του κρυσταλλικού SiO<sub>2</sub> είναι περίπου 6 ppm SiO<sub>2</sub> <sup>[22]</sup>. Η κρυσταλλικότητα προφανώς δίνει μεγαλύτερη σταθερότητα και αντίσταση στην υδρόλυση.



**Εικόνα Α.3:** Μεταβολή διαλυτότητας διαφόρων μορφών SiO<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ελήφθη από την παραπομπή [1].

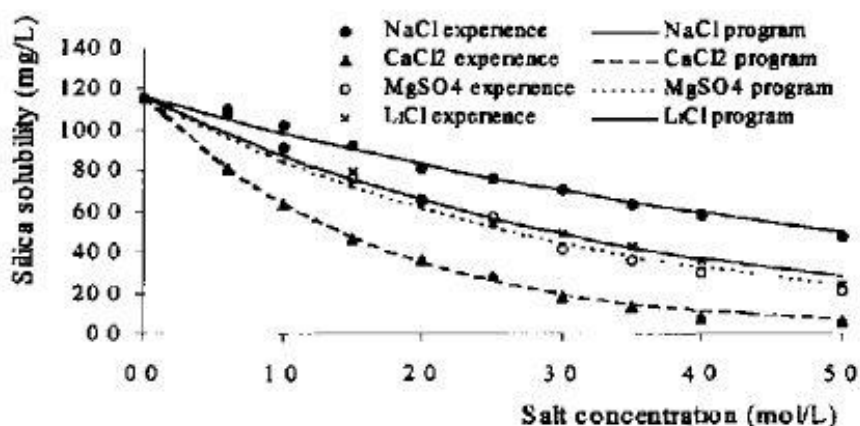
Η εξάρτηση της διαλυτότητας του διοξειδίου του πυριτίου από το pH είναι σημαντική. Η εικονιζόμενη καμπύλη της Εικόνας Α.4<sup>[2]</sup> αφορά την τάση πολυμερισμού του πυριτικού οξέος σε διάφορα pH. Σε υψηλά pH το πυριτικό οξύ αποπρωτονιώνεται και μετατρέπεται σε αρνητικά φορτισμένο πυριτικό ανιόν<sup>[23]</sup>. Υψηλός βαθμός ιονισμού των πυριτικών οδηγεί σε παρεμπόδιση της διαδικασίας πολυμερισμού καθώς οι αρνητικά φορτισμένες (αποπρωτονιωμένες) σιλανόλες απωθούνται μεταξύ τους, εξαιτίας του αρνητικού φορτίου που φέρουν. Επομένως, παρατηρείται αύξηση διαλυτότητας όσο αυξάνεται το pH λόγω της παρουσίας ιόντων OH<sup>-</sup> <sup>[24,30]</sup>. Σε

φυσιολογικά pH, το πυριτικό οξύ είναι μη ιονισμένο, έτσι η ελάττωση της διαλυτότητας είναι ραγδαία.



**Εικόνα A.4:** Μεταβολή διαλυτότητας του διοξειδίου του πυριτίου συναρτήσει του pH. Ελήφθη από την παραπομπή [2].

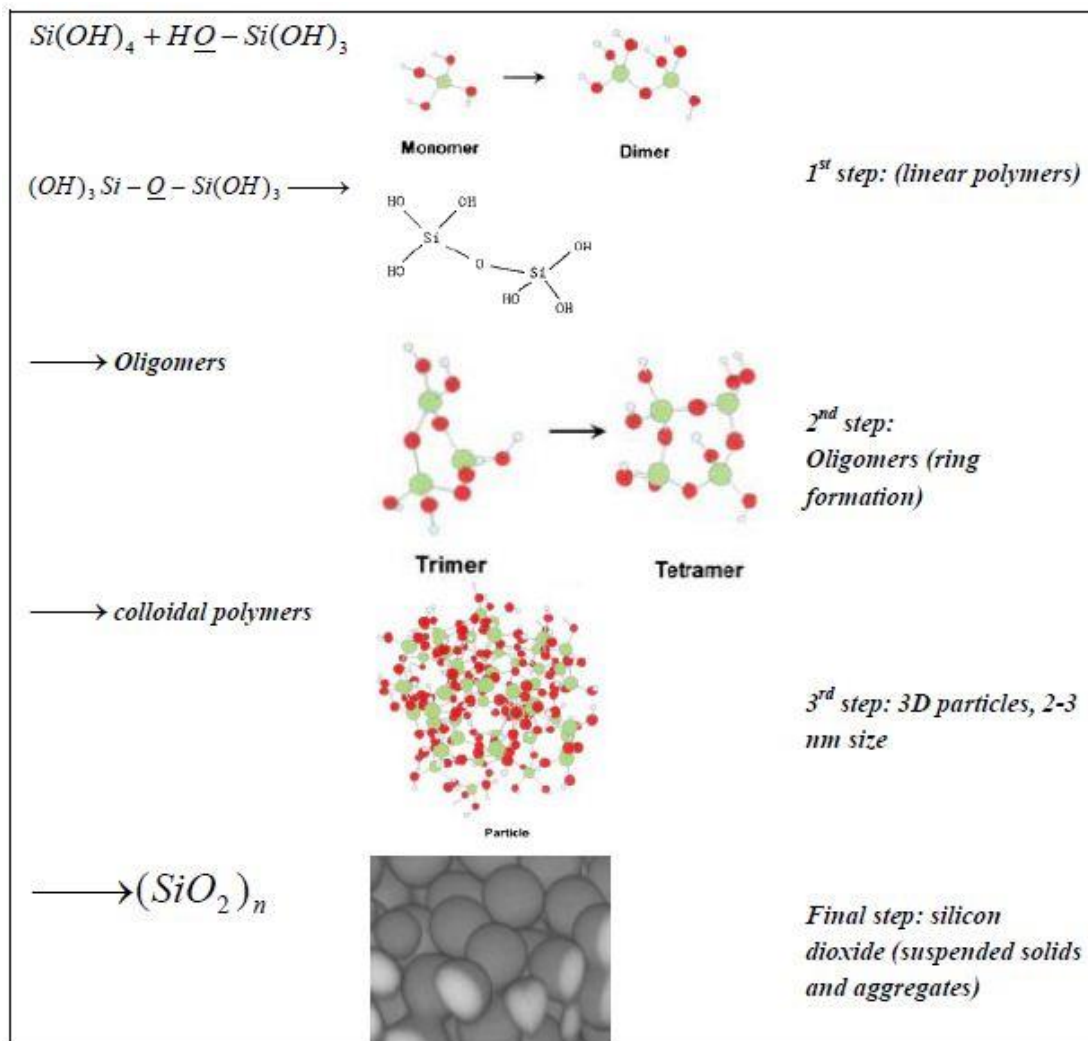
Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει τη διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου είναι και η παρουσία αλάτων. Πλήθος πειραματικών δεδομένων (βλ. διάγραμμα της Εικόνας A.5), αποδεικνύουν πως η διαλυτότητα μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των αλάτων όπως το  $\text{CaCl}_2$  και το  $\text{MgSO}_4$  [25]. Επίσης, όσο αυξάνεται η ιοντική ακτίνα των μονοσθενών κατιόντων, τόσο αυξάνεται η διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου [25].



**Εικόνα A.5:** Μεταβολή διαλυτότητας του διοξειδίου του πυριτίου από την παρουσία διάφορων αλάτων. Ελήφθη από την παραπομπή [25].

#### **A.2.2: Πολυμερισμός του πυριτικού οξέος προς παραγωγή διοξειδίου του πυριτίου**

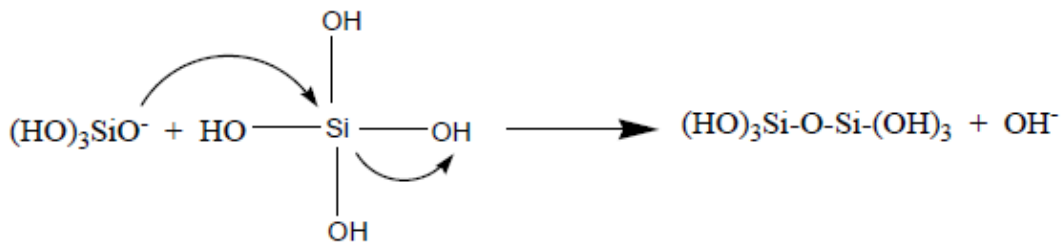
Σε υπέρκορα διαλύματα συγκέντρωσης με τιμή άνω του  $2 \times 10^{-3}$  M, το πυριτικό οξύ υπόκειται σε ταχύ πολυμερισμό. Η διαδικασία του πολυμερισμού ξεκινάει με την συμπύκνωση δυο μονομερών  $\text{Si}(\text{OH})_4$  με ταυτόχρονη απώλεια ενός μορίου νερού. Αφού σχηματιστεί το διμερές (δι-πυριτικό οξύ), η ταχύτητα πολυμερισμού αυξάνεται, γεγονός που οφείλεται στην μεγαλύτερη σταθερά ιονισμού των πολυμερικών ειδών σε σχέση με τη σταθερά ιονισμού του μονομερούς πυριτικού οξέος. Αυτό το στάδιο, αποτελεί το κρίσιμο από κινητικής απόψεως βήμα του πολυμερισμού. Κατά συνέπεια σε σύντομο χρονικό διάστημα, σχηματίζονται ολιγομερή, πολυμερή, μέχρι τον τελικό σχηματισμό του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου  $(\text{SiO}_2)_n$ . Η διαδικασία του πολυμερισμού παρουσιάζεται στην Εικόνα A.6<sup>[3]</sup>.



**Εικόνα Α.6:** Σταδιακός σχηματισμός σωματιδίων κolloειδούς SiO<sub>2</sub> από διαλυτό πυριτικό οξύ. Ελήφθη από την παραπομπή [3].

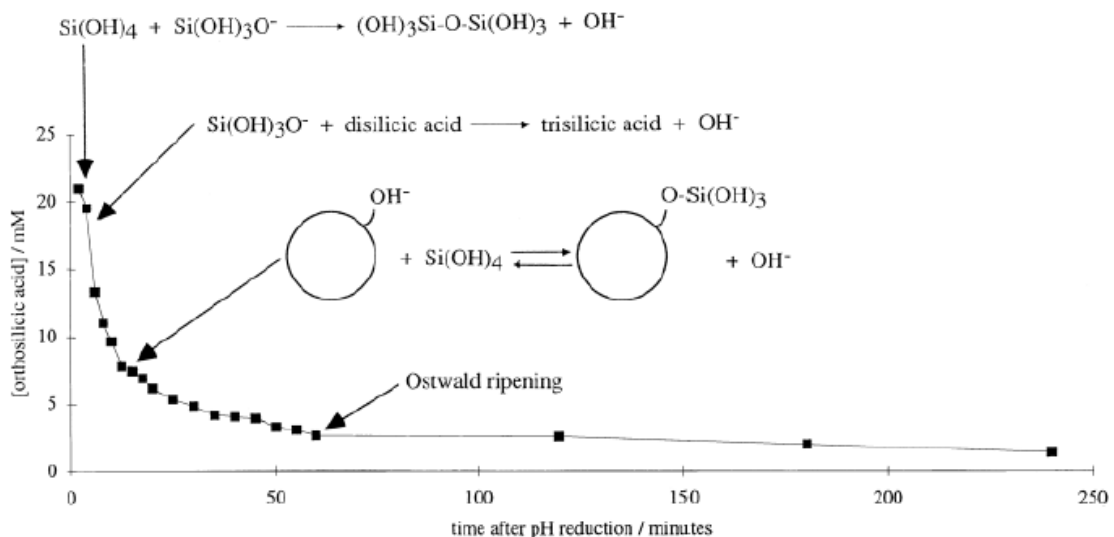
Ο μηχανισμός του πολυμερισμού, όπως περιγράφεται στο σχήμα της Εικόνας Α.7<sup>[2-3]</sup>, είναι μια αντίδραση τύπου S<sub>N</sub>2 όπου ως πυρηνόφιλη ομάδα λειτουργεί μια αρνητικά φορτισμένη αποπρωτονιωμένη σιλανόλη. Ιόντα υδροξυλίου λειτουργούν καταλυτικά, ιονίζοντας μόρια ορθοπυριτικού, δημιουργώντας έτσι ιόντα πυριτικού οξέος τα οποία προσβάλλουν, ως πυρηνόφιλη ομάδα, άτομα πυριτίου μη ιονισμένων μονομερών Si(OH)<sub>4</sub>.





**Εικόνα A.7:** Αρχικά στάδια πολυμερισμού του πυριτικού οξέος. Ελήφθη από την παραπομπή [2-3].

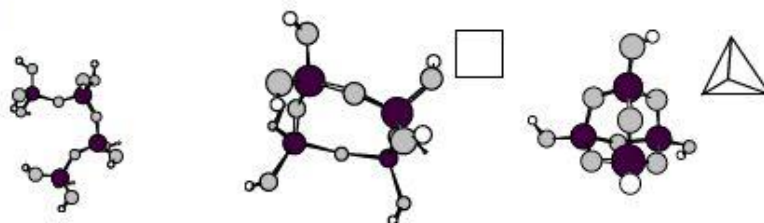
Η διαδικασία του πολυμερισμού, σε pH κοντά στο ουδέτερο, περιλαμβάνει την προσθήκη μονομερών πυριτικών σε μεγαλύτερα μόρια (όπως διμερή και τριμερή), τα οποία επαναδιαλύονται για να ενσωματωθούν τελικά στα πολυμερισμένα τμήματα του άμορφου κolloειδούς SiO<sub>2</sub>. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως “ωρίμανση κατά Ostwald” (“Ostwald ripening”)<sup>[26-27]</sup> και περιγράφεται από το διάγραμμα της Εικόνας A.8<sup>[28]</sup>, όπου φαίνεται η μείωση της συγκέντρωσης του ορθοπυριτικού οξέος κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού του.



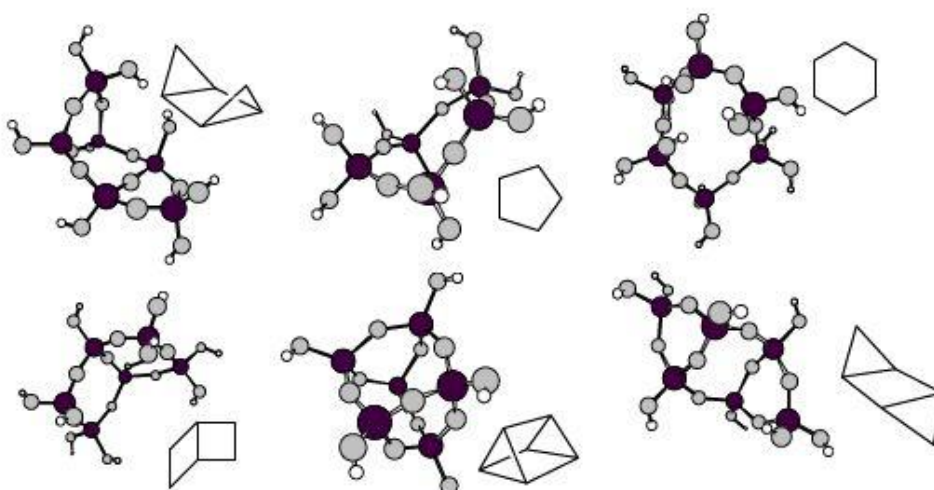
**Εικόνα A.8:** “Ostwald ripening”. Ελήφθη από την παραπομπή [28].

Οι δομές των ολιγομερών και πολυμερών που σχηματίζονται μπορούν να έχουν διάφορες μορφές όπως γραμμική, διακλαδισμένη ή δακτυλίου και οι δεσμοί μεταξύ Si-O-Si αναπτύσσονται με τυχαίο τρόπο<sup>[29]</sup>. Στην Εικόνα A.9, απεικονίζονται μερικά παραδείγματα ολιγομερικών δομών.

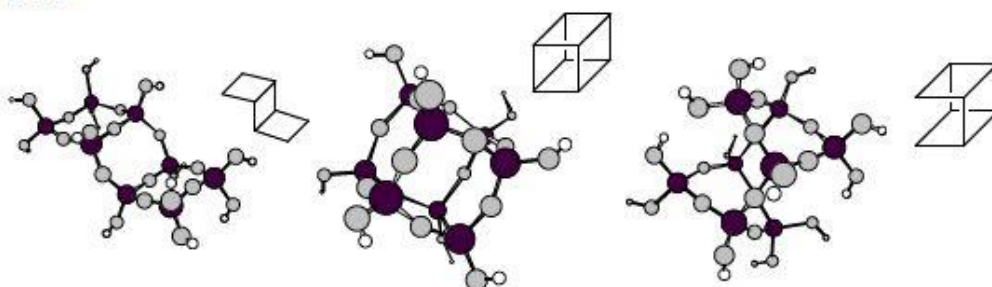
#### Tetramers



#### Pentamers and Hexamers



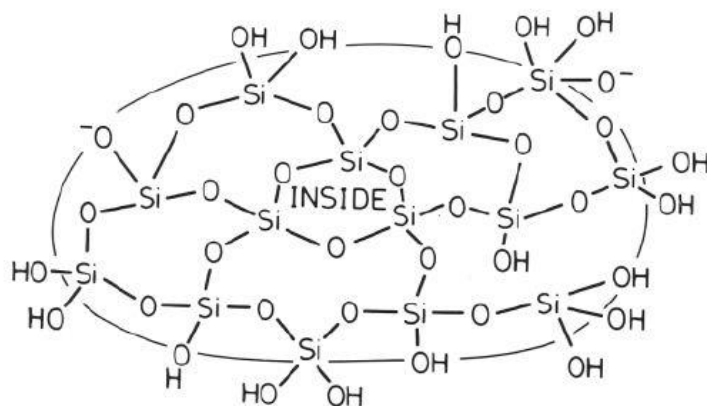
#### Octamers



**Εικόνα A.9:** Δομές πολυμερικών δομών με την μέγιστη δυνατή σταθερότητα – ελάχιστη ενέργεια. Ελήφθη από την παραπομπή [29].

Τελευταίο στάδιο του πολυμερισμού, είναι ο σχηματισμός του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Δομικά, αυτό μπορεί να περιγραφεί ως ένα συμπαγές πολυμερές (συσσωμάτωμα) που διαθέτει τετραεδρικά κέντρα Si, γέφυρες

πυριτίου – οξυγόνου – πυριτίου, και επιφανειακές ομάδες σιλανόλης, Εικόνα A.10.



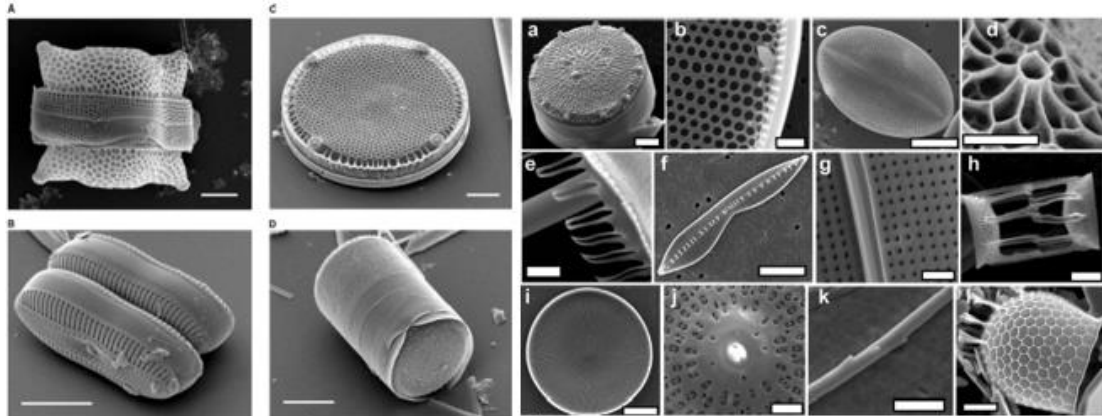
**Εικόνα A.10:** Πολυμερές διοξειδίου του πυριτίου. Ελήφθη από την παραπομπή [29].

### A.3: Το Διοξείδιο του Πυριτίου στον Βιολογικό Κόσμο

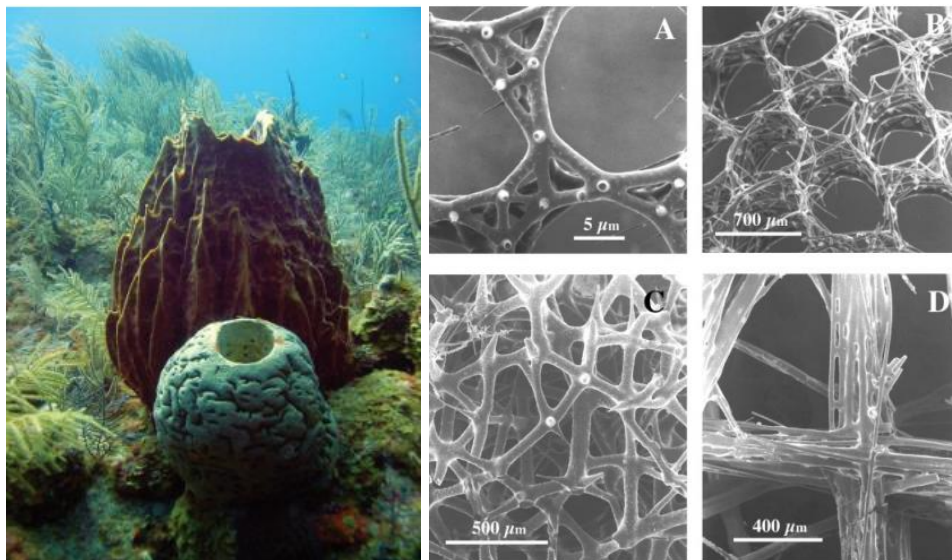
Η ύπαρξη διοξειδίου του πυριτίου στο βιολογικό κόσμο αποτελεί ένα ενδιαφέρον φαινόμενο, όσο αφορά συγκεκριμένους μικροοργανισμούς. Τα διάτομα (diatoms) και οι σπόγγοι (sponges), βλ. Εικόνα A.11-A.12, έχουν την ικανότητα να απορροφούν και να αποθηκεύουν πυριτικό οξύ προς σχηματισμό άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, χρησιμοποιώντας το για την κατασκευή του εξωτερικού κελύφους των κυττάρων τους [17,29,31].

Τα διάτομα είναι ευκαρυωτικοί, μονοκύτταροι οργανισμοί που απαντώνται σε υδατικά συστήματα θαλάσσιου (ωκεανοί) και γλυκού (λίμνες, ποτάμια) νερού σε όλα τα μέρη του κόσμου. Συνολικά, υπάρχουν περισσότερα από 10.000 είδη διατόμων γνωστά μέχρι σήμερα, αλλά εκτιμάται ότι πάνω από 200.000 είδη υπάρχουν παγκοσμίως<sup>[32]</sup>. Έχουν κίτρινο έως καφέ χρώμα που οφείλεται στην ύπαρξη των καροτενοειδών χρωστικών τους. Ταξινομούνται ανάλογα με τις μορφολογίες του κυτταρικού τους τοιχώματος<sup>[33]</sup> καθώς και του μεγέθους που ποικίλλει μεταξύ 2-2000 μm<sup>[34]</sup>. Το εντυπωσιακό αυτό χαρακτηριστικό της ποικιλομορφίας των δομών που επιτυγχάνουν τα διάτομα σε κλίμακες νανομέτρων μέχρι μικρομέτρων, είναι ενδεικτικό του μοριακού

ελέγχου της διαδικασίας σχηματισμού  $\text{SiO}_2$  (biosilicification) στους μικροοργανισμούς αυτούς<sup>[42]</sup>. Τα διάτομα σχηματίζουν αποικίες σε διάφορους σχηματισμούς με τη μορφή αλυσίδας ή σε αστερόμορφους.

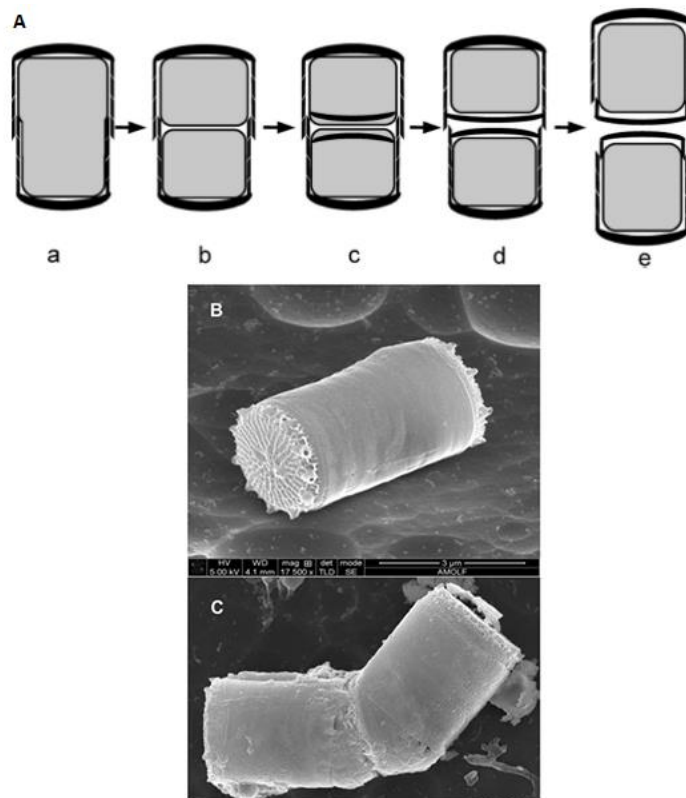


**Εικόνα A.11:** Οπτικές απεικονίσεις SEM. Ποικιλόμορφοι σχηματισμοί διατόμων. Ελήφθη από την παραπομπή [35] και [42].



**Εικόνα A.12:** Σπόγγοι. Αριστερά: *Xestospongia muta* (πίσω), *Agelas* sp. (μπροστά) στη Καραϊβική. Δεξιά: Οπτικές απεικονίσεις SEM διάφορων σπόγγων. Ελήφθη από την παραπομπή [36] και [37], αντίστοιχα.

Η ανάγκη σχηματισμού άμορφου διοξειδίου του πυριτίου για το εξωτερικό κέλυφος επιβάλλεται κατά τον κυτταρικό κύκλο των διατόμων. Στην Εικόνα A.13, παρουσιάζεται σχηματικά η κυτταρική διαίρεση των διατόμων.



**Εικόνα A.13:** (A) Σχηματική αναπαράσταση κυτταρικής διαίρεσης διατόμων. a: μητρικό κύτταρο έτοιμο για διαίρεση, b: εμφάνιση δυο θυγατρικών κυττάρων εντός του μητρικού σκελετού, c: σύνθεση της «βαλβίδας», χαρακτηριστικό του εξωκυτταρικού σκελετού του διατόμου, d&e: διαδικασία διαχωρισμού των θυγατρικών κυττάρων. Ελήφθη από την παραπομπή [42]. (B)&(C) Οπτικές απεικονίσεις SEM του διατόμου *Thalassiosira pseudonana* κατά τη διάρκεια της διαίρεσης. Ελήφθη από την παραπομπή [38].

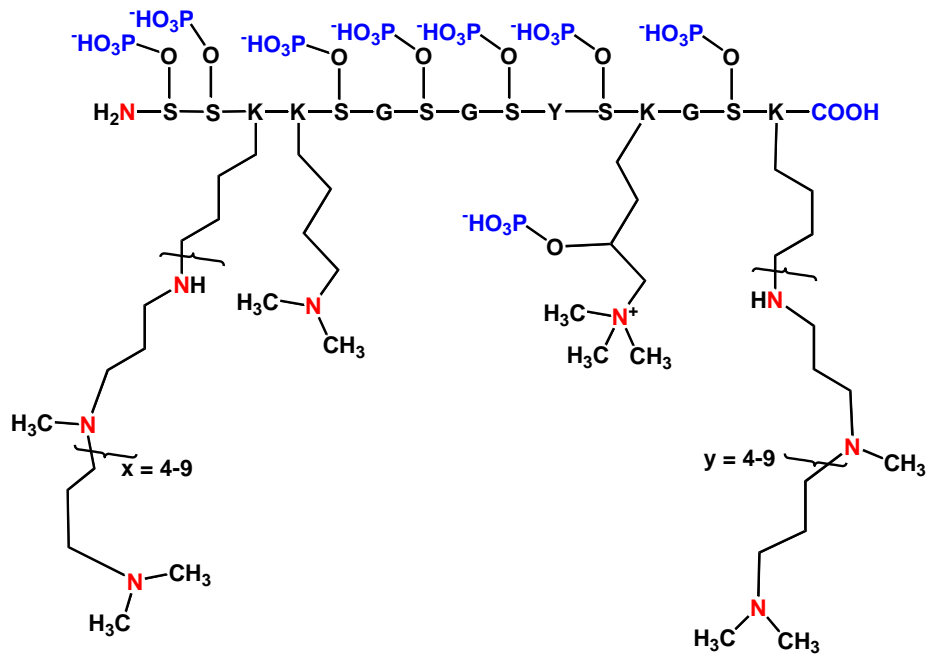
Είναι σημαντική η εξέταση των σταδίων αυτής της διαδικασίας. Τα διάτομα συλλέγουν επιλεκτικά «πυρίτιο» υπό τη μορφή πυριτικού οξέος,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , ακόμη και σε περιβάλλον χαμηλής συγκέντρωσης αυτού, όπως απαντάται στα θαλάσσια ύδατα<sup>[43,44]</sup>. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω των μεταφορέων πυριτίου (Silicon Transport Proteins - SIT's)<sup>[38-39]</sup>. Αυτοί, σε ορισμένα είδη διατόμων, αυξάνονται όταν τα επίπεδα πυριτίου είναι χαμηλά. Όταν τα διάτομα επανεφοδιάζονται με «πυρίτιο», μειώνεται η παραγωγή αυτών των πρωτεϊνών<sup>[40]</sup>. Η διαδικασία μεταφοράς μονομερών πυριτικού οξέος ελέγχεται αυστηρά από τις ανάγκες του κυτταρικού τοιχώματος σε «πυρίτιο»<sup>[41]</sup>. Προσδιορισμός των μοριακών συστατικών που εμπλέκονται στη μεταφορά πυριτικού οξέος στα διάτομα, επιτεύχθηκε με την κλωνοποίηση και χαρακτηρισμό των SIT's, από το διάτομο *Cylindrotheca fusiformis*<sup>[42]</sup>.

Όταν το πυριτικό οξύ εισέλθει στο εσωτερικό του κυττάρου, συγκεντρώνεται σε κυστοειδείς μορφές-θυλάκια (Silicon Transport Vesicles – STV's)<sup>[45]</sup>. Εντυπωσιακό είναι το φαινόμενο κατά το οποίο σε αυτά τα αποθηκευτικά θυλάκια η συγκέντρωση του πυριτικού οξέος μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 100 mM<sup>[46]</sup>, συγκέντρωση κατά πολύ μεγαλύτερη αυτής που εργαστηριακά μπορεί να διατηρηθεί σε ουδέτερο pH (2.5 mM). Προτάθηκε ότι το πυριτικό οξύ συνδέεται με κάποιο είδος οργανικού υλικού, σχηματίζοντας έτσι μια «δεξαμενή αποθήκευσης» πυριτικού οξέος (silicon pool) μέσα στο κύτταρο για να βοηθήσει την σταθεροποίηση<sup>[47]</sup>. Η silicon pool – εάν υπάρχει - πιστεύεται ότι συσσωρεύει «πυρίτιο» για το σχηματισμό της νέας «βαλβίδας»<sup>[48]</sup>.

Τελικά, το πυριτικό οξύ μεταφέρεται από τα STV's στα κυστίδια εναπόθεσης πυριτίου (Silicon Deposition Vesicles – SDV's)<sup>[42]</sup>. Στα SDV's, τα οποία περικλείονται από μια λιπιδική μεμβράνη (silicalemma), ξεκινάει η διαδικασία πολυμερισμού και δημιουργίας του πυριτικού τοιχώματος του κελύφους κάτω από ελαφρά όξινες συνθήκες (pH ~ 5)<sup>[49]</sup> που ευνοεί τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος. Η προέλευση των SDV's είναι άγνωστη, θα μπορούσε να προέρχεται από το σύστημα Golgi, είτε το ενδοπλασματικό δίκτυο ή μια άλλη εξειδικευμένη οντότητα<sup>[50]</sup>. Τα διάτομα τερματίζουν την εναπόθεση διοξειδίου του πυριτίου όταν οι νέες «βαλβίδες» έχουν σχηματιστεί<sup>[51]</sup>. Παρόλα αυτά, οι διαδικασίες οι οποίες βασίζονται η ενδοκυτταρική μεταφορά μετά την πρόσληψη πυριτίου παραμένουν ελάχιστα κατανοητές<sup>[52]</sup>.

Βασικό χαρακτηριστικό της πολυσυμπύκνωσης του πυριτικού οξέος προς σχηματισμό άμορφου διοξειδίου του πυριτίου είναι η καταλυτική δράση διάφορων βιοπολυμερών όπως οι σιλαφίνες (silaffins), βλ. Εικόνα Α.14<sup>[53]</sup>. Οι φωσφορυλιωμένες αυτές πρωτεΐνες, είναι πολυκατιονικά πολυπεπτίδια, πλούσια σε αμινοξέα λυσίνης που εμφανίζουν μετα-μεταφραστικές τροποποιήσεις αποτελούμενες από 6 έως 11 επαναλήψεις μιας μονάδας N-μεθυλ-προπυλαμίνης. Επιπλέον, περιέχουν οκτώ φωσφορικές ομάδες που προκύπτουν από την μετα-μεταφραστική φωσφορυλίωση αμινοξέων σερίνης. Οι τροποποιημένες λυσίνες εισάγουν μεγάλο αριθμό θετικών φορτίων και υδρόφοβων ομάδων, ενώ η φωσφορυλίωση εισάγει αρνητικά φορτία<sup>[54]</sup>. Στις

τροποποιήσεις αυτές οφείλεται η ικανότητα των πεπτιδίων αυτών να κατακρημνίζουν νανοσωματίδια  $\text{SiO}_2$ .



**Εικόνα A.14:** Σχηματική δομή σιλαφινών. Ελήφθη από την παραπομπή [53].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β:

### Πειραματικό Μέρος

#### Β.1: Όργανα και αντιδραστήρια

- ✚ Φασματοφωτόμετρο DR/890 της εταιρίας HACH (βλ. Εικόνα Β.1), με το οποίο έγιναν οι μετρήσεις των διαλυτών πυριτικών (πρόγραμμα 89, μολυβδαινοπυριτικά – High Range (0 – 75.0 mg/L)).



**Εικόνα Β.1:** Φασματοφωτόμετρο DR/890.

- ✚ Οπτικό φασματοφωτόμετρο Thermo – Electron Nicolet 6700 FT-IR με ανιχνευτή DTGS KBr, του εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.
- ✚ Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope) model JSM 6390LV, JEOL και sputter coater SCD050, BAL-TEC, του εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας «Βασίλης Γαλανόπουλος» του τμήματος Βιολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης.
- ✚ Συσκευή μέτρησης pH (WTW pH 315i Handheld Meter).
- ✚ Ηλεκτρονικός ζυγός ακρίβειας 3 δεκαδικών ψηφίων (KERN EW).
- ✚ Αυτόματες πιπέτες Gilson 100-1000μL.
- ✚ Φίλτρα πόρων 0,45 μm (Acrodisc® Syringe Filters).
- ✚ Μembrάνη κυτταρίνης (διάμετρος 47mm, μέγεθος πόρων 0,8μm) Whatman GmbH.
- ✚ Απιονιστής νερού.



- ✚ Υδροβολέας
- ✚ Γυάλινες κυψελίδες (HACH DR/890).
- ✚ Πλαστική μεμβράνη Parafilm.
- ✚ Διαφανείς πλαστικά ποτήρια.

Στον Πίνακα Β.1 παρουσιάζονται τα αντιδραστήρια που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

**Πίνακας Β.1:** Αντιδραστήρια

<b>Αντιδραστήριο</b>	<b>Προμηθευτής</b>
Sodium silicate pentahydrate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	SIGMA - ALDRICH
Ammonium molybdate ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	Alfa Aesar
Oxalic acid ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	Alfa Aesar
Hydrochloric Acid (37% w/w HCl)	Panreac Applichem
Sodium Hydroxide (NaOH)	SIGMA - ALDRICH
Polyvinylpyrrolidone Mw 8.000 ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ ) <sub>n</sub> , όπου n=72	Alfa Aesar
Polyvinylpyrrolidone Mw 10.000 ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ ) <sub>n</sub> , όπου n=90	Alfa Aesar
Polyvinylpyrrolidone Mw 29.000 ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ ) <sub>n</sub> , όπου n=261	Alfa Aesar
Polyvinylpyrrolidone Mw 40.000 ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ ) <sub>n</sub> , όπου n=360	Alfa Aesar
Polyvinylpyrrolidone Mw 58.000 ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ ) <sub>n</sub> , όπου n=522	Alfa Aesar
Polyvinylpyrrolidone Mw 360.000 ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ ) <sub>n</sub> , όπου n=3,243	Alfa Aesar
Polyvinylpyrrolidone Mw 1.300.000 ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ ) <sub>n</sub> , όπου n=11,712	Alfa Aesar
Polyvinyl alcohol (low Mw) ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) <sub>n</sub>	Alfa Aesar
Average Mw: 11,000-31,000	
Polyvinyl alcohol (medium Mw) ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) <sub>n</sub>	Alfa Aesar
Average Mw: 57,000-66,000	
Polyvinyl alcohol (high Mw) ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) <sub>n</sub>	Alfa Aesar
Average Mw: 88,000-97,000	
Linear Polyethylenimine Mw 22,000Da	Polymer Chemistry Innovations

## B.2: Παρασκευή διαλυμάτων

- *Παρασκευή διαλύματος stock πυριτικών 500 ppm "SiO<sub>2</sub>"*

Σε πλαστικό δοχείο των 2.5 λίτρων (τα γυάλινα δοχεία αποφεύγονται για να αποφευχθεί η μόλυνση από πυριτικά ιόντα από το γυαλί) διαλύονται 4.08gr πυριτικού άλατος νατρίου (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) σε 1 λίτρο απιονισμένου νερού. Ακολουθεί ανάδευση για 15 περίπου λεπτά μέχρι την μερική ομογενοποίησή του. Στη συνέχεια, προστίθεται ακόμη 1 λίτρο απιονισμένου νερού και το διάλυμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση για τις επόμενες 24 ώρες για να επιτευχθεί η πλήρης ομογενοποίησή του.

- *Παρασκευή διαλυμάτων stocks παρεμποδιστών πολυμερισμού*

Τα πολυμερή πολυβινυλική πυρρολιδόνη (PVP) είναι ευδιάλυτα στο νερό σε όλα τα μοριακά βάρη. Αντιθέτως, για τη διάλυσή της πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) και της γραμμικής πολυαιθυλενιμίνης (LPEI) χρειάστηκε ήπια θέρμανση, με ταυτόχρονη ανάδευση του διαλύματος. Για την παρασκευή stock 10.000 ppm διαλύονται 0.01 gr ανά ml.

- *Παρασκευή διαλυμάτων stocks για το φασματοφωτομετρικό τεστ*

Για το αναλυτικό τεστ προσδιορισμού της συγκέντρωσης του διαλυτού SiO<sub>2</sub> με τη μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών παρασκευάστηκαν τα εξής διαλύματα:

- Διάλυμα Μολυβδαινικού αμμωνίου - (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O

Σε 80 ml απιονισμένου νερού διαλύονται πρώτα 25 ταμπλέτες καυστικού νατρίου (NaOH) και στη συνέχεια 10gr μολυβδαινικού αμμωνίου. Έπειτα το pH του διαλύματος ρυθμίζεται περίπου 7.7~7.8, για να αποφευχθεί η καταβύθιση κρυστάλλων σε χαμηλότερα pH. Έπειτα το διάλυμα αραιώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 100 ml.

➤ Διάλυμα Υδροχλωρίου - HCl (1:1)

Αναμιγνύονται ίσες ποσότητες απιονισμένου νερού και υδροχλωρίου (37% w/w HCl).

➤ Διάλυμα Οξαλικού Οξέος -  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

Σε 80 ml απιονισμένου νερού διαλύονται 8.75 gr οξαλικού οξέος μέχρι την πλήρη διάλυσή του. Έπειτα το διάλυμα αραιώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 100 ml.

• *Παρασκευή διαλυμάτων αναφοράς (control)*

Σε διάφανο ποτήρι πολυαιθυλενίου τοποθετούνται 100 ml από το stock 500 ppm  $SiO_2$ . Το pH του διαλύματος αρχικά βρέθηκε περίπου 11,8 και προσαρμόζεται σε  $7,00 \pm 0,1$  με προσθήκη HCl και NaOH. Η αλλαγή στον όγκο που προκύπτει είναι μικρή και δεν επηρεάζει τους υπολογισμούς. Έπειτα το ποτήρι καλύφθηκε με πλαστική μεμβράνη. Τα διαλύματα control, ελέγχονται για «διαλυτό» διοξείδιο του πυριτίου, τόσο στα 8-ωρα όσο και στα 3-ήμερα πειράματα μετά την προσαρμογή του pH.

• *Παρασκευή διαλυμάτων πυριτικών – παρεμποδιστών*

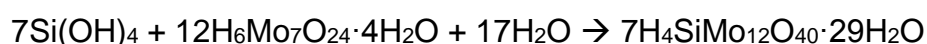
Σε διάφανα ποτήρια πολυαιθυλενίου τοποθετούνται από 100 ml από το stock 500 ppm  $SiO_2$ . Σε κάθε ποτήρι, διαφορετικοί όγκοι παρεμποδιστή (από τα παρασκευασμένα διαλύματα stock 10.000 ppm) προστίθεται για να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση παρεμποδιστή. Μετά από αυτό, ακολουθείτε η ίδια διαδικασία με το πρωτόκολλο παρασκευής διαλυμάτων αναφοράς.

### B.3: Πειραματική πορεία μέτρησης του διαλυτού SiO<sub>2</sub>

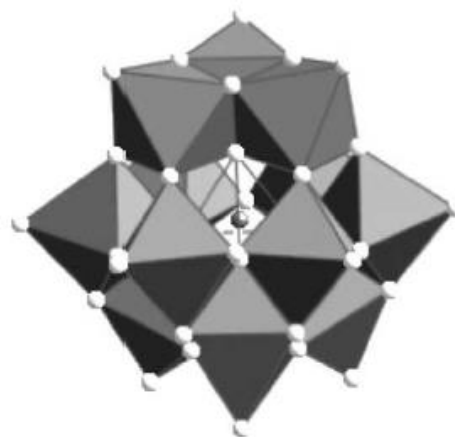
*Αρχή λειτουργίας της μεθόδου των μολυβδαινοπυριτικών<sup>[55-57]</sup>*

Η μέτρηση του πυριτικού οξέος (molybdate-reactive silica) επιτυγχάνεται με χρήση του φασματοφωτόμετρου HACH DR/890 το οποίο είναι κατάλληλο για την ανίχνευση μονομερών και διμερών πυριτικών ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα και η ανιχνεύσιμη περιοχή συγκέντρωσης είναι 0-75 mg/L. Η λειτουργία του στηρίζεται στην μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών, η οποία αναλύεται στη συνέχεια, και έχει σχετικό πειραματικό σφάλμα ± 5%.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου έγκειται στη μέτρηση της έντασης του κίτρινου χρώματος, η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διαλυτών πυριτικών που υπάρχουν στο δείγμα του πειράματος. Η απορρόφηση του δείγματος μετράται στα 452 nm ως "ppm διαλυτού SiO<sub>2</sub>". Όταν στο δείγμα προστεθεί μολυβδαινικό αμμώνιο λαμβάνει χώρα η αντίδραση των ανιόντων MoO<sub>4</sub><sup>4-</sup> με το πυριτικό οξύ, για την πραγματοποίηση της οποίας απαιτείται όξινο περιβάλλον και γι' αυτό είναι αναγκαία η προσθήκη υδροχλωρικού οξέος στο δείγμα. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Κατά την αντίδραση αυτή, σχηματίζεται το σύμπλοκο μολυβδαινίου-πυριτίου (Εικόνα B.2) και σε αυτό οφείλεται η παρατηρούμενη εκπομπή κίτρινου χρώματος στο υπό εξέταση δείγμα. Το σύμπλοκο μολυβδαινίου-πυριτίου έχει δομή κλωβού (cage-like) όπου το άτομο του πυριτίου βρίσκεται στο κέντρο μιας τετραεδρικής διάταξης από άτομα οξυγόνου τα οποία ανήκουν στα 4 από τα 12 οκταεδρικά MoO<sub>6</sub> που απαρτίζουν τη συνολική δομή του συμπλόκου.



**Εικόνα Β.2:** Δομή του κίτρινου μολυβδαινοπυριτικού συμπλόκου. Το άτομο του πυριτίου συμβολίζεται με γκρί σφαίρα ενώ τα άτομα οξυγόνου με λευκή σφαίρα. Ελήφθη από την παραπομπή [56].

Αφού έχει ολοκληρωθεί η παραπάνω αντίδραση, ακολουθεί η προσθήκη οξαλικού οξέος για την διάσπαση των μολυβδαινοφωσφορικών συμπλόκων που δημιουργούνται παρουσία φωσφορικών και συνεισφέρουν στο κίτρινο χρώμα, αφήνοντας άθικτο το μολυβδαινοπυριτικό σύμπλοκο, εξαλείφοντας έτσι κάθε παρεμβολή στην πραγματική συγκέντρωση των πυριτικών ιόντων.

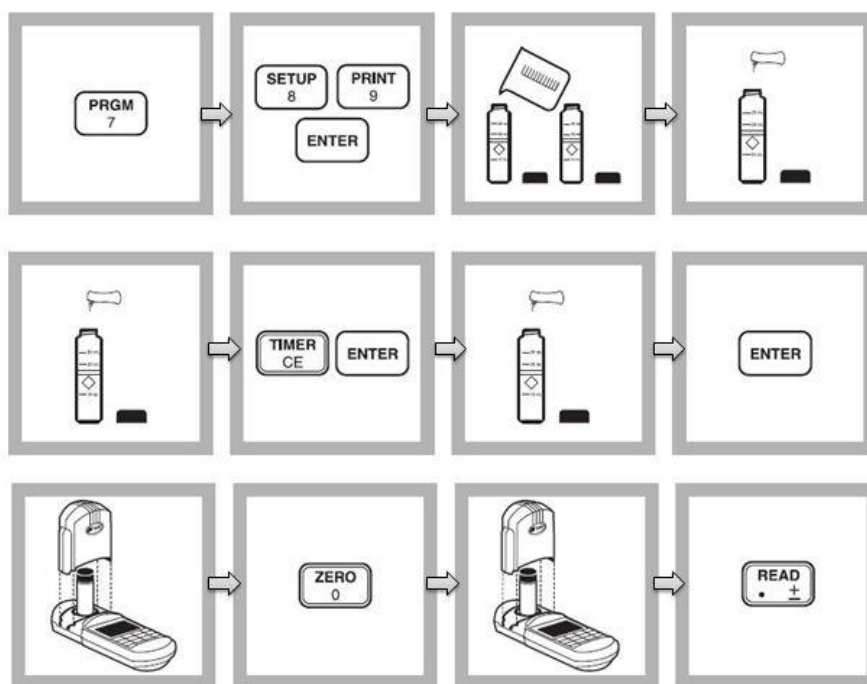
Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα ιόντα  $\text{MoO}_4^{4-}$  αντιδρούν μόνο με τα «διαλυτά» πυριτικά είδη (δηλαδή μονομερή και διμερή του πυριτικού οξέος), παράγοντας το «κίτρινο» σύμπλοκο, ενώ είναι εντελώς «ανενεργά» έναντι του ήδη πολυμερισμένου κολλοειδούς  $\text{SiO}_2$  και επομένως δεν επηρεάζεται η ένταση του κίτρινου χρώματος.

Σύμφωνα με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών, από κάθε διάλυμα ελέγχου (control) και από κάθε διάλυμα πυριτικού – παρεμποδιστή, λαμβάνεται με σύριγγα, ποσότητα περίπου 4 ml και φιλτράρεται μέσω φίλτρου 0.45μm. Με αυτόματη πιπέτα ακριβείας Gilson, τοποθετούνται 2 ml της ποσότητας αυτής σε ειδική γυάλινη κυψελίδα οπτικής διαδρομής 1 cm όπου αραιώνεται μέχρι τα 25 ml με απιονισμένο νερό. Ακολουθεί προσθήκη 1 ml διαλύματος μολυβδαινικού αμμωνίου και 0.5 ml υδροχλωρίου HCl (1:1), το διάλυμα αναμειγνύεται καλά και αφήνεται σε ηρεμία. Εφόσον στο φασματοφωτόμετρο είναι επιλεγμένο το πρόγραμμα 89, πληκρολογούνται τα πλήκτρα με τις ενδείξεις “time” και “enter”, διαδικασία η οποία ξεκινάει αντίστροφη μέτρηση 10 λεπτών, χρόνος που απαιτείται για την

ολοκλήρωση της αντίδρασης συμπλοκοποίησης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>[58]</sup>, διαπιστώθηκε ότι το μονομερές του πυριτικού οξέος αντιδρά πλήρως με το μολυβδαινικό αμμώνιο σε 75 δευτερόλεπτα στους 20° C, το διμερές σε 10 λεπτά ενώ περαιτέρω πολυμερισμένες μορφές απαιτούν περισσότερο χρόνο. Με το πέρας του χρόνου αυτού, 1 ml οξαλικού οξέος προστίθεται στη κυβελίδα και το διάλυμα αναμιγνύεται και πάλι. Πληκρολογείτε η ένδειξη “enter” και μετράται αντίστροφος χρόνος 2 λεπτών. Μετά το τέλος της δεύτερης χρονικής περιόδου, το φασματοφωτόμετρο ρυθμίζεται σε «μηδενική απορρόφηση», πλήκτρο με ένδειξη “zero”, χρησιμοποιώντας ως τυφλό διάλυμα απιονισμένο νερό (blank). Τέλος, μετράται η απορρόφηση του κάθε δείγματος, πλήκτρο με ένδειξη “read”, στα 452 nm. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος, γίνεται με την εξής εξίσωση:

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

Η διαδικασία παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα Β.3.

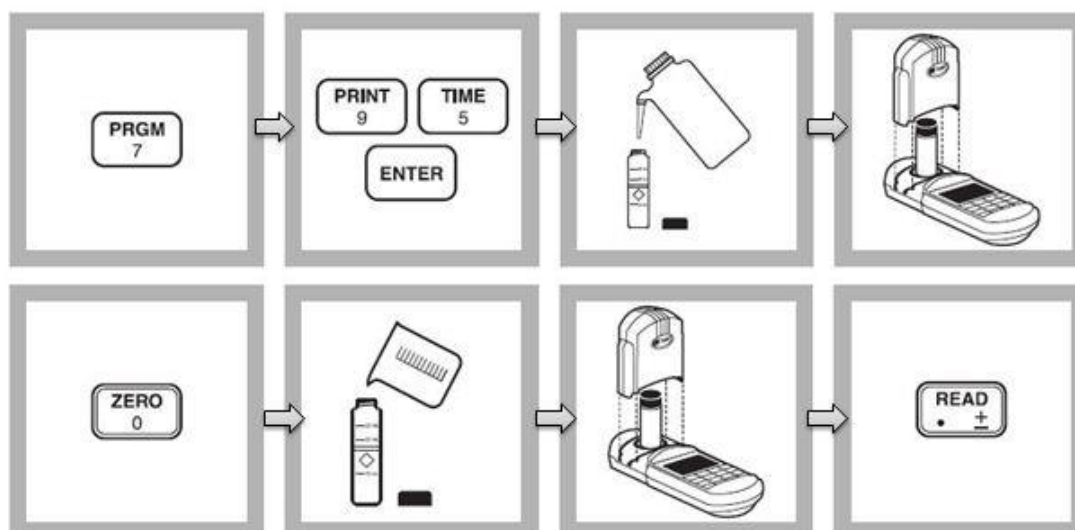


**Εικόνα Β.3:** Σχηματική παράσταση οδηγιών χρήσης του προγράμματος 89 για τη μέτρηση απορρόφησης του πυριτικού οξέος στα 452 nm με τη μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών. Ελήφθη από το εγχειρίδιο χρήσης του HACH DR/890.

#### B.4: Πειραματική πορεία μέτρησης της θολερότητας των διαλυμάτων

Η θολερότητα των διαλυμάτων μετρήθηκε κατά τη διάρκεια βραχυπρόθεσμων πειραμάτων (8-ωρα), δηλαδή κάθε μια ώρα από τη χρονική στιγμή παρασκευής και ρύθμισης του pH των διαλυμάτων και συνολικά για 8 ώρες. Για τη μέτρηση αυτή, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο HACH DR/890 στο πρόγραμμα 95. Η πειραματική διαδικασία, συνοψίζεται στα ακόλουθα βήματα:

- Μία από τις ειδικές γυάλινες κυψελίδες συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό ως τη γραμμή των 10 mL. Αυτή αποτέλεσε το τυφλό διάλυμα (blank), με το οποίο έγινε ο μηδενισμός του οργάνου (πατώντας το πλήκτρο “zero”).
- Ποσότητα 10 mL από τα εξεταζόμενα διαλύματα προστέθηκε σε γυάλινες κυψελίδες και σκουπίστηκαν επιμελώς οι εξωτερικές τους επιφάνειες.
- Οι κυψελίδες τοποθετήθηκαν με τη σειρά στην κατάλληλη υποδοχή του φασματοφωτομέτρου και πατώντας το κουμπί με την ένδειξη “read”, λήφθηκαν οι τιμές θολερότητας εκφρασμένες σε μονάδες μέτρησης FAU.



**Εικόνα B.4:** Σχηματική παράσταση οδηγιών χρήσης του προγράμματος 95 για τη μέτρηση θολερότητας των διαλυμάτων. Ελήφθη από το εγχειρίδιο χρήσης του HACH DR/890.

### **B.5: Πειραματική πορεία λήψης ιζημάτων για φασματοσκοπία FT-IR**

Τα ιζήματα των διαλυμάτων που προκύπτουν από τα πειράματα λαμβάνονται με διήθηση υπό κενό, έκπλυση αυτών με απιονισμένο νερό και ξήρανσή τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 ημέρες. Τέλος, λαμβάνονται τα φάσματα από το φασματοφωτόμετρο FT-IR.

### **B.6: Πειραματική πορεία λήψης ιζημάτων για SEM (Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης) και EDS (Στοιχειακή Ανάλυση)**

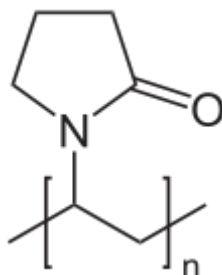
Για τη λήψη εικόνων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακής Ανάλυσης ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία: επαναδιαλυτοποίηση των ιζημάτων σε 100 ml απιονισμένου νερού και ρήψη μιας σταγόνας των νέων διαλυμάτων σε καλυπτρίδες (μικρές τετράγωνες πλάκες που χρησιμοποιούνται για την τοποθέτηση των δειγμάτων στο SEM). Για τη Στοιχειακή Ανάλυση χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα χαλκού (και όχι γυαλιού) για την τοποθέτηση των δειγμάτων, έτσι ώστε να αποφευχθούν παρεμβολές στην ποσοτικοποίηση του πυριτίου. Είναι απαραίτητη η λήψη πολύ μικρής ποσότητας διαλύματος για λόγους ευκρίνειας κατά την οπτική απεικόνιση του δείγματος. Οι καλυπτρίδες, με το φερόμενο δείγμα, αφέθηκαν προς ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για τουλάχιστον 1 ημέρα. Τέλος, πραγματοποιείται ρήψη χρυσού στα δείγματα με την βοήθεια του sputter coater SCD050, προκειμένου να καταστούν αγώγιμα και να είναι δυνατή η εξέτασή τους στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Γ:

### Πολυβινυλική πυρρολιδόνη

Η πολυβινυλική πυρρολιδόνη (PVP) είναι ένα ουδέτερο πολυμερές. Πολυμερή PVP διαφόρων μοριακών βαρών είναι εμπορικά διαθέσιμα. Είναι στερεά με λευκό έως ανοιχτό κίτρινο χρώμα και μπορούν να αποθηκευτούν σε θερμοκρασία δωματίου, αφού ληφθούν κατάλληλες προφυλάξεις για την αποφυγή πρόσληψης υγρασίας. Η υψηλή διαλυτότητα των πολυμερών PVP σε υδατικά συστήματα και οργανικούς διαλύτες σε συνδυασμό με το μη τοξικό χαρακτήρα τους, η συγγένειά τους τόσο με υδρόφοβες όσο και με υδρόφιλες ουσίες, είναι μερικές από τις ελκυστικές ιδιότητες που δίνουν στα πολυμερή PVP μεγάλη ευελιξία σε πολλαπλές εφαρμογές. Ο μοριακός τους τύπος είναι  $(C_6H_9NO)_n$  και ο συντακτικός απεικονίζεται στην Εικόνα Γ.1.



**Εικόνα Γ.1:** Σχηματική δομή PVP.

Το PVP, είναι ένα από τα πολυάριθμα προϊόντα της χημείας του ακετυλενίου<sup>[59]</sup>, το οποίο συντέθηκε για πρώτη φορά από τον Walter Reppe, το 1939. Από την αντίδραση ακετυλενίου με φορλαλδεΰδη, ακολουθούμενη από υδρογόνωση, οξειδωτική κυκλοποίηση, αντίδραση με αμμωνία και αποβολή νερού, παράγεται η πυρρολιδόνη. Τέλος εισάγεται η βινυλική ομάδα για το σχηματισμό της βινυλικής πυρρολιδόνης (N-vinylpyrrolidone). Ο πολυμερισμός αυτής, δίνει το πολυμερικό υλικό.

Το PVP χρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο του πλάσματος αίματος κατά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο, σώζοντας τις ζωές χιλιάδων ανθρώπων γιατί, όταν συνδυάζεται με νερό, προσωμοιάζει το πλάσμα του αίματος.

Αργότερα βρήκε χρήση σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών στην ιατρική, τη φαρμακευτική, τα καλλυντικά και τη βιομηχανική παραγωγή.

Οι βιομηχανικές χρήσεις πολυμερών PVP περιλαμβάνουν ποικιλία εφαρμογών. Για παράδειγμα, πολυμερή PVP χρησιμοποιούνται σε κόλλες για τη βελτίωση της αντοχής και της ανθεκτικότητας. Επίσης χρησιμοποιούνται ευρέως σε μελάνια, σε απεικονίσεις, στη λιθογραφία, σε απορροπτικά και σαπούνια, στην κλωστοϋφαντουργία, στην κεραμική, στη μεταλλουργική βιομηχανία και ως πρόσθετο πολυμερισμού. Έχουν επίσης ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία φαρμάκων, συνήθως ως έκδοχα. Για παράδειγμα, όταν το PVP προστίθεται σε ιώδιο, σχηματίζεται το σύμπλοκο “povidone-iodine”, το οποίο είναι γνωστό με το εμπορικό όνομα «Betadine».

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο Α, με βάση προηγούμενη μελέτη στο εργαστήριο<sup>[6]</sup>, η πολυβινυλική πυρρολιδόνη όχι μόνο δεν επιταχύνει την πολυσυμπύκνωση του πυριτικού οξέος, αλλά αντίθετα ασκεί παρεμποδιστική δράση σταθεροποιώντας το πυριτικό οξύ, ειδικά σε ουδέτερα pH (~ 7.0). Στη παρούσα εργασία, μελετάται μια οικογένεια πολυμερών PVP επτά διαφορετικών μοριακών βαρών ευρείας κλίμακας, και συγκεκριμένα, 8.000 Da, 10.000 Da, 29.000 Da, 40.000 Da, 58.000 Da, 360.000 Da και 1.300.000 Da, έτσι ώστε να διερευνηθεί ο τρόπος με τον οποίο το μοριακό βάρος και η συγκέντρωση επηρεάζουν την παρεμποδιστική ικανότητά τους. Πραγματοποιήθηκε σειρά από μακροπρόθεσμα πειράματα (long-term) διάρκειας τριών ημερών, με δειγματοληψία κάθε 24 ώρες για 3 ημέρες κατά την εξέλιξη πολυμερισμού του πυριτικού οξέος και βραχυπρόθεσμα πειράματα (short-term) διάρκειας οκτώ ωρών, με δειγματοληψία κάθε 1 ώρα για 8 ώρες, σε συγκέντρωση πυριτικών 500 ppm. Το pH που επιλέχθηκε ήταν το 7 γιατί αποτελεί το δυσμενέστερο (“worst-case”) σενάριο για τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος και επιπλέον βρίσκεται στην κλίμακα του pH των περισσότερων φυσικών υδάτων.

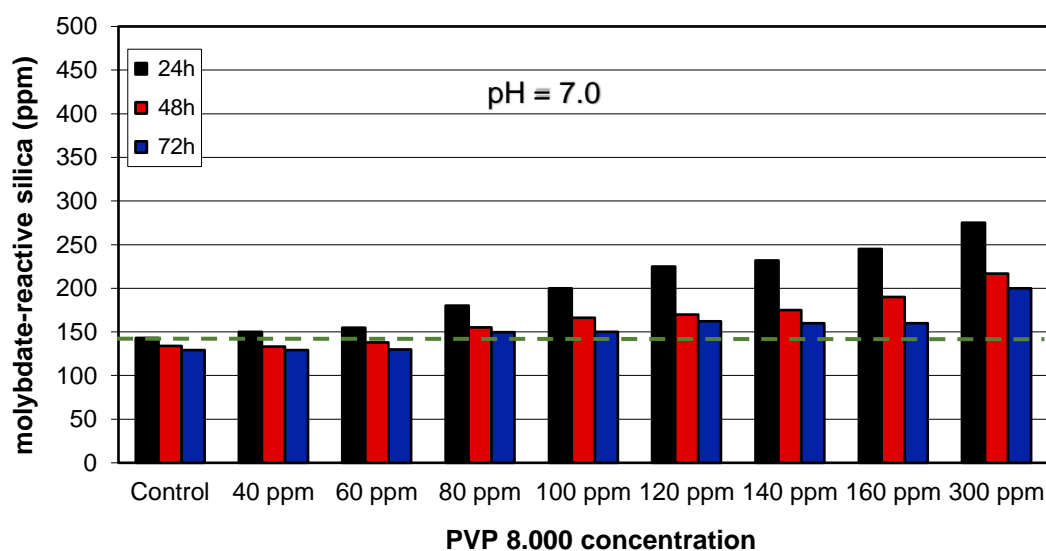
## Γ.1: Μελέτη διαλυτότητας του πυριτικού οξέος σε υδατικά διαλύματα παρουσία ουδέτερων πολυμερών PVP

### Γ.1.1: Αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος σε 3-ήμερα πειράματα

Ο πρώτος παρεμποδιστής που αξιολογήθηκε ήταν το PVP 8.000 που απαρτίζεται από 72 μονάδες βινυλικής πυρρολιδόνης. Τόσο στο διάλυμα αναφοράς (control) όσο και στα διαλύματα των 500 ppm SiO<sub>2</sub> παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων PVP 8.000, η ποσότητα του διαλυτού πυριτικού οξέος μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Γενικώς, όσο αυξάνεται η δόση του PVP 8.000 από 40 ppm έως τα 300 ppm, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού πυριτικού οξέος κατά την 24<sup>η</sup> ώρα. Σε μικρές συγκεντρώσεις όμως, από 40 ppm έως τα 80 ppm, τα επίπεδα του πυριτικού οξέος μετά την προσθήκη της εκάστοτε δόσης, δεν απέχουν κατά πολύ από τα επίπεδα του control. Έτσι, σε αυτές τις δόσεις η παρεμποδιστική του ικανότητα δεν είναι ικανοποιητική. Αντιθέτως, με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς, από 100 ppm έως 300 ppm, σημειώνεται σαφώς καλύτερη επίδραση στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος. Η βέλτιστη δόση είναι τα 300 ppm καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Σε αυτή τη συγκέντρωση το PVP 8.000 μπορεί να σταθεροποιήσει 275 ppm τις πρώτες 24 ώρες του πολυμερισμού με ποσοστό σταθεροποίησης 55%, έναντι του 28% του διαλύματος αναφοράς.

**Πίνακας Γ.1:** Δοσοεξαρτώμενη σταθεροποίηση πυριτικού οξέος (εκφρασμένο σε ppm SiO<sub>2</sub>) παρουσία PVP 8.000 σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων. Αρχική συγκέντρωση πυριτικού οξέος = 500 ppm.

<b>PVP 8.000</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	143	134	129
40 ppm	150	133	129
60 ppm	155	138	130
80 ppm	180	155	150
100 ppm	200	166	150
120 ppm	225	170	162
140 ppm	232	175	160
160 ppm	245	190	160
300 ppm	275	217	200

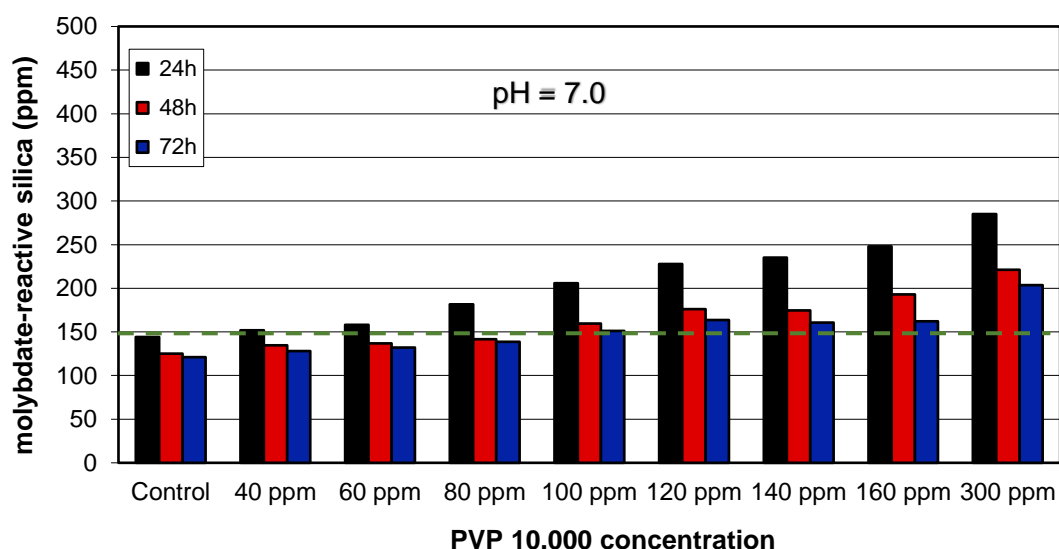


**Εικόνα Γ.2:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP 8.000 σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Το δεύτερο πολυμερές της σειράς PVP που μελετήθηκε έχει μοριακό βάρος 10.000 και φέρει 90 μονάδες βινυλικής πυρρολιδόνης. Οι μετρήσεις του πίνακα Γ.2 δείχνουν τη σταδιακή αύξηση του διαλυτού πυριτικού οξέος ανά δόση του πολυμερούς PVP 10.000 μέχρι και τα 300 ppm. Η βέλτιστη δόση φαίνεται να είναι και πάλι αυτή των 300 ppm με ποσοστό σταθεροποίησης 57% μετά από 24 ώρες, έναντι του 29% του control.

**Πίνακας Γ.2:** Δοσοεξαρτώμενη σταθεροποίηση πυριτικού οξέος (εκφρασμένο σε ppm SiO<sub>2</sub>) παρουσία PVP 10.000 σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων. Αρχική συγκέντρωση πυριτικού οξέος = 500 ppm.

<u>PVP 10.000</u>	<u>24h</u>	<u>48h</u>	<u>72h</u>
Control	144	125	121
40 ppm	152	135	128
60 ppm	158	137	132
80 ppm	182	142	139
100 ppm	206	160	151
120 ppm	228	176	164
140 ppm	235	175	161
160 ppm	248	193	162
300 ppm	285	221	204

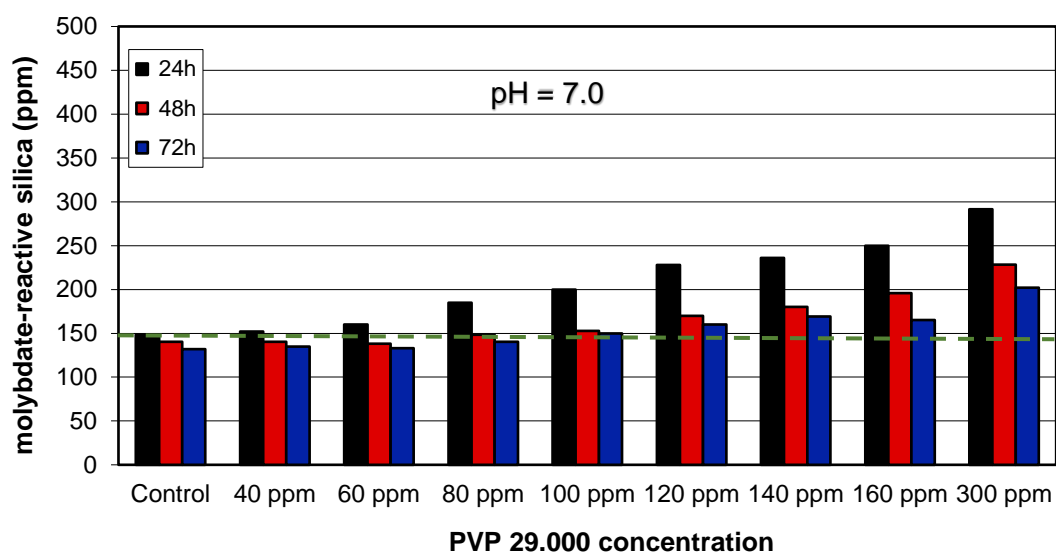


**Εικόνα Γ.3:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP 10.000 σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Ακολούθησε η μελέτη του PVP 29.000 με 261 μονάδες βινυλικής πυρρολιδόνης. Παρατηρείται ποσοστό σταθεροποίησης 58% για συγκέντρωση πολυμερούς 300 ppm έναντι του 30% του control, κατά τη διάρκεια των πρώτων 24 ωρών , η οποία φθίνει μέχρι και την 72<sup>η</sup> ώρα της διαδικασίας του πολυμερισμού.

**Πίνακας Γ.3:** Δοσοεξαρτώμενη σταθεροποίηση πυριτικού οξέος (εκφρασμένο σε ppm SiO<sub>2</sub>) παρουσία PVP 29.000 σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων. Αρχική συγκέντρωση πυριτικού οξέος = 500 ppm.

<b>PVP 29.000</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	149	140	132
40 ppm	152	140	135
60 ppm	160	138	133
80 ppm	185	149	140
100 ppm	200	153	150
120 ppm	228	170	160
140 ppm	236	180	169
160 ppm	250	196	165
300 ppm	292	228	202

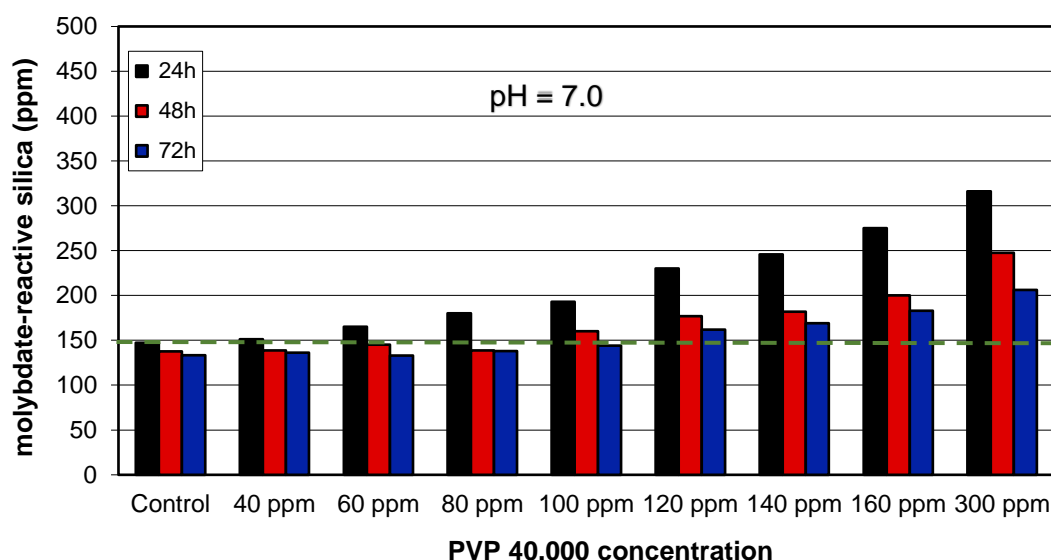


**Εικόνα Γ.4:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP 29.000 σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Η παρεμποδιστική ικανότητα του PVP 40.000 που αποτελείται από 360 μονάδες βινυλικής πυρρολιδόνης, εμφανίζει σημαντικότερη βελτίωση με αύξηση της δόσης από 140 σε 160 ppm από τα προηγούμενα PVP, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο ραβδόγραμμα της Εικόνας Γ.5. Στην 24<sup>η</sup> ώρα, η σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος που επιτυγχάνεται είναι 63% για συγκέντρωση 300 ppm, μεγαλύτερη από το διπλάσιο του control (29%).

**Πίνακας Γ.4:** Δοσοεξαρτώμενη σταθεροποίηση πυριτικού οξέος (εκφρασμένο σε ppm SiO<sub>2</sub>) παρουσία PVP 40.000 σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων. Αρχική συγκέντρωση πυριτικού οξέος = 500 ppm.

<b>PVP 40.000</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	147	138	133
40 ppm	151	139	136
60 ppm	165	145	133
80 ppm	180	139	138
100 ppm	193	160	144
120 ppm	230	177	162
140 ppm	246	182	169
160 ppm	275	200	183
300 ppm	316	248	206

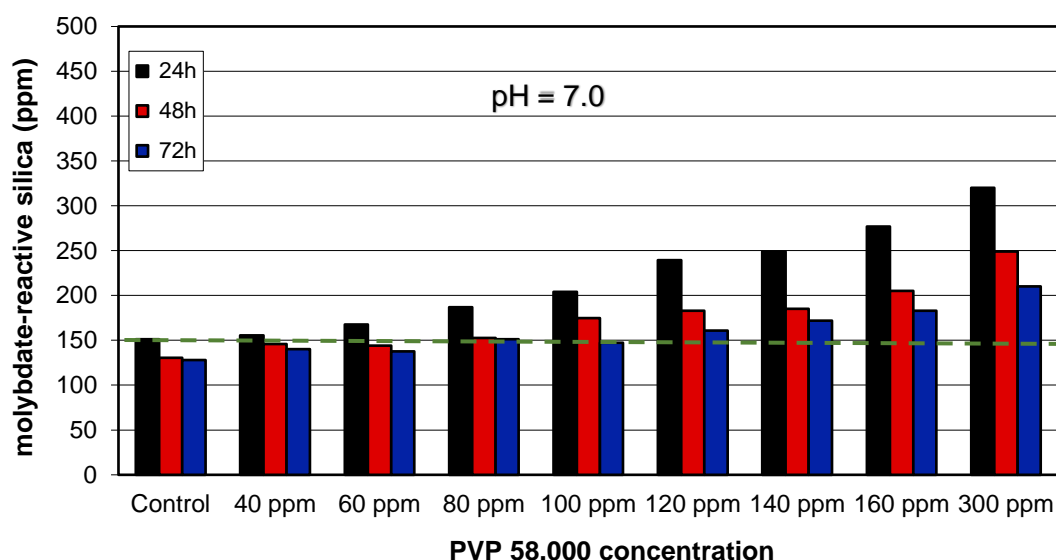


**Εικόνα Γ.5:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP 40.000 σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Επόμενη μελέτη έγινε στο πολυμερές PVP 58.000 με 522 μονάδες βινυλικής πυρρολιδόνης. Οι μετρήσεις των διαλυτών πυριτικών ειδών παρουσιάζονται στον Πίνακα Γ.5. Η γενική τάση σταθεροποίησης που εμφανίζουν οι τιμές του πυριτικού οξέος για συγκεντρώσεις 100 μέχρι και τα 300 ppm του πολυμερούς, είναι όμοια με αυτές του PVP 40.000. Στη συγκέντρωση των 300 ppm, το PVP 58.000 μπορεί να σταθεροποιήσει πυριτικό οξύ με ποσοστό 64% στο πρώτο 24ωρο του πολυμερισμού έναντι του 30% του διαλύματος αναφοράς.

**Πίνακας Γ.5:** Δοσοεξαρτώμενη σταθεροποίηση πυριτικού οξέος (εκφρασμένο σε ppm SiO<sub>2</sub>) παρουσία PVP 58.000 σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων. Αρχική συγκέντρωση πυριτικού οξέος = 500 ppm..

<b>PVP 58.000</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	151	131	128
40 ppm	155	146	140
60 ppm	168	144	138
80 ppm	187	153	151
100 ppm	204	175	147
120 ppm	239	183	161
140 ppm	249	185	172
160 ppm	277	205	183
300 ppm	320	249	210



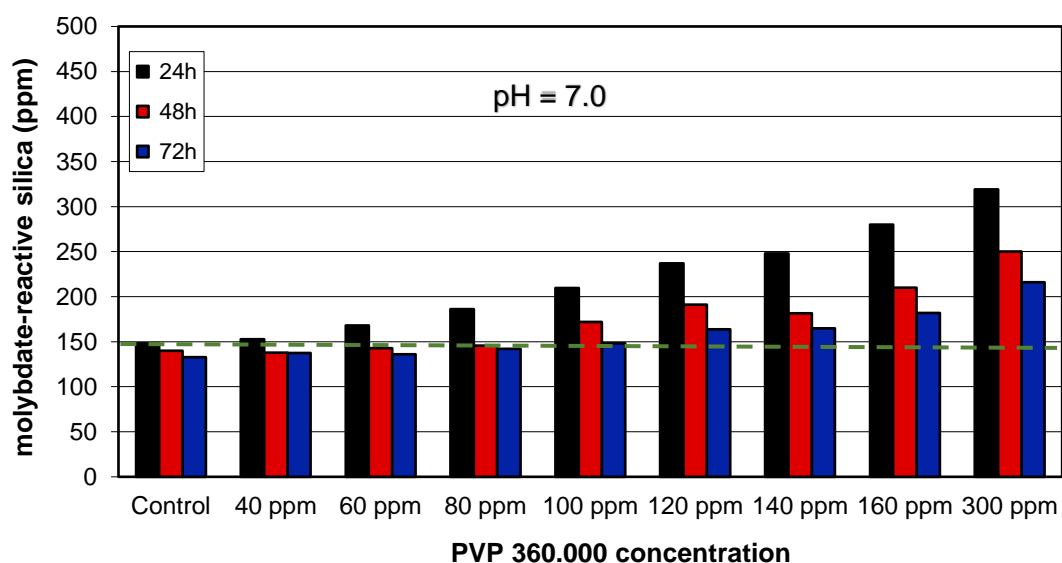
**Εικόνα Γ.6:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP 58.000 σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Στη περίπτωση του PVP 360.000 η οποία φέρει 3,243 μονάδες βινυλικής πυρρολιδόνης, η συγκέντρωση των 300 ppm αποτελεί και εδώ την βέλτιστη δόση, όπου το πολυμερές σταθεροποιεί 319 ppm πυριτικού οξέος κατά τη 24<sup>η</sup> ώρα, σε ποσοστό 64%, δηλαδή μεγαλύτερο από το διπλάσιο του control (30%), ενώ η ικανότητα διατηρείται και τις 48 ώρες (110 ppm διαφορά από το control) και στις 72 ώρες (83 ppm διαφορά από το control).

**Πίνακας Γ.6:** Δοσοεξαρτώμενη σταθεροποίηση πυριτικού οξέος (εκφρασμένο σε ppm SiO<sub>2</sub>) παρουσία PVP 360.000 σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων. Αρχική συγκέντρωση πυριτικού οξέος = 500 ppm.

<b>PVP 360.000</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	148	140	133
40 ppm	153	138	138
60 ppm	168	143	136
80 ppm	186	146	142
100 ppm	210	172	148
120 ppm	237	191	164
140 ppm	248	182	165
160 ppm	280	210	182
300 ppm	319	250	216



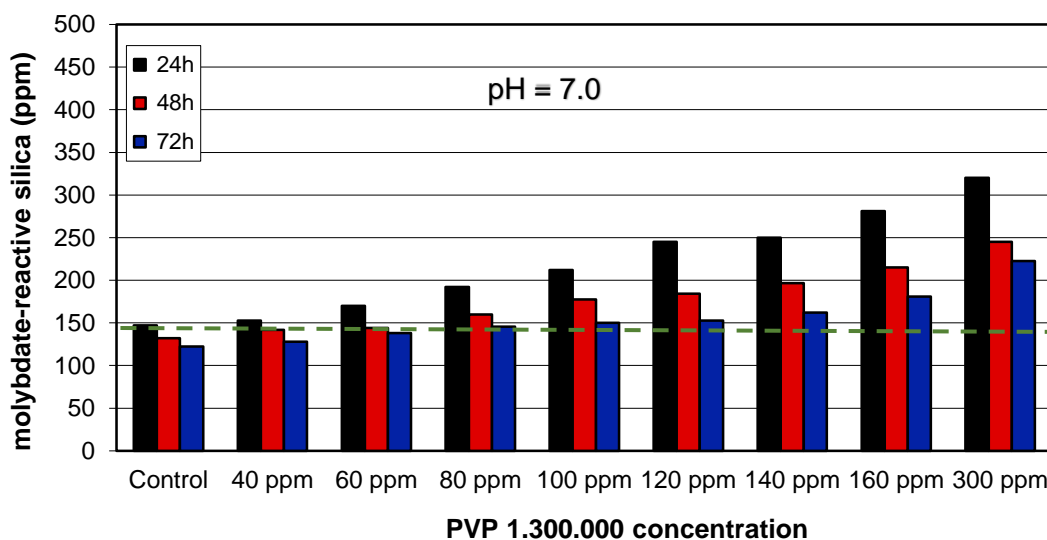


**Εικόνα Γ.7:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP 360.000 σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Τέλος εξετάστηκε η παρεμποδιστική ικανότητα του PVP 1.300.000 το οποίο απαρτίζεται από 11,712 μονάδες βινυλικής πυρρολιδόνης. Τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά, καθώς η διαφορά από το διάλυμα control, αγγίζει τα 173 ppm , για τη συγκέντρωση των 300 ppm στο πρώτο 24ωρο πολυμερισμού, ποσοστό σταθεροποίησης 64% έναντι του 29% του διαλύματος control.

**Πίνακας Γ.7:** Δοσοεξαρτώμενη σταθεροποίηση πυριτικού οξέος (εκφρασμένο σε ppm SiO<sub>2</sub>) παρουσία PVP 1.300.000 σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων. Αρχική συγκέντρωση πυριτικού οξέος = 500 ppm.

<b>PVP 1.300.000</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	147	132	122
40 ppm	153	142	128
60 ppm	170	144	138
80 ppm	192	160	146
100 ppm	212	177	150
120 ppm	245	184	153
140 ppm	250	197	162
160 ppm	281	215	181
300 ppm	320	260	223



**Εικόνα Γ.8:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP 1.300.000 σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Μια γενική παρατήρηση είναι πως στα πειράματα κατά τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος, τα επίπεδα των διαλυτών ειδών, μειώνονται ακόμη και με την προσθήκη παρεμποδιστή. Συνεπώς, η πρόσθετη ουσία (παρεμποδιστής) μπορεί να επιβραδύνει μόνο την ανάπτυξη του διοξειδίου του πυριτίου. Μετά από 72 ώρες πολυμερισμού, τα διαλυτά επίπεδα πυριτικού οξέος μειώνονται περαιτέρω και ουσιαστικά, για τις περισσότερες συγκεντρώσεις εκτός της βέλτιστης, είναι σχεδόν ταυτόσημα με το control. Ως εκ τούτου, φαίνεται ότι μετά από 72 ώρες πολυμερισμού, η παρεμποδιστική ικανότητα χάνεται.

### **Γ.1.2: Διερεύνηση παρεμποδιστικής δράσης των PVPs ανάλογα με το μοριακό τους βάρος**

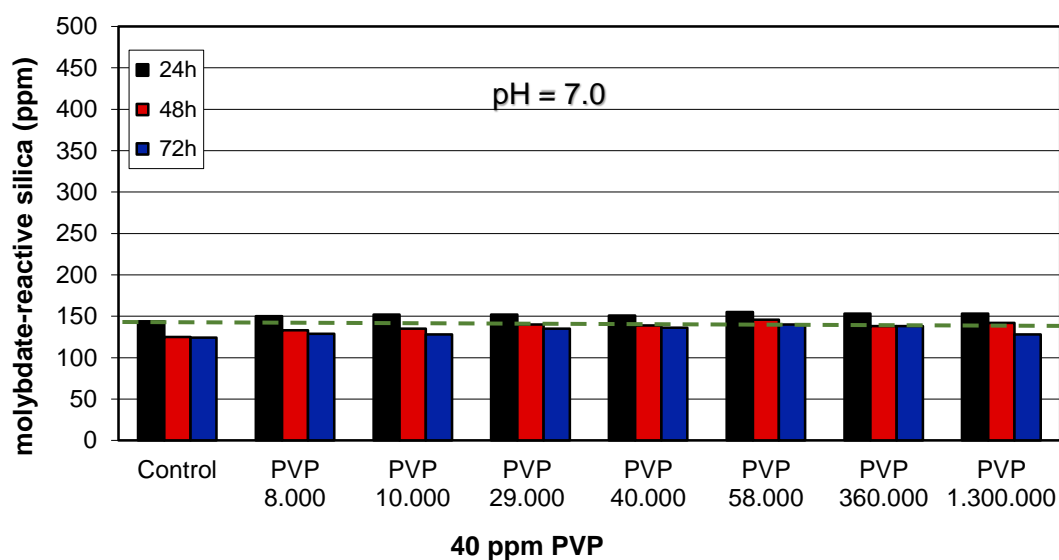
Κατόπιν των παραπάνω αποτελεσμάτων, τα οποία αποδεικνύουν τη δοσοεξαρτώμενη παρεμποδιστική ικανότητα των πολυμερών PVP, θεωρήθηκε αναγκαία η πραγματοποίηση μιας πιο συστηματικής διερεύνησης μέσω στοχευμένων συγκρίσεων. Στη νέα δομή παρουσίασης των αποτελεσμάτων που ακολουθείται, οι μετρήσεις παρατίθενται κατά τρόπο με

τον οποίο γίνεται ευκολότερη η σύγκριση μεταξύ των PVPs με διαφορετικό μήκος πολυμερικής αλυσίδας, για κάθε συγκέντρωση ξεχωριστά.

Η πρώτη σύγκριση αφορά τα διάφορα PVPs στη συγκέντρωση των 40 ppm. Η συγκεκριμένη συγκέντρωση δεν έχει αποδειχτεί αποτελεσματική για κανένα από τα PVPs, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα Γ.8. Κατά την 24<sup>η</sup> ώρα, τα ποσοστά σταθεροποίησης είναι κατά σειρά αυξανόμενου μοριακού βάρους των πολυμερών 30% (PVP 8.000), 30% (PVP 10.000), 30% (PVP 29.000), 30% (PVP 40.000), 31% (PVP 58.000), 31% (PVP 360.000) και 31% (PVP 1.300.000) σε σχέση με το control σε ποσοστό 29%. Όπως φαίνεται τα ποσοστά σταθεροποίησης των PVPs είναι σχεδόν ίδια για όλα τα μοριακά βάρη.

**Πίνακας Γ.8:** Μέτρηση διαλυτού πυριπικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 40 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<b><u>40 ppm PVP</u></b>	<b><u>24h</u></b>	<b><u>48h</u></b>	<b><u>72h</u></b>
Control	144	125	124
PVP 8.000	150	133	129
PVP 10.000	152	135	128
PVP 29.000	152	140	135
PVP 40.000	151	139	136
PVP 58.000	155	146	140
PVP 360.000	153	138	138
PVP 1.300.000	153	142	128



**Εικόνα Γ.9:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων MW σε συγκέντρωση 40 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

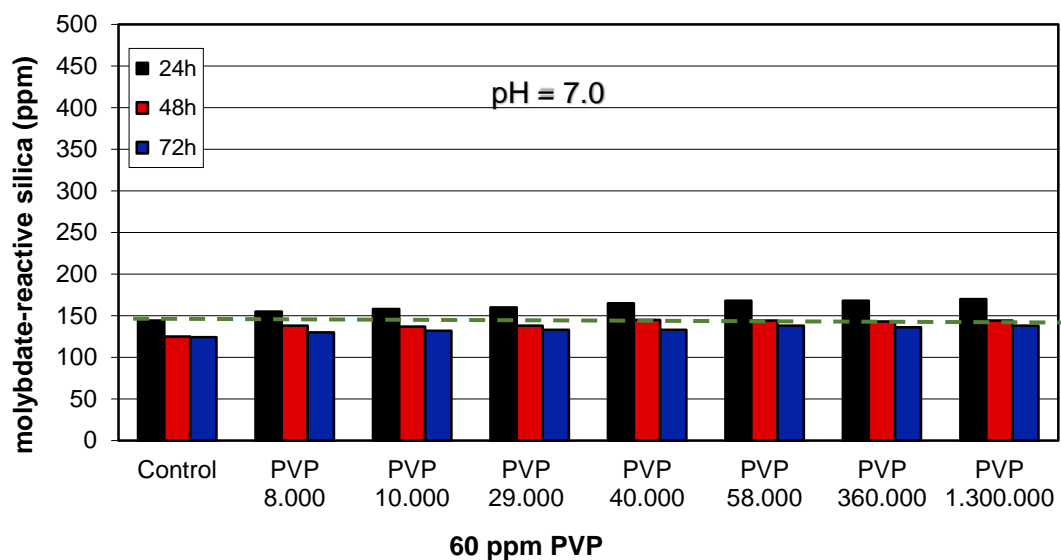
Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των 60 ppm κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα για όλα τα μοριακά βάρη όπως φαίνεται στον Πίνακα Γ.9 και στην Εικόνα Γ.10.

**Πίνακας Γ.9:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 60 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<b>60 ppm PVP</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	144	125	124
PVP 8.000	155	138	130
PVP 10.000	158	137	132
PVP 29.000	160	138	133
PVP 40.000	165	145	133
PVP 58.000	168	144	138
PVP 360.000	168	143	136
PVP 1.300.000	170	144	138

Παρόμοια συμπεράσματα εξάγονται από τη μελέτη των μετρήσεων του πυριτικού οξέος κατά την 48<sup>η</sup> και 72<sup>η</sup> ώρα του πολυμερισμού. Η συγκέντρωση των 60 ppm δεν αποτελεί αξιόλογη συγκέντρωση για την παρεμποδιστική δράση των PVPs. Τα ποσοστά σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος κατά την

24<sup>η</sup> ώρα είναι κατά σειρά 31% (PVP 8.000), 32% (PVP 10.000), 32% (PVP 29.000), 33% (PVP 40.000), 34% (PVP 58.000), 34% (PVP 360.000) και 34% (PVP 1.300.000) σε σχέση με το control σε ποσοστό 29%.

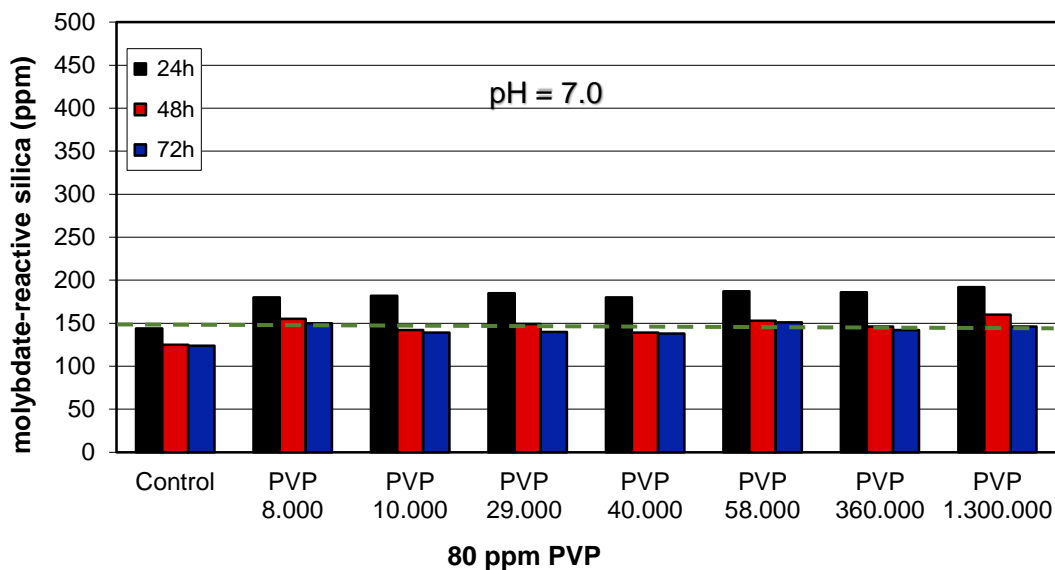


**Εικόνα Γ.10:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 60 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Στη συγκέντρωση των 80 ppm, η απόδοση των πολυμερών παραμένει στα ίδια επίπεδα για όλα τα πολυμερή PVP, όπως φαίνεται στον Πίνακα Γ.10. Κατά τη 24<sup>η</sup> ώρα τα ποσοστά σταθεροποίησης πυριτικού οξέος είναι 36% (PVP 8.000), 36% (PVP 10.000), 37% (PVP 29.000), 36% (PVP 40.000), 37% (PVP 58.000), 37% (PVP 360.000) και 38% (PVP 1.300.000) σε σχέση με το control σε ποσοστό 29%.

**Πίνακας Γ.10:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 60 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<b>80 ppm PVP</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	144	125	124
PVP 8.000	180	155	150
PVP 10.000	182	142	139
PVP 29.000	185	149	140
PVP 40.000	180	139	138
PVP 58.000	187	153	151
PVP 360.000	186	146	142
PVP 1.300.000	192	160	146

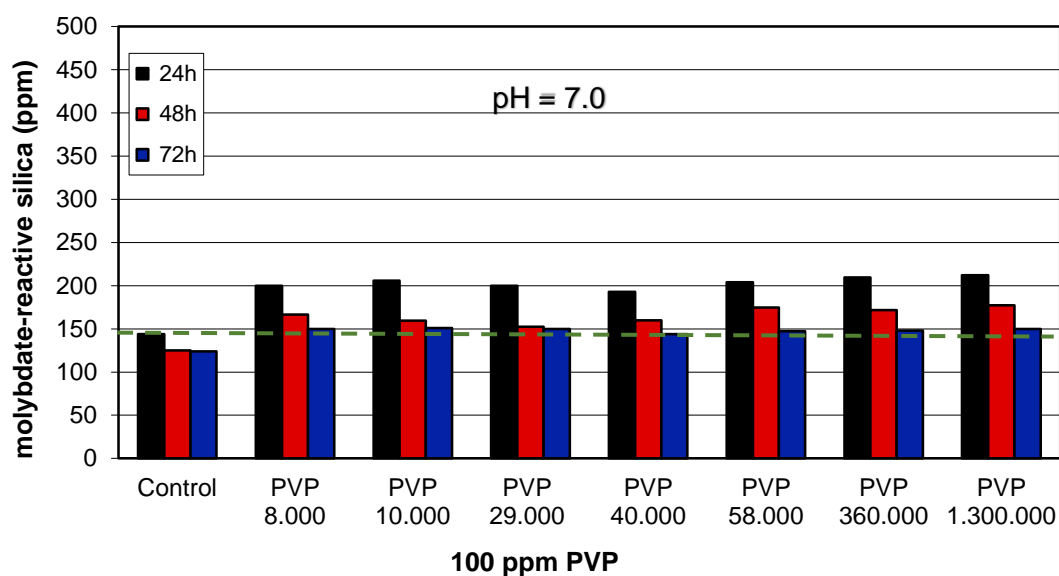


**Εικόνα Γ.11:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 80 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Τα ποσοστά σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος για τη δόση των 100 ppm κατά τη 24<sup>η</sup> ώρα μελέτης είναι κατά σειρά 40% (PVP 8.000), 41% (PVP 10.000), 40% (PVP 29.000), 39% (PVP 40.000), 41% (PVP 58.000), 42% (PVP 360.000) και 42% (PVP 1.300.000) σε σχέση με το control σε ποσοστό 29%.

**Πίνακας Γ.11:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 100 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

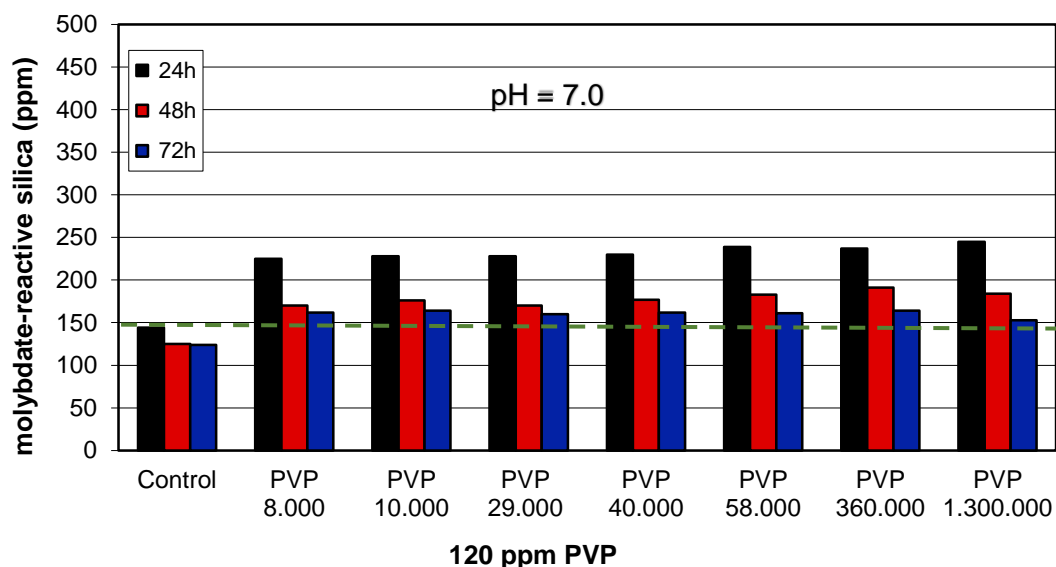
<b>100 ppm PVP</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	144	125	124
PVP 8.000	200	166	150
PVP 10.000	206	160	151
PVP 29.000	200	153	150
PVP 40.000	193	160	144
PVP 58.000	204	175	147
PVP 360.000	210	172	148
PVP 1.300.000	212	177	150



**Εικόνα Γ.12:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 100 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

**Πίνακας Γ.12:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 120 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<b>120 ppm PVP</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	144	125	124
PVP 8.000	225	170	162
PVP 10.000	228	176	164
PVP 29.000	228	170	160
PVP 40.000	230	177	162
PVP 58.000	239	183	161
PVP 360.000	237	191	164
PVP 1.300.000	245	184	153



**Εικόνα Γ.13:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 120 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

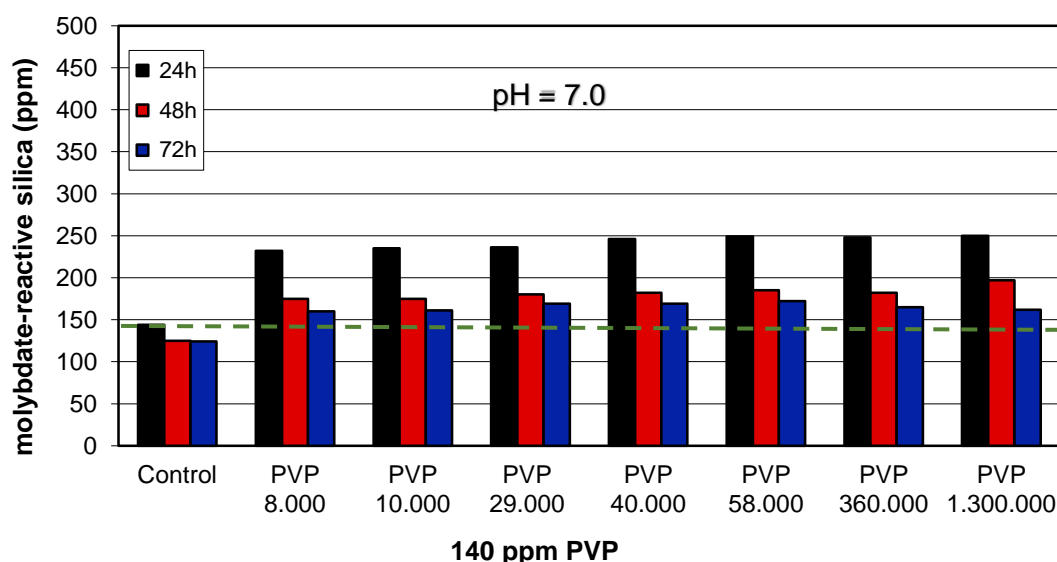
Κατά τη 24<sup>η</sup> παρακολούθηση της συγκέντρωσης των 120 ppm, τα ποσοστά σταθεροποίησης κυμαίνονται σε ίδια περίπου επίπεδα και είναι κατά αυξανόμενου μοριακού βάρους 45% (PVP 8.000), 46% (PVP 10.000), 46% (PVP 29.000), 46% (PVP 40.000), 48% (PVP 58.000), 47% (PVP 360.000) και 49% (PVP 1.300.000) σε σχέση με το control σε ποσοστό 29%. Φαίνεται, λοιπόν, ότι για την δόση των 120 ppm το μοριακό βάρος των PVPs δεν επηρεάζει κατά πολύ την επίδραση στη παρεμποδοστική δράση.

Το ίδιο ισχύει και στη συγκέντρωση των 140 ppm αφού το μοριακό βάρος δεν επηρεάζει σημαντικά την επίδραση στη παρεμποδοστική τους δράση όπως φαίνεται στον Πίνακα Γ.13. Κατά τη 24<sup>η</sup> ώρα, τα ποσοστά σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος είναι κατά σειρά 46% (PVP 8.000), 47% (PVP 10.000), 47% (PVP 29.000), 49% (PVP 40.000), 50% (PVP 58.000), 50% (PVP 360.000) και 50% (PVP 1.300.000) σε σχέση με το control σε ποσοστό 29%.



**Πίνακας Γ.13:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 140 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<b>140 ppm PVP</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	144	125	124
PVP 8.000	232	175	160
PVP 10.000	235	175	161
PVP 29.000	236	180	169
PVP 40.000	246	182	169
PVP 58.000	249	185	172
PVP 360.000	248	182	165
PVP 1.300.000	250	197	162

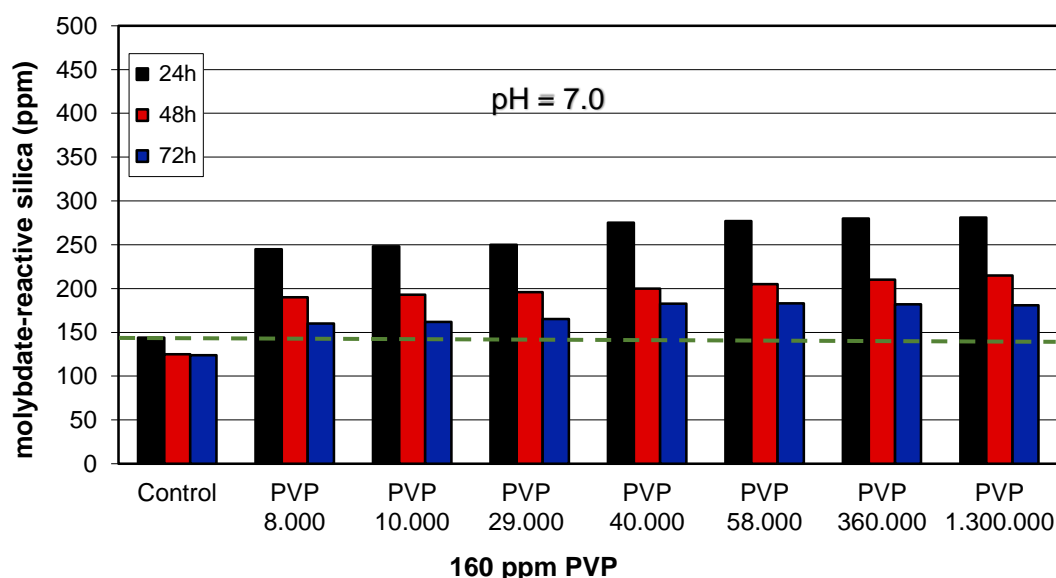


**Εικόνα Γ.14:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 140 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Για τη συγκέντρωση των 160 ppm, τα μικρότερα μοριακά βάρη (8.000 – 29.000) επιδρούν κατά τον ίδιο τρόπο στην παρεμπόδιση σχηματισμού διοξειδίου του πυριτίου. Το ίδιο ισχύει και για τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη (40.000-1.300.000). Τα ποσοστά σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος είναι κατά σειρά 49% (PVP 8.000), 50% (PVP 10.000), 50% (PVP 29.000), 55% (PVP 40.000), 55% (PVP 58.000), 56% (PVP 360.000) και 56% (PVP 1.300.000) σε σχέση με το control σε ποσοστό 29%.

**Πίνακας Γ.14:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 160 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<b>160 ppm PVP</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	144	125	124
PVP 8.000	245	190	160
PVP 10.000	248	193	162
PVP 29.000	250	196	165
PVP 40.000	275	200	183
PVP 58.000	277	205	183
PVP 360.000	280	210	182
PVP 1.300.000	281	215	181

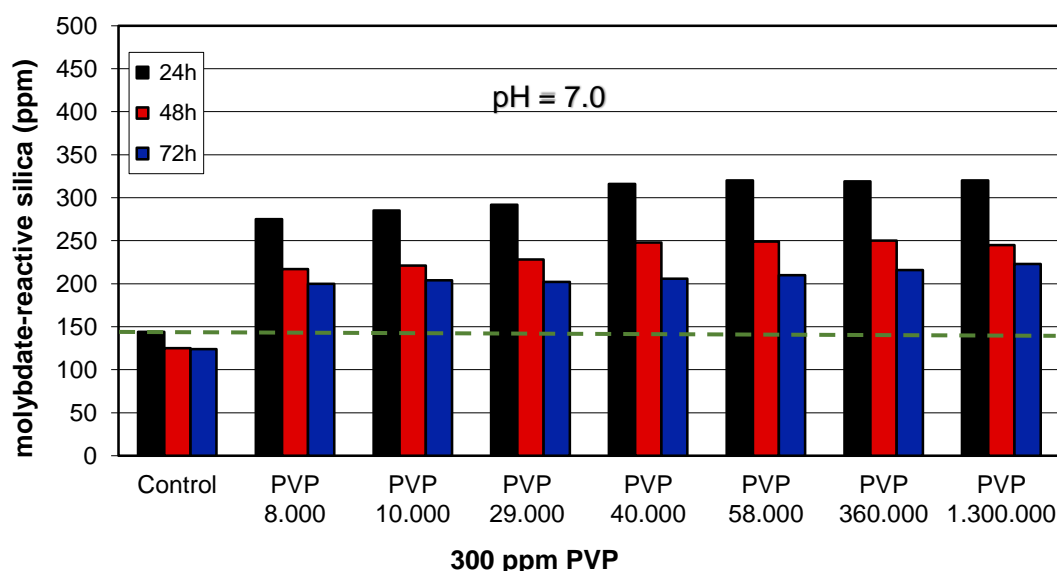


**Εικόνα Γ.15:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 160 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Αντιστοίχως, τα ποσοστά σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος σε συγκέντρωση 300 ppm PVP κατά τη 24<sup>η</sup> ώρα μελέτης τους, συγκέντρωση η οποία αποτελεί τη βέλτιστη, είναι 55% (PVP 8.000), 57% (PVP 10.000), 58% (PVP 29.000), 63% (PVP 40.000), 64% (PVP 58.000), 64% (PVP 360.000) και 64% (PVP 1.300.000) σε σχέση με το control σε ποσοστό 29%. Παρατηρείται μικρή αυξητική τάση στην παρεμποδιστική δράση από τα μοριακά βάρη από 8.000 μέχρι 29.000, ενώ για τα μοριακά βάρη από 40.000 μέχρι και 1.300.000 η παρεμποδιστική τους δράση είναι η ίδια.

**Πίνακας Γ.15:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 300 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

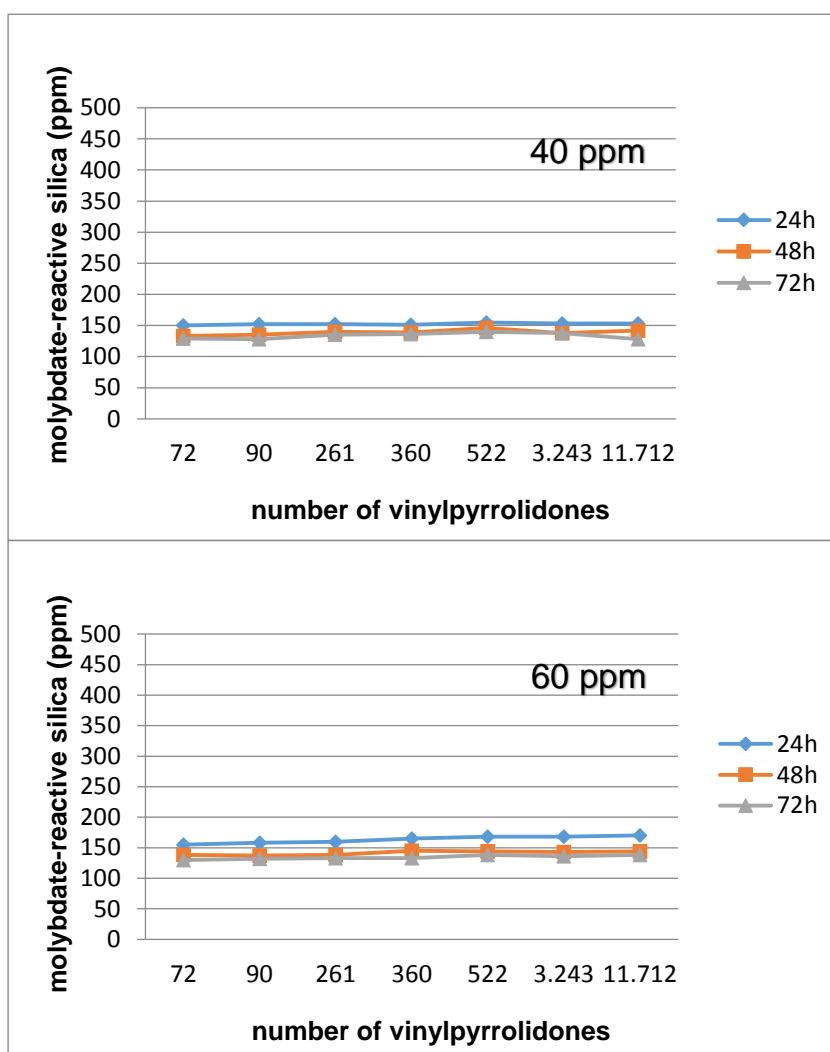
<b>300 ppm PVP</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	144	125	124
PVP 8.000	275	217	200
PVP 10.000	285	221	204
PVP 29.000	292	228	202
PVP 40.000	316	248	206
PVP 58.000	320	249	210
PVP 360.000	319	250	216
PVP 1.300.000	320	245	223



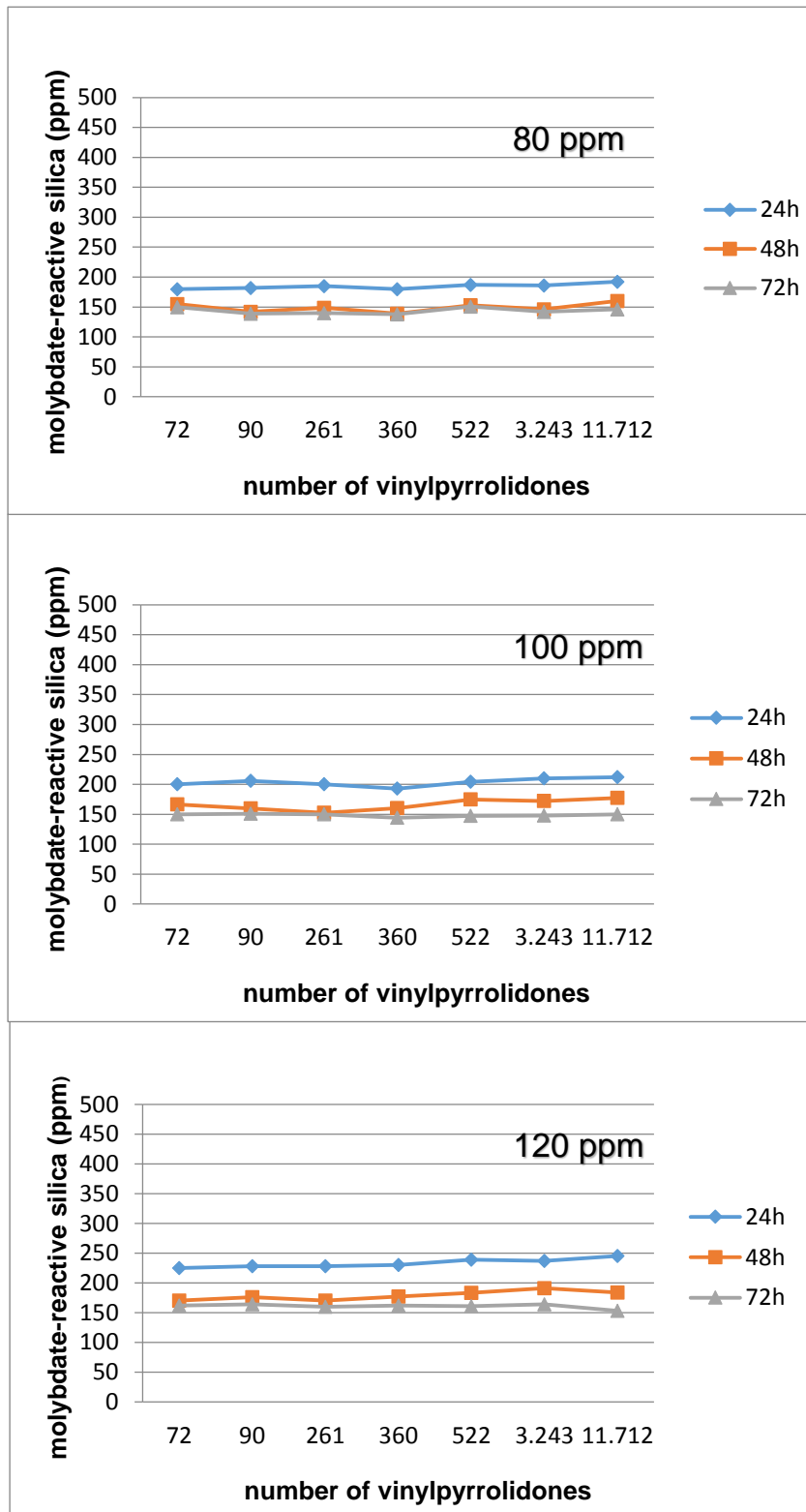
**Εικόνα Γ.16:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 300 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Προκειμένου να διασαφηνιστεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια η επίδραση του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας των PVPs στη σταθεροποίηση διαλυτών μορφών πυριτικού οξέος, έγιναν τα παρακάτω συγκριτικά διαγράμματα, βλ. Εικόνα 17. Όπως φαίνεται, στον άξονα x τοποθετήθηκε ο αριθμός των μονάδων βινυλικής πυρρολιδόνης ( $C_6H_9NO$ ) που απαρτίζουν το κάθε πολυμερές PVP και στον άξονα y τα διαλυτά πυριτικά είδη εκφρασμένα σε ppm.

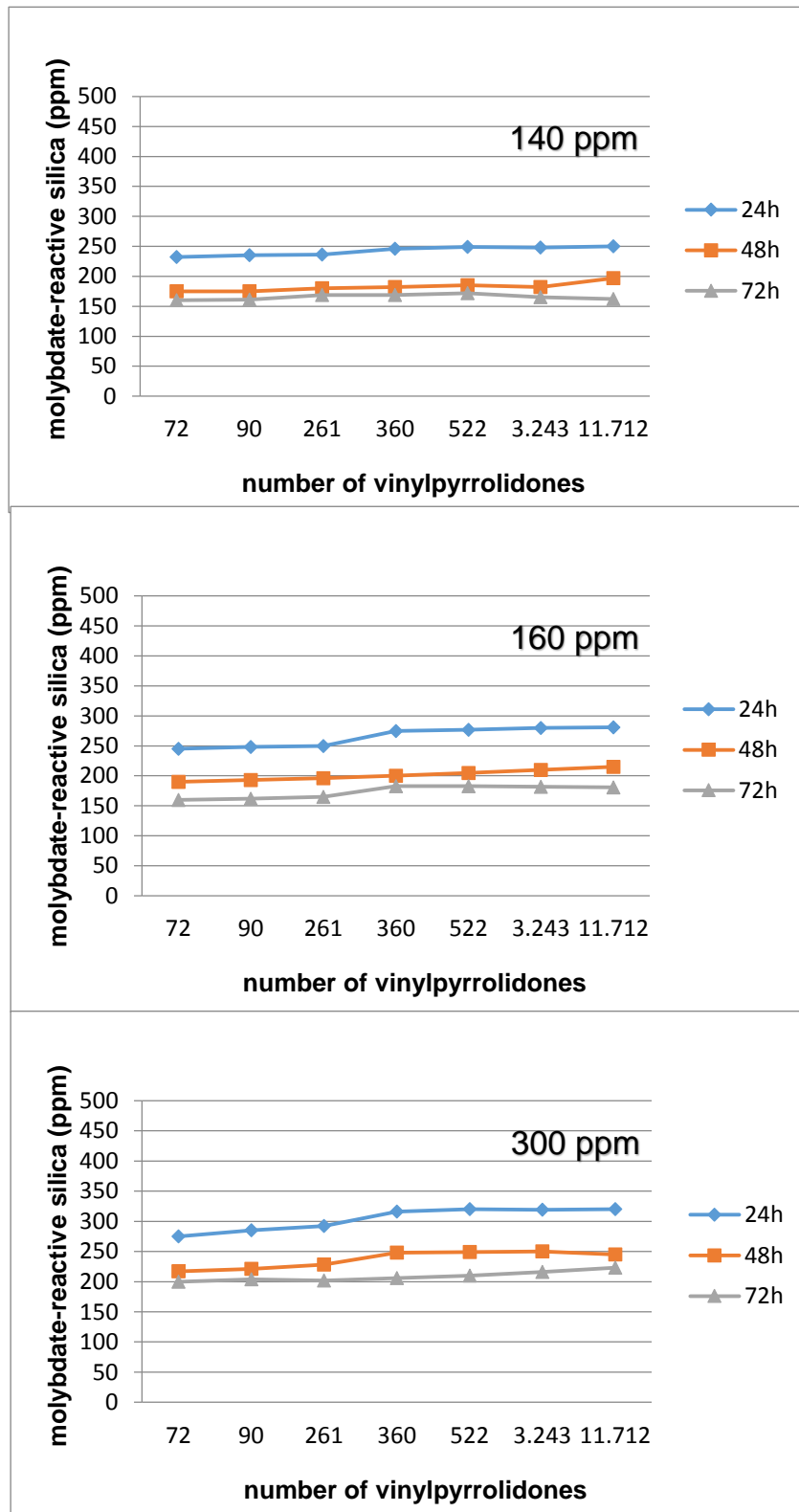
Μετά από μια σύντομη σύγκριση των διαγραμμάτων μεταξύ τους, διαπιστώνεται πως με την αύξηση της πολυμερικής αλυσίδας από 72 μέχρι 11,712 μονάδων βινυλικής πυρρολιδόνης, η επίδραση στη παρεμποδιστική ικανότητα των PVPs δεν επηρεάζεται εφόσον συνοδεύεται ως επί το πλείστον από σταθεροποίησή της εκτός από τις 2 μεγαλύτερες δόσεις των 160 ppm και 300 ppm, όπου η παρεμποδιστική ικανότητα αυξάνεται με αύξηση των μονάδων βινυλικής πυρρολιδόνης από 261 σε 360.



**Εικόνα Γ.17α:** Η επίδραση του αριθμού των μονάδων βινυλικής πυρρολιδόνης ( $C_6H_9NO$ ) στην σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.



**Εικόνα Γ.17β:** Η επίδραση του αριθμού των μονάδων βινυλικής πυρρολιδόνης ( $C_6H_9NO$ ) στην σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

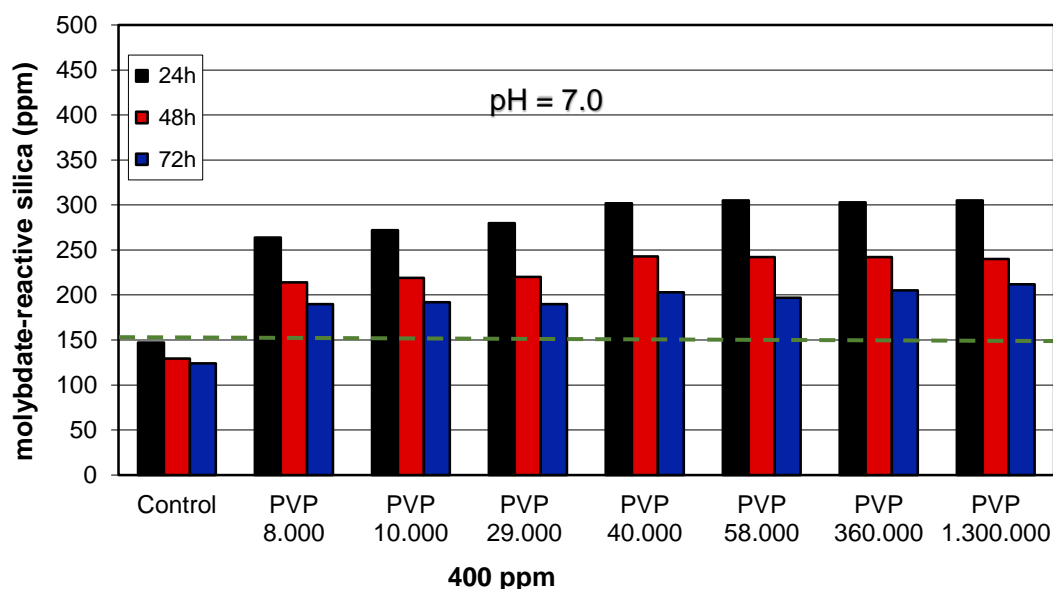


**Εικόνα Γ.17γ:** Η επίδραση του αριθμού των μονάδων βινυλικής πυρρολιδόνης ( $C_6H_9NO$ ) στην σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Παρατηρώντας πως με αύξηση της συγκέντρωσης της πρόσθετης ουσίας μέχρι και τα 300 ppm, αυξάνεται η παρεμποδιστική ικανότητα, έλαβε χώρα ένα τελευταίο πείραμα μακράς διάρκειας (3-ήμερο) αυξάνοντας τη συγκέντρωση στα 400 ppm για να διερευνηθεί κατά πόσο θα αυξηθεί ή εν τέλει θα μειωθεί η παρεμποδιστική ικανότητα της πολυβινυλικής πυρρολιδόνης.

**Πίνακας Γ.16:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 400 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<b>400 ppm PVP</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	147	129	124
PVP 8.000	264	214	190
PVP 10.000	272	219	192
PVP 29.000	280	220	190
PVP 40.000	302	243	203
PVP 58.000	305	242	197
PVP 360.000	303	242	205
PVP 1.300.000	305	240	212



**Εικόνα Γ.18:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 400 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Στη συγκέντρωση των 400 ppm, η παρεμποδιστική ικανότητα μειώνεται για όλα τα μοριακά βάρη της πολυβινυλικής πυρρολιδόνης της τάξης των 2%

για το PVP 8.000, 3% για το PVP 10.000, 2% για το PVP 29.000, 3% για το PVP 40.000, 3% για το PVP 58.000, 3% για το PVP 360.000 και 3% για το PVP 1.300.000. Άρα θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση των 300 ppm είναι η πιο αποτελεσματική στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος.

### **Γ.1.3: Αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος σε 8-ωρα πειράματα**

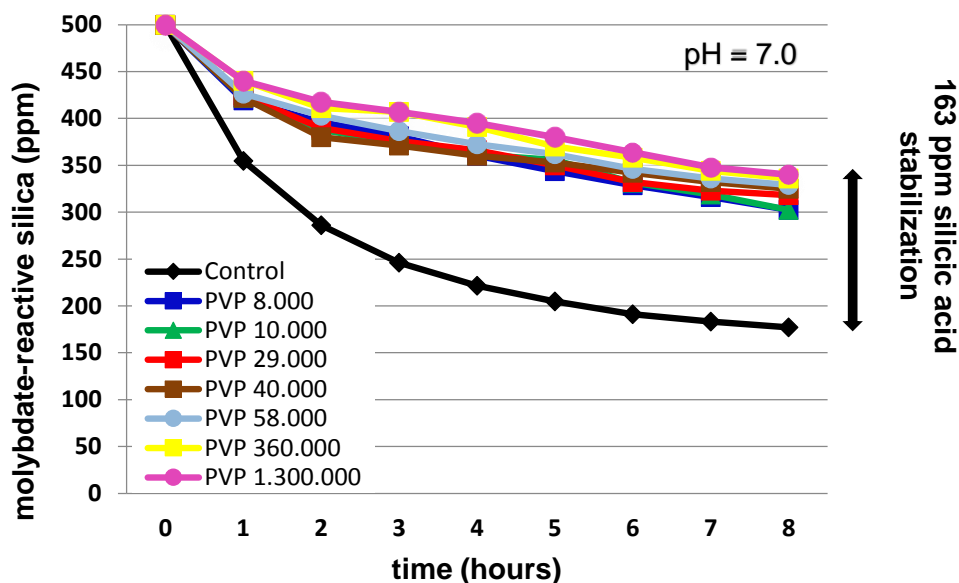
Για την σφαιρική κατανομή της συμπεριφοράς του πυριτικού οξέος παρουσία του πολυμερούς PVP, διεκπεραιώθηκαν πειράματα “μικρής” διάρκειας 8 ωρών σε συγκεντρώσεις 100 ppm και 300 ppm, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στη συνέχεια.

Υπό αυτές τις συνθήκες διακρίνεται η παρεμποδιστική ικανότητα του πολυμερούς PVP. Σε συγκέντρωση 100 ppm το PVP 1.300.000 έχει την ικανότητα να σταθεροποιεί 163 ppm παραπάνω από το διάλυμα control (Εικόνα Γ.19) και το ποσοστό σταθεροποίησης υπολογίζεται 68% στις πρώτες 8 ώρες του πολυμερισμού έναντι του 35% του control.

**Πίνακας Γ.17:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη PVP διάφορων MW σε συγκέντρωση 100 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

<b>Time</b>	<b>Control</b>	<b>PVP 8.000</b>	<b>PVP 10.000</b>	<b>PVP 29.000</b>	<b>PVP 40.000</b>	<b>PVP 58.000</b>	<b>PVP 360.000</b>	<b>PVP 1.300.000</b>
0h	500	500	500	500	500	500	500	500
1h	355	419	422	424	422	426	440	440
2h	286	396	388	390	380	403	411	418
3h	246	381	374	376	371	386	407	407
4h	221	360	362	366	360	373	391	395
5h	205	344	356	350	353	362	370	380
6h	191	329	331	332	342	346	358	364
7h	183	316	319	323	332	336	344	348
8h	177	303	303	318	325	329	336	340



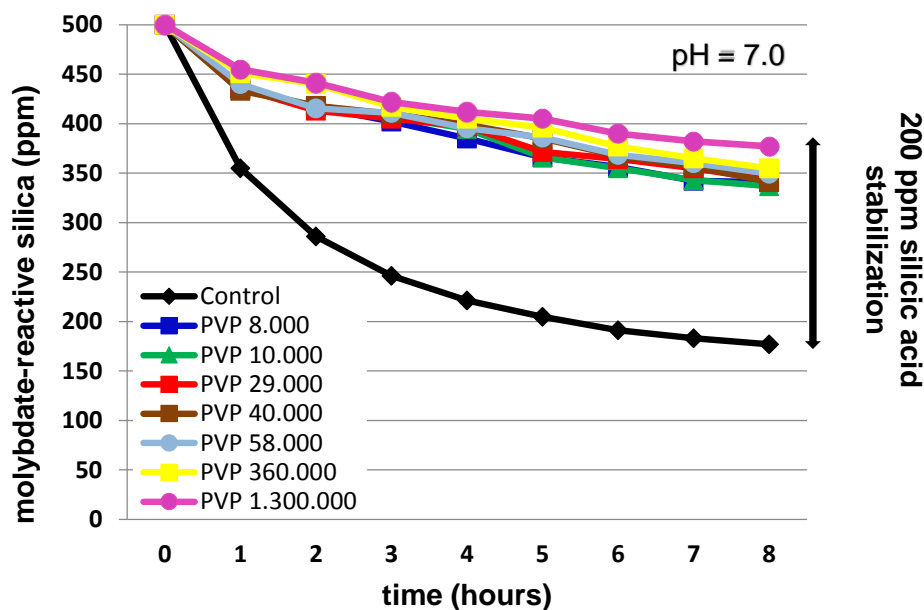


**Εικόνα Γ.19:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος παρουσία PVP διάφορων Mw σε συγκέντρωση 100 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Σε μεγαλύτερες δόσεις των 300 ppm το PVP 1.300.000, το οποίο υπερέχει ελαφρώς από το PVP 360.000 κατά 22 ppm, καταφέρνει να διατηρήσει τα διαλυτά πυριτικά είδη σε ποσοστό 75% με το πέρας του 8-ώρου, έναντι 35% του control.

**Πίνακας Γ.18:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη PVP διάφορων Mw σε συγκέντρωση 300 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

<b>Time</b>	<b>Control</b>	<b>PVP 8.000</b>	<b>PVP 10.000</b>	<b>PVP 29.000</b>	<b>PVP 40.000</b>	<b>PVP 58.000</b>	<b>PVP 360.000</b>	<b>PVP 1.300.000</b>
0h	500	500	500	500	500	500	500	500
1h	364	435	435	436	433	440	451	455
2h	287	417	418	413	418	415	440	441
3h	241	402	407	405	410	411	417	422
4h	220	385	395	397	399	395	405	412
5h	195	366	366	371	385	386	396	405
6h	188	356	355	364	367	369	377	390
7h	180	342	343	355	357	360	365	382
8h	177	341	337	343	341	349	355	377



**Εικόνα Γ.20:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος παρουσία PVP διάφορων Mw σε συγκέντρωση 300 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Όπως παρατηρείται από τις τιμές των Πινάκων Γ.17-18, στις συγκεντρώσεις αυτές, το μοριακό βάρος δεν επηρεάζει κατά πολύ την αποτελεσματικότητα στη παρεμποδιστική δράση των PVPs όπως παρατηρήθηκε και στα 3-ήμερα πειράματα.

#### **Γ.1.4: Μελέτη ιζημάτων του διοξειδίου του πυριτίου παρουσία πολυμερών PVP**

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε ο σχηματισμός λευκών, νεφελωδών ιζημάτων, τα οποία απομονώθηκαν με τη διαδικασία η οποία αναφέρεται στο Κεφάλαιο Β και μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές.

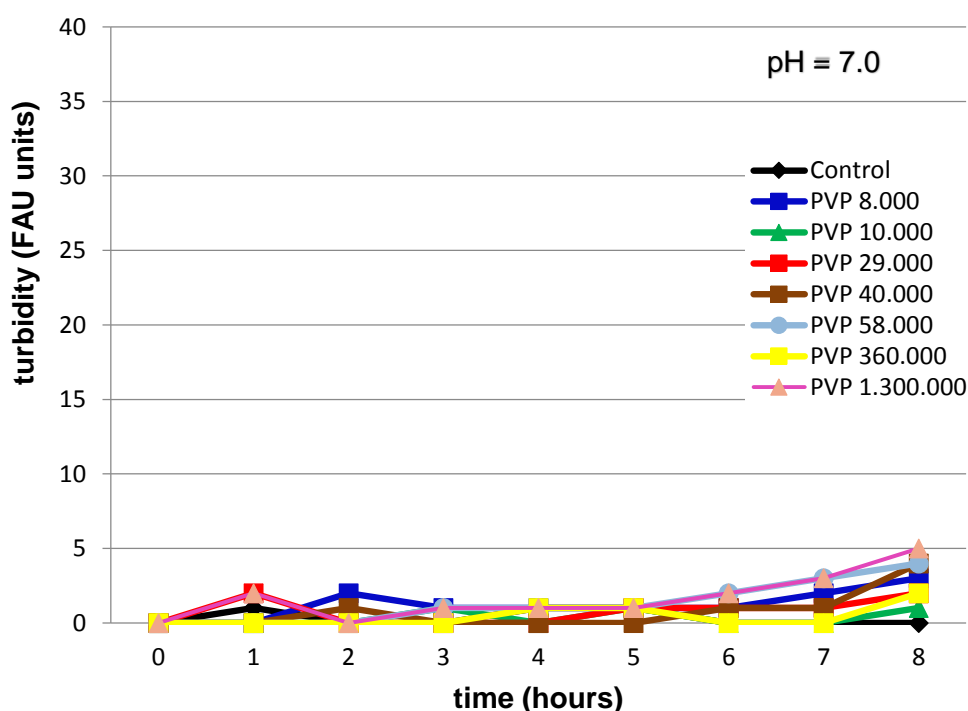
#### **Μετρήσεις θολερότητας**

Η πραγματοποίηση των πειραμάτων αυτών, σκοπό έχει την ποσοτικοποίηση των οπτικών παρατηρήσεων. Η συλλογή ιζήματος με το πέρας των πρώτων 8 ωρών κρίθηκε αδύνατη και τα αντίστοιχα διαλύματα

ήταν σχεδόν διαυγή. Οι οπτικές παρατηρήσεις ποσοτικοποιούνται και επιβεβαιώνονται από τις χαμηλές τιμές που λαμβάνονται από τα πειράματα θολερότητας (Πίνακες Γ.19-Γ.20). Έτσι ο παρεμποδιστής δεν κατακρημνίζεται κατά τις πρώτες 8 ώρες της διαδικασίας του πολυμερισμού.

**Πίνακας Γ.19:** Μέτρηση θολερότητας διαλυμάτων πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε FAU, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη PVP διάφορων Mw σε συγκέντρωση 100 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

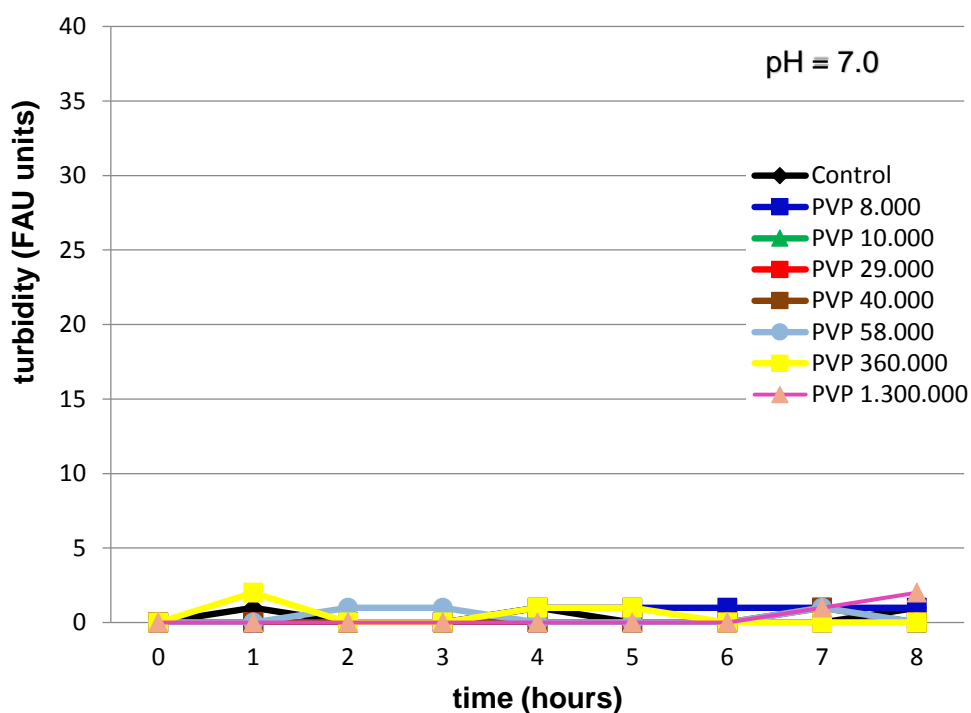
<b>Time</b>	<b>Control</b>	<b>PVP 8.000</b>	<b>PVP 10.000</b>	<b>PVP 29.000</b>	<b>PVP 40.000</b>	<b>PVP 58.000</b>	<b>PVP 360.000</b>	<b>PVP 1.300.000</b>
0h	0	0	0	0	0	0	0	0
1h	1	0	0	2	0	0	0	2
2h	0	2	0	0	1	0	0	0
3h	0	1	1	0	0	1	0	1
4h	1	1	0	0	0	1	1	1
5h	1	1	1	1	0	1	1	1
6h	0	1	0	1	1	2	0	2
7h	0	2	0	1	1	3	0	3
8h	0	3	1	2	4	4	2	5



**Εικόνα Γ.21:** Εξέλιξη της θολερότητας των διαλυμάτων του πυριτικού οξέος, τις πρώτες 8 ώρες της διαδικασίας του πολυμερισμού, με προσθήκη 100 ppm PVP διάφορων MW.

**Πίνακας Γ.20:** Μέτρηση θολερότητας διαλυμάτων πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε FAU, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη PVP διάφορων MW σε συγκέντρωση 300 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

<u>Time</u>	<u>Control</u>	<u>PVP</u> <u>8.000</u>	<u>PVP</u> <u>10.000</u>	<u>PVP</u> <u>29.000</u>	<u>PVP</u> <u>40.000</u>	<u>PVP</u> <u>58.000</u>	<u>PVP</u> <u>360.000</u>	<u>PVP</u> <u>1.300.000</u>
0h	0	0	0	0	0	0	0	0
1h	1	0	0	0	0	0	2	0
2h	0	0	0	0	0	1	0	0
3h	0	0	0	0	0	1	0	0
4h	1	1	0	0	0	0	1	0
5h	0	1	0	0	0	0	1	0
6h	0	1	0	0	0	0	0	0
7h	0	1	0	0	1	1	0	1
8h	1	1	0	0	0	0	0	2



**Εικόνα Γ.22:** Εξέλιξη της θολερότητας των διαλυμάτων του πυριτικού οξέος, τις πρώτες 8 ώρες της διαδικασίας του πολυμερισμού, με προσθήκη 300 ppm PVP διάφορων Mw.

Μετά από 24 ώρες της διαδικασίας του πολυμερισμού, οι τιμές θολερότητας που λαμβάνονται είναι αυξημένες (Πίνακες Γ.21-Γ.22) σε σχέση με το πέρας των πρώτων 8 ωρών, έτσι υπάρχει η τάση δημιουργίας και συλλογής ιζήματος από αυτό το χρονικό διάστημα.

**Πίνακας Γ.21:** Μέτρηση θολερότητας διαλυμάτων πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε FAU, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη PVP διάφορων Mw σε συγκέντρωση 100 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια της πρώτης 24<sup>ης</sup> ώρας της διαδικασίας πολυμερισμού.

<u>Time</u>	<u>Control</u>	<u>PVP</u> <u>8.000</u>	<u>PVP</u> <u>10.000</u>	<u>PVP</u> <u>29.000</u>	<u>PVP</u> <u>40.000</u>	<u>PVP</u> <u>58.000</u>	<u>PVP</u> <u>360.000</u>	<u>PVP</u> <u>1.300.000</u>
24h	2	14	12	10	13	14	17	15

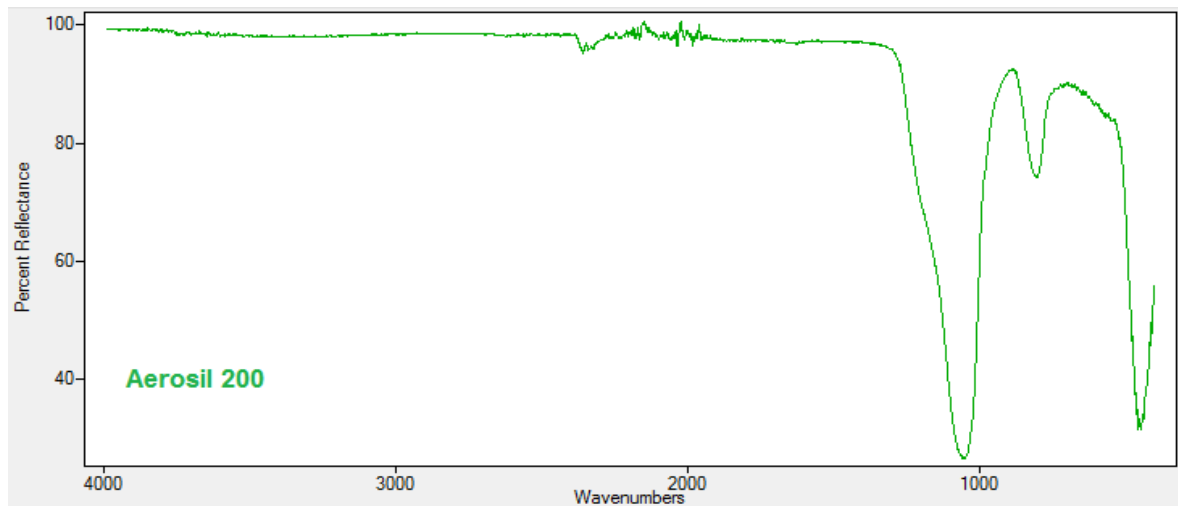
**Πίνακας Γ.22:** Μέτρηση θολερότητας διαλυμάτων πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε FAU, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη PVP διάφορων Mw σε συγκέντρωση 300 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια της πρώτης 24<sup>ης</sup> ώρας της διαδικασίας πολυμερισμού.

<u>Time</u>	<u>Control</u>	<u>PVP</u> <u>8.000</u>	<u>PVP</u> <u>10.000</u>	<u>PVP</u> <u>29.000</u>	<u>PVP</u> <u>40.000</u>	<u>PVP</u> <u>58.000</u>	<u>PVP</u> <u>360.000</u>	<u>PVP</u> <u>1.300.000</u>
24h	1	22	13	10	9	8	10	8

#### *Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία FT-IR*

Τα εξεταζόμενα ιζήματα λήφθηκαν τη χρονική στιγμή των 72 ωρών μετά το πέρας των 3-ήμερων πειραμάτων στη συγκέντρωση των 300 ppm του πολυμερούς. Ο χαρακτηρισμός των ιζημάτων μέσω φασματοσκοπίας FT-IR, πραγματοποιήθηκε ως ένα μέσο ένδειξης της παρουσίας του πολυμερούς στα, ή απουσίας του από τα κολλοειδή συσσωματώματα του διοξειδίου του πυριτίου. Επίσης, για τη διεξαγωγή των απαραίτητων συμπερασμάτων έγιναν οι απαραίτητες συγκρίσεις με φάσματα FT-IR των στερεά αντιδραστηρίων PVP. Όλα τα φάσματα παρατίθενται στο παράρτημα της εργασίας, τα σπουδαιότερα από τα οποία αναλύονται και σχολιάζονται στη συνέχεια.

Στην Εικόνα Γ.23 δίδεται το φάσμα FT-IR του στερεού προσχηματισμένου διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 200), στο οποίο φαίνονται ξεκάθαρα οι τρεις χαρακτηριστικότερες κορυφές των δονήσεων  $479\text{ cm}^{-1}$ ,  $820\text{ cm}^{-1}$ ,  $1124\text{ cm}^{-1}$ , των οποίων το είδος αναφέρεται στον Πίνακα Γ.23.

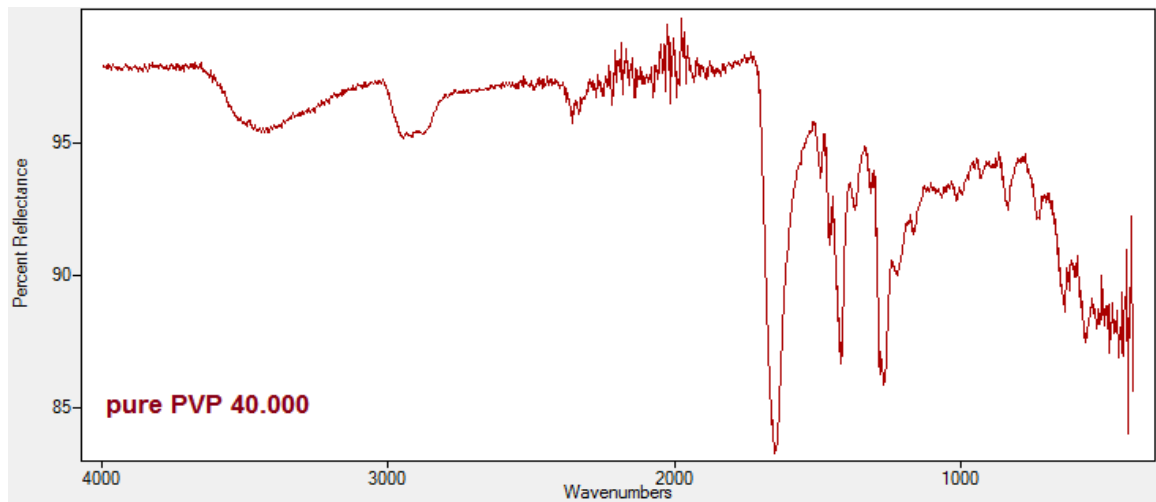


**Εικόνα Γ.23:** Φάσμα FT-IR προσχηματισμένου SiO<sub>2</sub>.

**Πίνακας Γ.23:** Χαρακτηριστικές κορυφές στα φάσματα υπερύθρου των ιζημάτων διοξειδίου του πυριτίου. Ελήφθη από την παραπομπή [60].

vibration (cm <sup>-1</sup> )	band assignment
3600–3300	water stretching bands + ν(O–H) from Si–OH
1650	H <sub>2</sub> O deformation
~1208 (sh)	asymmetric stretching Si–O and Si–O–(Si)
1124	asymmetric stretching Si–O and Si–O–(Si)
973 (sh)	Si–O <sup>-</sup> asymmetric
820	Si–O <sup>-</sup> symmetric
479	O–Si–O deformation

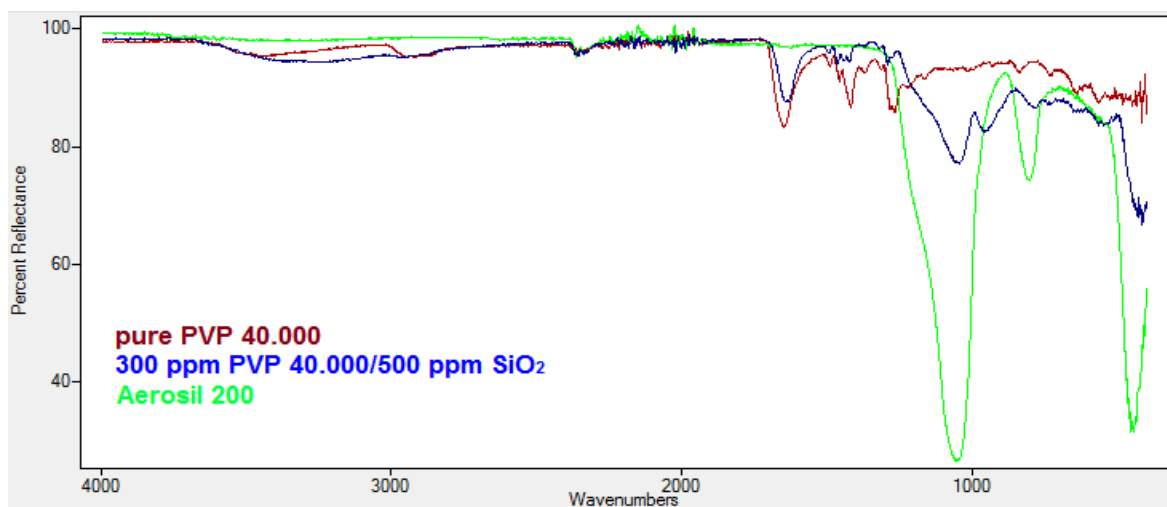
Στην Εικόνα Γ.24 παρατίθεται ένα αντιπροσωπευτικό φάσματα FT-IR πολυμερούς PVP σε καθαρή μορφή. Διακρίνονται ξεκάθαρα οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 3420 cm<sup>-1</sup> (τάση O-H), 2947cm<sup>-1</sup> (τάση C-H), 1651 cm<sup>-1</sup> (τάση C=O), 1420 cm<sup>-1</sup> (δονήσεις κάμψεις CH<sub>2</sub>) , 1284 cm<sup>-1</sup> (τάση C-N).



**Εικόνα Γ.24:** Φάσμα FT-IR καθαρού PVP 40.000.

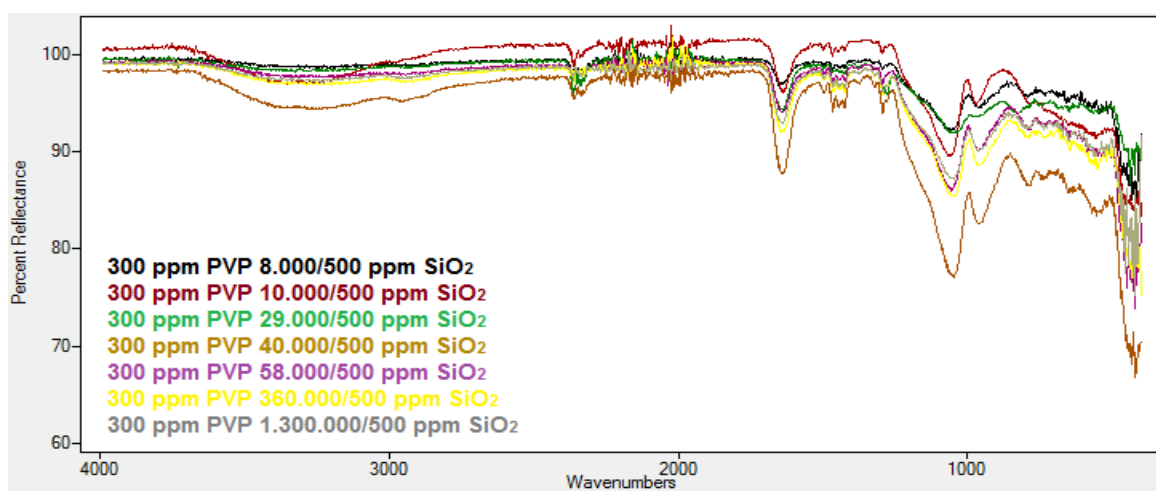
Όπως ήταν αναμενόμενο, τα φάσματα FT-IR των PVP ήταν πανομοιότυπα ανεξαρτήτως μοριακού βάρους (Παράρτημα Εικόνα Π.8).

Στην Εικόνα Γ.25 παρατίθενται τα φάσματα FT-IR του πολυμερούς PVP 40.000 σε καθαρή μορφή, του ιζήματος που λήφθηκε από το πείραμα σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος και το φάσμα FT-IR του προσχηματισμένου SiO<sub>2</sub>. Το φάσμα του ιζήματος φέρει χαρακτηριστικές κορυφές τόσο του πολυμερούς PVP, όσο και του διοξειδίου του πυριτίου όπως φαίνεται από την Εικόνα Γ.25. Από το συμπέρασμα του αποτελέσματος, επιβεβαιώνει το σενάριο, σύμφωνα με το οποίο το πολυμερές «παγιδεύεται» από τις άμορφες μάζες του SiO<sub>2</sub> κατά τον πολυμερισμό του και κατακρημνίζεται μαζί με αυτό.



**Εικόνα Γ.25:** Φάσματα FT-IR: (κόκκινο) φάσμα του PVP 40.000 σε καθαρή μορφή, (πράσινο) φάσμα του Aerosil 200, (μπλέ) φάσμα ιζήματος που σχηματίζεται στη διάρκεια πολυμερισμού του πυριτικού οξέος παρουσία 300 ppm πολυμερούς PVP 40.000.

Τα συμπεράσματα που εξαγονται από τα υπόλοιπα φάσματα των ιζημάτων διαφορετικών M.W του πολυμερούς, είναι όμοια εφόσον εμφανίζουν πανομοιότυπα φάσματα όπως επιβεβαιώνεται από την Εικόνα Γ.26.

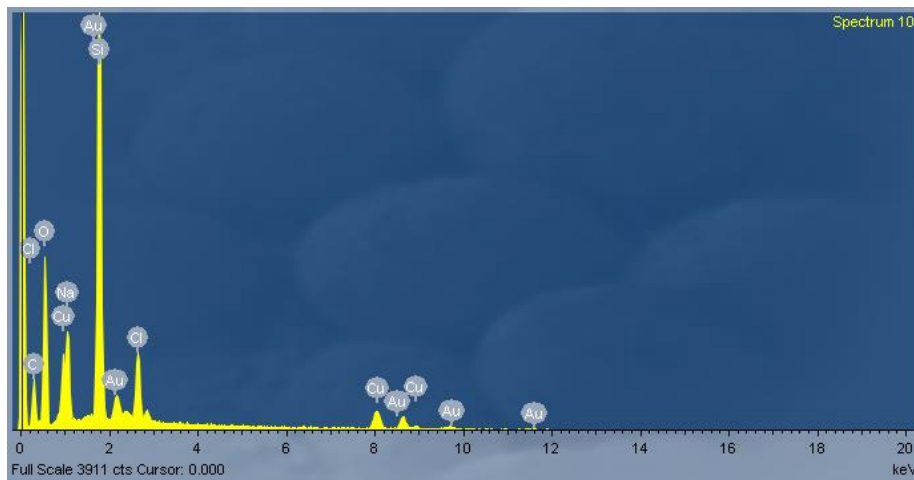


**Εικόνα Γ.26:** Φάσματα FT-IR ιζημάτων του διοξειδίου του πυριτίου κατά την προσπάθεια σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος από το πολυμερές διαφόρων Mw.

### Στοιχειακή Ανάλυση (EDS)

Η παγίδευση του πολυμερούς στα απομονωθέντα ιζήματα επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της Στοιχειακής Ανάλυσης. Η παρουσία του άνθρακα σε μεγάλες ποσότητες, πέραν των αναμενόμενων πυριτίου και οξυγόνου, επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα της φασματοσκοπίας FT-IR την παρουσία του πολυμερούς στα ιζήματα. Πιο κάτω παρατίθεται αντιπροσωπευτικό παράδειγμα για το ίζημα που συλλέχθηκε από τα πειράματα σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος από το πολυμερές PVP 58.000.





**Εικόνα Γ.27:** Στοιχειακή Ανάλυση των ιζημάτων που συλλέχθηκε από τα πειράματα σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος μέσω του πολυμερούς PVP 58.000.

**Πίνακας Γ.24:** Ποσοστά εμφάνισης των στοιχείων στα ληφθέντα ιζήματα από τα πειράματα σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος μέσω του πολυμερούς PVP 58.000.

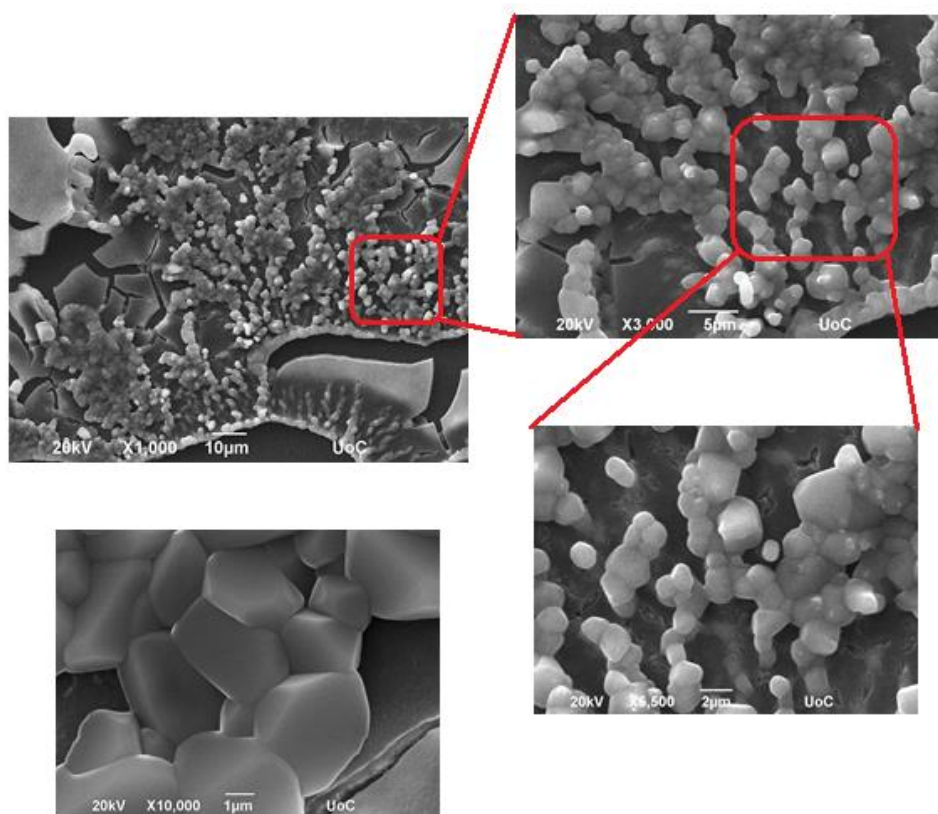
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corm.		Sigma	
C K	28.66	0.3176	26.40	1.08	39.51
O K	82.48	0.6546	36.85	0.78	41.40
Na K	12.71	0.8020	4.64	0.25	3.62
Si K	53.20	0.8907	17.47	0.36	11.18
Cl K	10.49	0.7321	4.19	0.16	2.13
Cu K	17.16	0.7942	6.32	0.33	1.79
Au M	9.74	0.6890	4.14	0.43	0.38
Totals			100.00		

Ο χρυσός που εμφανίζεται στην ανάλυση προέρχεται από τη διαδικασία sputtering που έχει αναπτυχθεί στο αντίστοιχο πειραματικό μέρος του Κεφαλαίου Β, ο χαλκός προέρχεται από το υπόστρωμα τοποθέτησης του δείγματος ενώ το νάτριο και το χλώριο από τη διαδικασία ρύθμισης του pH των διαλυμάτων.

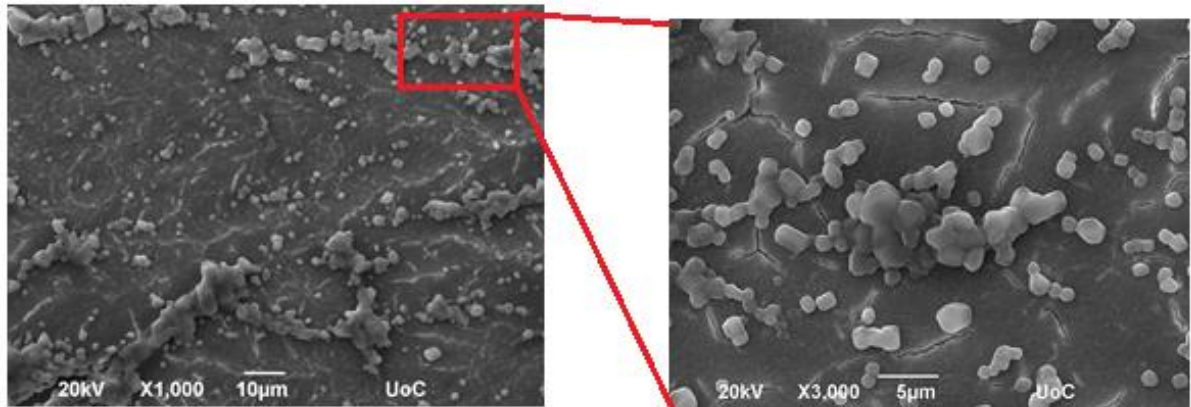
#### *Χαρακτηρισμός με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)*

Προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση στη μορφολογία των σχηματιζόμενων μορφών διοξειδίου του πυριτίου, πραγματοποιήθηκε μελέτη

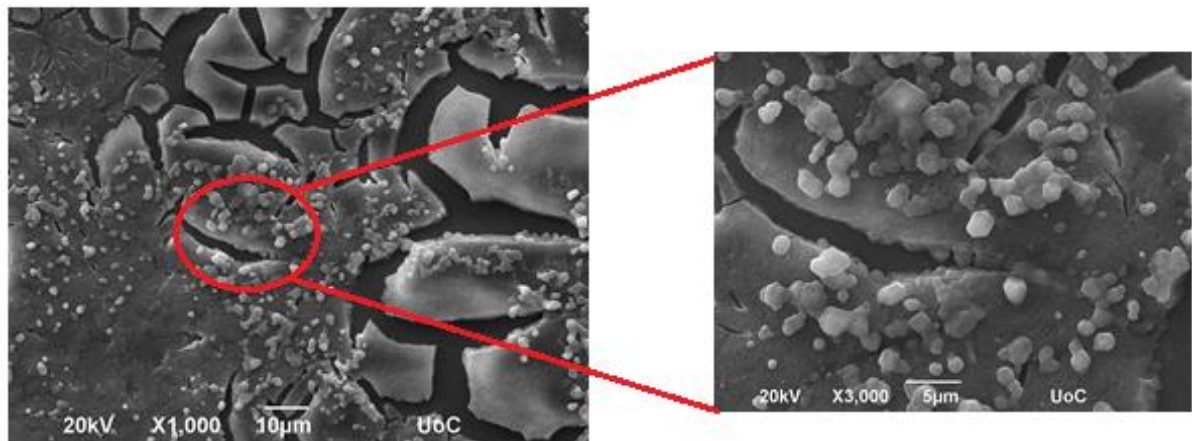
με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Οι οπτικές απεικονίσεις ελήφθησαν από ιζήματα σχηματισμένα σε pH = 7.0, μετά από 72 ώρες πολυμερισμού, παρουσία PVP συγκέντρωσης 300 ppm. Αξιοσημείωτο είναι το ότι το PVP 8.000 ήταν το μοναδικό πολυμερές που επέτρεψε σχηματισμό λευκού νεφελώδους ιζήματος στο πρώτο 24-ωρο. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με τις οπτικές παρατηρήσεις σε διαλύματα που περιείχαν τα υπόλοιπα πολυμερή PVP μεγαλύτερου μοριακού βάρους, στα οποία ο σχηματισμός θολώματος/ιζήματος ελάμβανε χώρα πέραν των 24 ωρών. Έτσι μας δόθηκε η δυνατότητα να μελετήσουμε την μορφολογία των σωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου στις 24 ώρες, στις 48 ώρες, στις 72 ώρες, αλλά ακόμη και στις 96 ώρες, δηλαδή ένα ακόμη 24-ωρο μετά το πέρας του 3-ήμερου πειράματος.



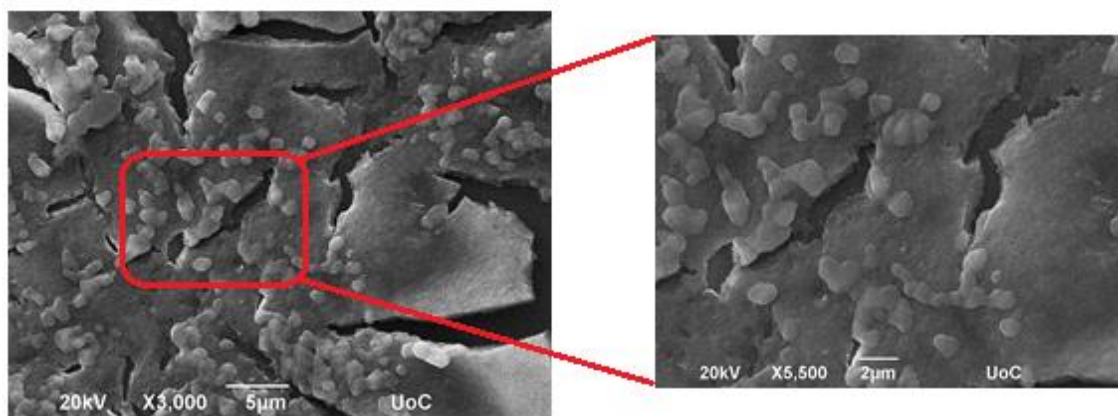
**Εικόνα Γ.28:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 24 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 300 ppm PVP 8.000.



**Εικόνα Γ.29:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 48 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 300 ppm PVP 8.000.



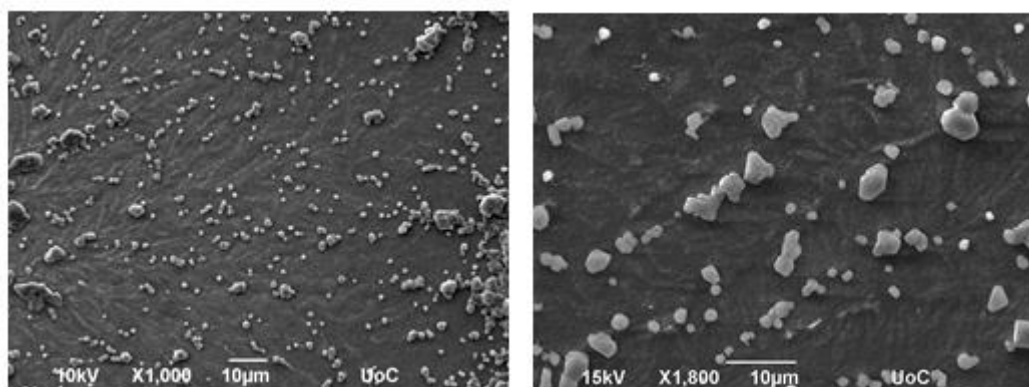
**Εικόνα Γ.30:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 72 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 300 ppm PVP 8.000.



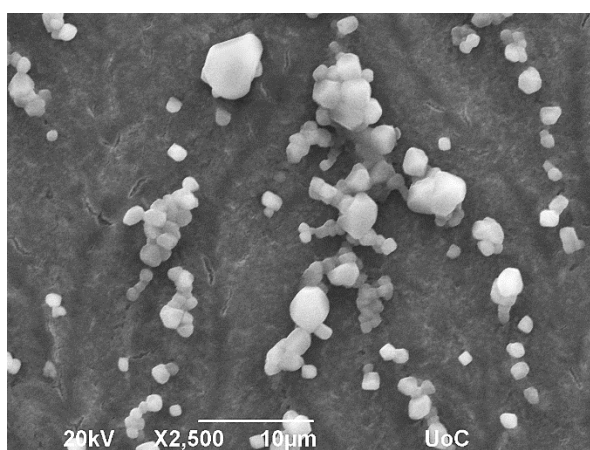
**Εικόνα Γ.31:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 96 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 300 ppm PVP 8.000.

Στην Εικόνα Γ.28 παρουσιάζεται η οπτική απεικόνιση του ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου παρουσία του πολυμερούς PVP 8.000, 24 ώρες μετά την έναρξη του πολυμερισμού. Παρατηρούνται ξεκάθαρα συσσωματώματα σωματιδίων  $\text{SiO}_2$ , τα οποία σχηματίζονται από πρωτογενή σωματίδια  $\text{SiO}_2$ , μεγέθους 3-4  $\mu\text{m}$  (βλ. Εικόνα Γ-28 κάτω αριστερά). Στις 48 ώρες 72, και 96 ώρες, Εικόνες Γ.29, Γ.30, Γ.31, τα συσσωματώματα συνεχίζουν να διατηρούν την ίδια μορφολογία και δεν φαίνεται να αυξάνονται σε μέγεθος, αλλά ούτε και αλλάζει η έκταση της συσσωμάτωσης.

Πανομοιότυπες ήταν και οι απεικονίσεις και των υπόλοιπων ιζημάτων που συλλέχθηκαν στις 72 ώρες (Εικόνες Γ.32-Γ.37) παρουσία πολυμερών PVP υψηλότερων μοριακών βαρών. Τα συσσωματώματα βρίσκονται διάσπαρτα στο χώρο.

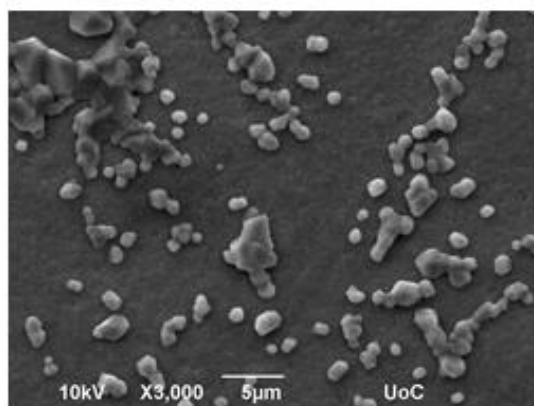


**Εικόνα Γ.32:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 72 ώρες πολυμερισμού σε  $\text{pH} = 7.0$  παρουσία 300 ppm PVP 10.000.

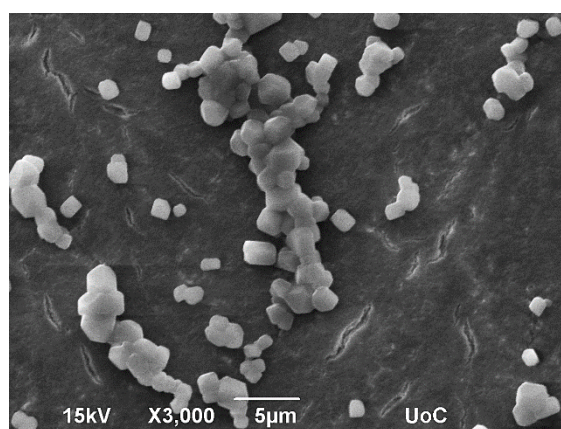


**Εικόνα Γ.33:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 72 ώρες πολυμερισμού σε  $\text{pH} = 7.0$  παρουσία 300 ppm PVP 29.000.

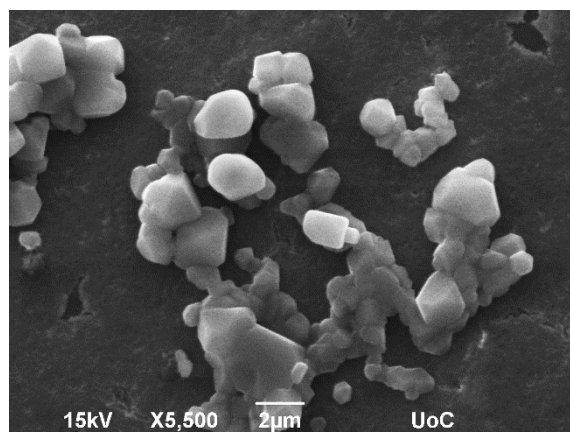




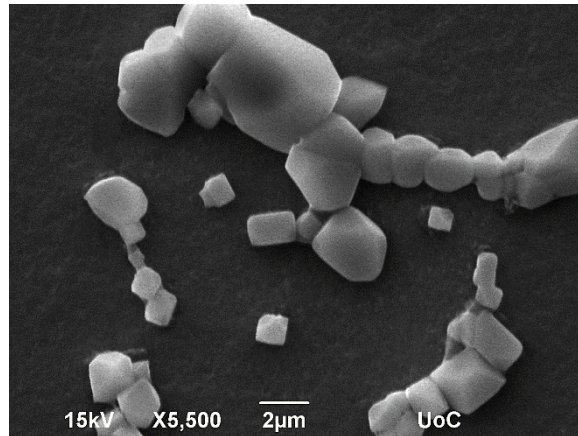
**Εικόνα Γ.34:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 72 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 300 ppm PVP 40.000.



**Εικόνα Γ.35:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 72 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 300 ppm PVP 58.000.



**Εικόνα Γ.36:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 72 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 300 ppm PVP 360.000.



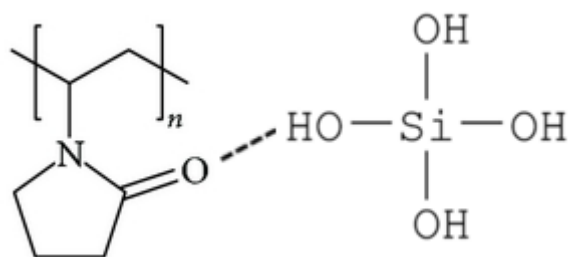
**Εικόνα Γ.37:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 72 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 300 ppm PVP 1.300.000.

Συμπερασματικά μπορεί να σχολιαστεί ότι δεν παρατηρούνται δραματικές διαφορές στα ιζήματα  $\text{SiO}_2$  που απομονώθηκαν από διαλύματα πολυμερισμού πυριτικού οξέος, παρουσία των πολυμερών PVP, αναφορικά με τη μορφολογία τους, το μέγεθός τους και την έκταση συσσωμάτωσης.

## **Γ.2: Πιθανός μηχανισμός παρεμπόδισης και υπολογισμός μοριακού λόγου Si:O**

Η παρατηρούμενη σταθεροποιητική επίδραση των ουδέτερων πολυμερών πολυβινυλικής πυρρολιδόνης στις διαλυτές μορφές πυριτικού οξέος (μονο- και διπυριτικό οξύ) προϋποθέτει την ανάπτυξη κάποιου είδους αλληλεπίδρασης μεταξύ τους. Αρχικά, μπορεί να αποκλειστεί η ανάπτυξη ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, αφού οι πολυμερικές αλυσίδες των PVP είναι ουδέτερες. Η αλληλεπίδραση μεταξύ τους, άρα, θα πρέπει να οφείλεται σε σχηματισμό δεσμών υδρογόνου που λαμβάνει χώρα μεταξύ των ομάδων σιλανολών ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) των πυριτικών ειδών και του ατόμου οξυγόνου του κυκλικού αμιδίου  $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ . Εφόσον η πολυβινυλική πυρρολιδόνη είναι κυκλικό αμίδιο, τα άτομα αζώτου βρίσκονται σε επίπεδη διαμόρφωση λόγω του αμιδικού δεσμού και δεν μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου (καθώς το μονήρες ζεύγος συμμετέχει στον αμιδικό δεσμό). Είναι συνεπώς λογικό να υποθέσουμε ότι τα άτομα αζώτου δεν συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση με το πυριτικό οξύ. Συμπεραίνουμε ότι η πολυβινυλική πυρρολιδόνη αλληλεπιδρά μέσω δεσμών

υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου της καρβονυλικής ομάδας των δακτυλίων πυρρολιδόνης και τις σιλανόλες του πυριτικού οξέος, Εικόνα Γ.38.



**Εικόνα Γ.38:** Πιθανός μηχανισμός παρεμπόδισης με ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ ομάδων καρβονυλίου του PVP και πυριτικού οξέος.

Κάθε άτομο οξυγόνου της καρβονυλικής ομάδας του PVP μπορεί, θεωρητικά, να συνάψει το μέγιστο δυο δεσμούς υδρογόνου, εξαιτίας της παρουσίας δυο μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων τα οποία φέρει. Οπότε, κάθε οξυγόνο θα μπορούσε, εν δυνάμει, να σταθεροποιήσει δύο μόρια πυριτικού οξέος. Αυτό μεταφράζεται σε (θεωρητικό) μοριακό λόγο Si:O = 2. Έτσι θεωρήθηκε σκόπιμο να εκτιμηθεί ο μοριακός λόγος Si:O, ο οποίος απαντάται στα διαλύματα που μελετήθηκαν.

Για να εκτιμηθεί ο μοριακός λόγος Si:O, ακολουθείται η παρακάτω υπολογιστική μέθοδος:

Για παράδειγμα ας πάρουμε τα 40 ppm PVP 40.000.

*Υπολογισμός συγκέντρωσης PVP 40.000 από ppm σε μM:*

$$40 \text{ ppm PVP } 40.000 = \mathbf{1 \mu\text{M PVP } 40.000}$$

*Υπολογισμός πυριτικού οξέος που σταθεροποιείται από το PVP 40.000:*

Σταθεροποιούνται 4 ppm SiO<sub>2</sub> από τα 40 ppm PVP 40.000 κατά την 24<sup>η</sup> ώρα (151ppm – 147ppm = 4 ppm SiO<sub>2</sub>).

$$4/60 = \mathbf{0,06666 \text{ mM}}$$

πυριτικό οξύ σταθεροποιείται από το PVP 40.000.

\*Mw SiO<sub>2</sub> = 60 Da.

Υπολογισμός μορίων πυριτικού οξέος που σταθεροποιούνται από κάθε πολυμερική αλυσίδα του PVP 40.000:

$$(0,06666/1\mu\text{M}) * 1000 = \mathbf{66,66 \text{ μόρια πυριτικού οξέος.}}$$

Υπολογισμός % φόρτωσης του PVP 40.000 από πυριτικό οξύ:

$$(66,66 * 100) / 720 = \mathbf{9,26\%}$$

\*Το PVP 40.000 φέρει 360 μονάδες βινυλικής πυρρολιδόνης που μπορούν να σταθεροποιήσουν  $2 \times 360 = 720$  μόρια πυριτικού οξέος

Υπολογισμός μοριακού λόγου Si:O:

$$\text{Μοριακός λόγος Si:O} = (9,26 * 2) / 100 = \mathbf{0,19}$$

Στον Πίνακα Γ.25 παρατίθενται οι αντίστοιχοι μοριακοί λόγοι για κάθε συγκέντρωση και για κάθε πολυμερές PVP.

**Πίνακας Γ.25:** Μοριακός λόγος Si:O για PVP διαφόρων M.B. και σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.00 μετά από 24 ώρες πολυμερισμού.

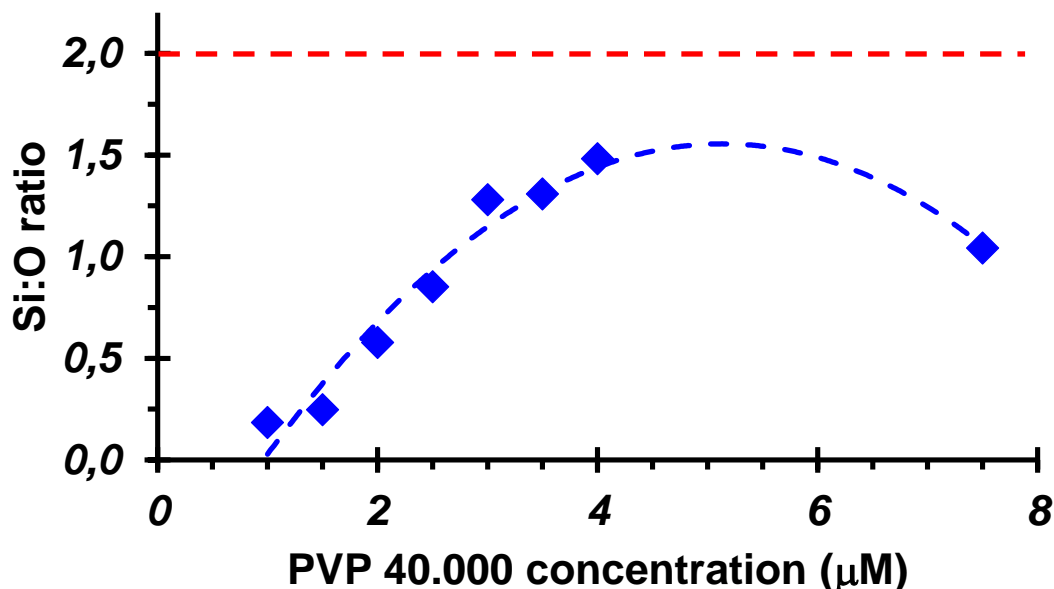
Συγκέντρωση PVP	PVP 8.000	PVP 10.000	PVP 29.000	PVP 40.000	PVP 58.000	PVP 360.000	PVP 1.300.000
40 ppm	0,32	0,37	0,14	<b>0,19</b>	0,20	0,22	0,27
60 ppm	0,37	0,43	0,34	0,25	0,52	0,60	0,71
80 ppm	0,86	0,87	0,83	0,58	0,83	0,89	1,04
100 ppm	1,06	1,15	0,94	0,85	0,98	1,13	1,20
120 ppm	1,27	1,30	1,22	1,28	1,36	1,39	1,51
140 ppm	1,18	1,20	1,15	1,31	1,30	1,32	1,36
160 ppm	1,18	1,20	1,17	1,48	1,46	1,54	1,55
300 ppm	0,81	0,87	0,88	1,04	1,04	1,06	1,07

Η μέγιστη τιμή του λόγου Si:O δεν πρέπει να υπερβαίνει το θεωρητικό μέγιστο του 2 και αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματά μας.

Πιο κάτω παρατίθεται ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της εξάρτησης του μοριακού λόγου Si:O για το πολυμερές PVP 40.000 μετά από 24 ώρες διαδικασίας του πολυμερισμού, βλ. Εικόνα Γ.39. Τα αντίστοιχα γραφήματα για



τα υπόλοιπα πολυμερή PVP παρατίθενται στο Παράρτημα (Εικόνα Π.16-Π.22).



**Εικόνα Γ.39:** Η εξάρτηση του μοριακού λόγου Si:O (Si από πυριτικό οξύ και O από το οξυγόνο του PVP για το PVP 40.000 μετά από 24 ώρες πολυμερισμού.

### Γ.3: Ανακεφαλαίωση συμπερασμάτων Κεφαλαίου Γ

Στο Κεφάλαιο Γ έγινε μελέτη της παρεμπόδισης πολυμερισμού του πυριτικού οξέος από τα υπό μελέτη πολυμερή PVPs σε διάφορα μοριακά βάρη με αύξηση της πολυμερικής αλυσίδας από 72 μέχρι και 11,712 μονάδων βινυλικής πυρρολιδόνης. Τα ουδέτερα αυτά πολυμερή είναι ικανά να παρεμποδίσουν και να επιβραδύνουν την πολυσυμπύκνωση του πυριτικού οξέος. Προτείνεται ότι τα πολυμερή PVP σταθεροποιούν τα διαλυτά πυριτικά είδη, δηλαδή τα μονομερή και διμερή, μέσω ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου της καρβονυλικής ομάδας των δακτυλίων πυρρολιδόνης και των υδροξυλομάδων του πυριτικού οξέος. Η σταθεροποίηση των μονο- και δι-πυριτικών μονάδων επιβεβαιώνεται από πειράματα με τη χρήση φασματοσκοπίας  $^{29}\text{Si}$  NMR από προηγούμενη έρευνα<sup>[6]</sup> που έγινε στο εργαστήριο.

Κατά τη μελέτη της παρεμποδιστικής ικανότητας των PVPs σε χρονική περίοδο 3 ημερών, βρέθηκε ότι η αποδοτικότητα των PVPs παρουσιάζει μια κοινή τάση κατά την οποία παρατηρείται ελαφρά αύξηση των επιπέδων των διαλυτών μορφών πυριτικού οξέος από τη συγκέντρωση του PVP των 100 ppm έως τα 160 ppm. Επιπρόσθετα, παρατηρείται περαιτέρω αύξηση στη συγκέντρωση των 300 ppm όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη σταθεροποίηση. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις, 40 ppm - 80 ppm, η ικανότητα τους να παρεμποδίσουν τον πολυμερισμό είναι ελάχιστη, με τα επίπεδα του πυριτικού οξέος να κυμαίνονται λίγο πιο πάνω από το διάλυμα αναφοράς. Τα ποσοστά σταθεροποίησης πυριτικού οξέος, τα οποία επιτυγχάνουν τα εξεταζόμενα πολυμερή PVP στις βέλτιστες δόσεις των 300 ppm είναι κατά σειρά: 55% (PVP 8.000), 57% (PVP 10.000), 58% (PVP 29.000), 63% (PVP 40.000), 64% (PVP 58.000), 64% (PVP 360.000) και 64% (PVP 1.300.000) σε σχέση με το control σε ποσοστό 29%. Παρατηρείται μικρή αυξητική τάση στην παρεμποδιστική δράση από τα μοριακά βάρη από 8.000 μέχρι 29.000, ενώ για τα μοριακά βάρη από 40.000 μέχρι και 1.300.000 η παρεμποδιστική τους δράση είναι η ίδια.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών, παρατηρείται ο σχηματισμός ιζημάτων μετά από 24 ώρες πολυμερισμού, μελέτη των οποίων με EDS και IR οδηγεί στο συμπέρασμα πως το πολυμερές παγιδεύεται μέσα στη μήτρα του σχηματιζόμενου διοξειδίου του πυριτίου.

Κατά τις πρώτες οκτώ ώρες παρακολούθησης του πολυμερισμού, εξετάστηκαν οι λειτουργικές συγκεντρώσεις των 100 ppm (όπου παρατηρείται η βελτίωση της παρεμποδιστικής δράσης κατά το πρώτο 24-ωρο στα 3-ήμερα πειράματα) και των 300 ppm (βέλτιστη συγκέντρωση 3-ημερων πειραμάτων). Ανεξαρτήτως της αύξησης του μοριακού βάρους, όλα τα PVPs επιδुकνύουν παρεμποδιστική ικανότητα, ενώ το PVP 1.300.000 (ενδεικτικά στη συγκέντρωση των 100 ppm) καταφέρνει να σταθεροποιήσει έως και 163 ppm και στη συγκέντρωση των 300 ppm το ίδιο PVP σταθεροποιεί 200 ppm διαλυτών μορφών πυριτικού οξέος πάνω από το διάλυμα αναφοράς. Ακόμη και στα πειράματα αυτά, η αύξηση της πολυμερικής αλυσίδας δεν επηρεάζει αισθητά την αποτελεσματικότητα στη παρεμποδιστική ικανότητα των

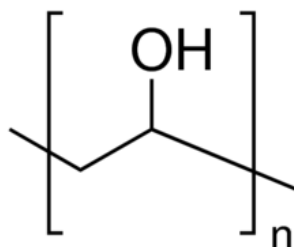
πολυμερών, ίδια παρατήρηση επιβεβαιώνεται επίσης και στα 3-ήμερα πειράματα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Δ:

### Μελέτη διαλυτότητας του $\text{Si}(\text{OH})_4$ σε υδατικά διαλύματα παρουσία PVP και συμπαραεμποδιστών

#### Δ.1: Πολυβινυλική Αλκοόλη

Η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) είναι ένα υδατοδιαλυτό ουδέτερο πολυμερές το οποίο δεν παρασκευάζεται με απευθείας πολυμερισμό της βινυλικής αλκοόλης μιας και αυτή τείνει οδηγούμενη από θερμοδυναμικούς λόγους, να μετατρέπεται αυθόρμητα στην ενολική μορφή της ακεταλδεΐδης. Αντίθετα παράγεται, με περιορισμούς στην κινητική της αντίδρασης, από το πρόδρομο ομοπολυμερές πολυοξικού βινυλεστέρα - polyvinyl acetate (PVAc). Ο πολυμερισμός του γίνεται με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών συνήθως σε αλκοολικό διάλυμα (μεθανόλη, αιθανόλη). Το PVA παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα με υδρόλυση του PVAc, συνήθως σε ένα απλό αντιδραστήριο. Διάφορες "τάξεις" PVA λαμβάνονται ανάλογα τον βαθμό υδρόλυσης. Το PVA χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία χαρτιού, στην κλωστοϋφαντουργία και ως υδατοδιαλυτό υλικό συσκευασίας με πολύ καλές οπτικές ιδιότητες. Είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο υδατοδιαλυτό πολυμερές παγκοσμίως. Το PVA είναι μια πολυαλκοόλη και σε ουδέτερα pH, το πολυμερές παραμένει ουδέτερο. Ο μοριακός τύπος είναι  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$  και ο συντακτικός απεικονίζεται στην Εικόνα Δ.1.



**Εικόνα Δ.1:** Σχηματική δομή της πολυβινυλικής αλκοόλης.

Με τη χρήση του PVA στο συγκεκριμένο σύστημα πυριτικού οξέος παρουσία PVP (το οποίο μελετήθηκε διεξοδικά στο Κεφάλαιο Γ) επιθυμούμε να διερευνήσουμε την επίδρασή της (αύξηση ή μείωση) σε αυτή του PVP, βασιζόμενοι στις πιθανές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ομάδων αλκοόλης του PVA και των οξυγόνων του αμιδίου του PVP.

Για τις ανάγκες της παρούσης έρευνας χρησιμοποιούνται πολυμερή PVA με βαθμό υδρόλυσης 98-99%, μικρού μοριακού βάρους με μέση μοριακή μάζα MW 11.000-31.000 gr mol<sup>-1</sup>, μεσαίου μοριακού βάρους με μέση μοριακή μάζα MW 57.000-66.000 gr mol<sup>-1</sup> και μεγάλου μοριακού βάρους με μέση μοριακή μάζα MW 88.000-97.000 gr mol<sup>-1</sup>.

Για τη διευκόλυνση των υπολογισμών και της διεξαγωγής των πειραμάτων, επιλέξαμε το μέσο όρο του μοριακού βάρους για το κάθε πολυμερές PVA, δηλαδή για του μικρού μοριακού βάρους Mw 21.000, για του μεσαίου μοριακού βάρους Mw 61.500 και για του μεγάλου μοριακού βάρους Mw 92.500. Τα αντίστοιχα μοριακά βάρη των PVPs που επιλέγηκαν ήταν όσο γινόταν πιο κοντά σε αυτά των PVAs, PVP 10.000, PVP 40.000 και PVP 58.000, αντιστοίχως. Χρησιμοποιήθηκε η συγκέντρωση 300 ppm για κάθε PVP εφόσον ήταν η βέλτιστη συγκέντρωση στην σταθεροποίηση διαλυτών μορφών πυριτικού οξέος με μοριακή αναλογία PVP/PVA 1:1. Έτσι, λοιπόν, για κάθε 300 ppm PVA πρέπει να υπολογιστούν και τα αντίστοιχα ppm των PVAs, βλ.Πίνακα Δ.1.

**Πίνακας Δ.1:** Αναλογία PVP/PVA 1:1

PVP	PVA
300 ppm PVP 10.000	630 ppm PVA 21.000 (Low MW)
300 ppm PVP 40.000	460 ppm PVA 61.500 (Medium MW)
300 ppm PVP 58.000	480 ppm PVA 92.500 (High MW)

Αντιπροσωπευτικά για τα 300 ppm PVP 10.000, ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε ως εξής:

Ισχύει: 300 ppm αντιστοιχούν σε 0.3 g / 1000 mL.

Συνεπώς:  $0.3\text{g} / 10.000 = 0.00003 \text{ moles PVP } 10.000$ .

Με την αναλογία PVP/PVA 1:1 :

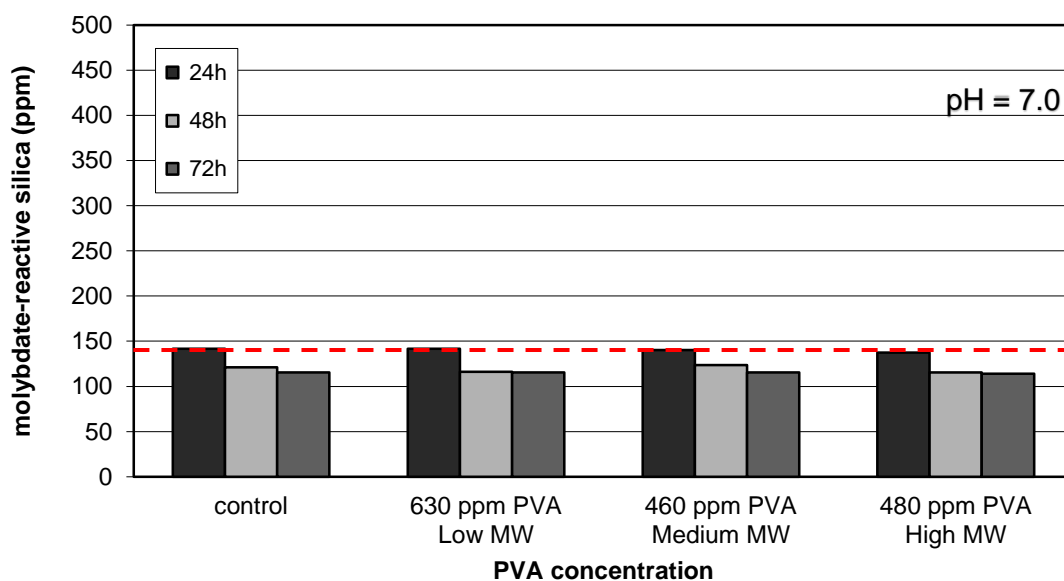
1 mole PVA 21.000 περιέχει 21.000g, έτσι 0.00003 moles PVA περιέχονται 0.63g PVA. Μετατροπή των 0.63g σε ppm, αντιστοιχεί σε 630 ppm PVA 21.000.

#### **Δ.1.1: Αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος παρουσία PVA σε 3-ήμερα πειράματα**

Αρχικά, θα πρέπει να μελετηθεί η πιθανή παρεμποδιστική ικανότητα των πολυμερών PVA. Τα αποτελέσματα 3ήμερων πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα Δ.2 και στην Εικόνα Δ.2.

**Πίνακας Δ.2:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, σε διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης πυριτικών 500 ppm, με προσθήκη πολυμερών PVA διαφόρων Mw, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<b><u>PVA</u></b>	<b><u>24h</u></b>	<b><u>48h</u></b>	<b><u>72h</u></b>
Control	142	121	116
630 ppm PVA Low MW	142	116	116
460 ppm PVA Medium MW	140	124	116
480 ppm PVA High MW	138	116	114



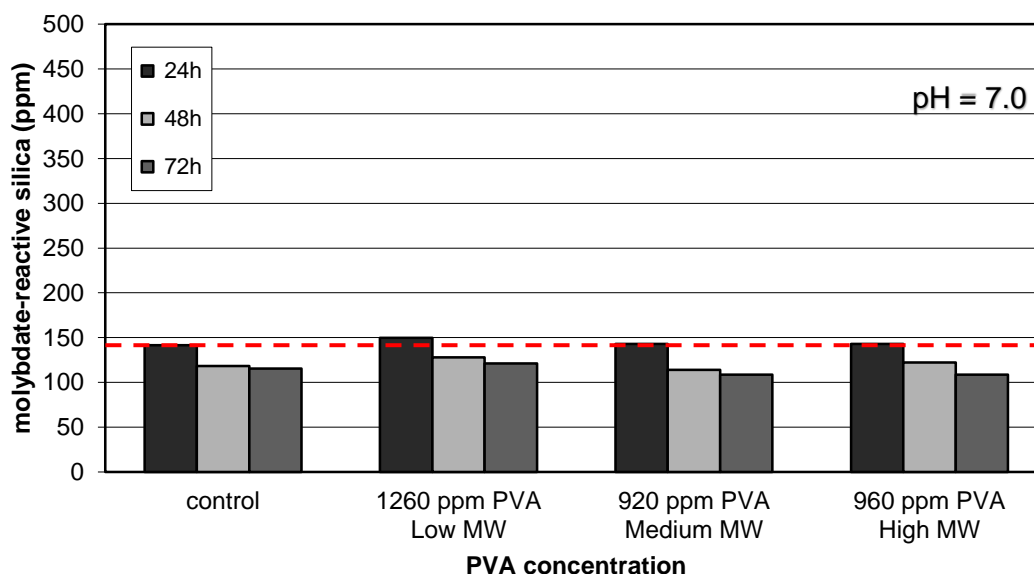
**Εικόνα Δ.2:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVA διαφόρων Mw και σε συγκεντρώσεις 630, 460 και 480 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Ο πίνακας Δ.2 και η εικόνα Δ.2 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για τα εξεταζόμενα PVA. Είναι εύκολο να παρατηρηθεί πως δεν υπάρχει καμία διαφορά μεταξύ των πειραμάτων σταθεροποίησης και των πειραμάτων control.

Στον Πίνακα Δ.3 και Εικόνα Δ.3 παρουσιάζονται αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος σε διαλύματα στα οποία έχουν διπλασιαστεί οι συγκεντρώσεις των πολυμερών PVA. Τα αποτελέσματα δεν παρουσιάζουν καμία διαφορά με τα προηγούμενα.

**Πίνακας Δ.3:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, σε διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης πυριτικών 500 ppm, με προσθήκη πολυμερών PVA διαφόρων Mw, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<u>PVA</u>	<u>24h</u>	<u>48h</u>	<u>72h</u>
Control	142	118	116
1260 ppm PVA Low Mw	150	128	121
920 ppm PVA Medium Mw	143	114	109
960 ppm PVA High Mw	143	122	109



**Εικόνα Δ.3:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVA διαφόρων Mw και σε συγκεντρώσεις 1260, 920 και 960 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

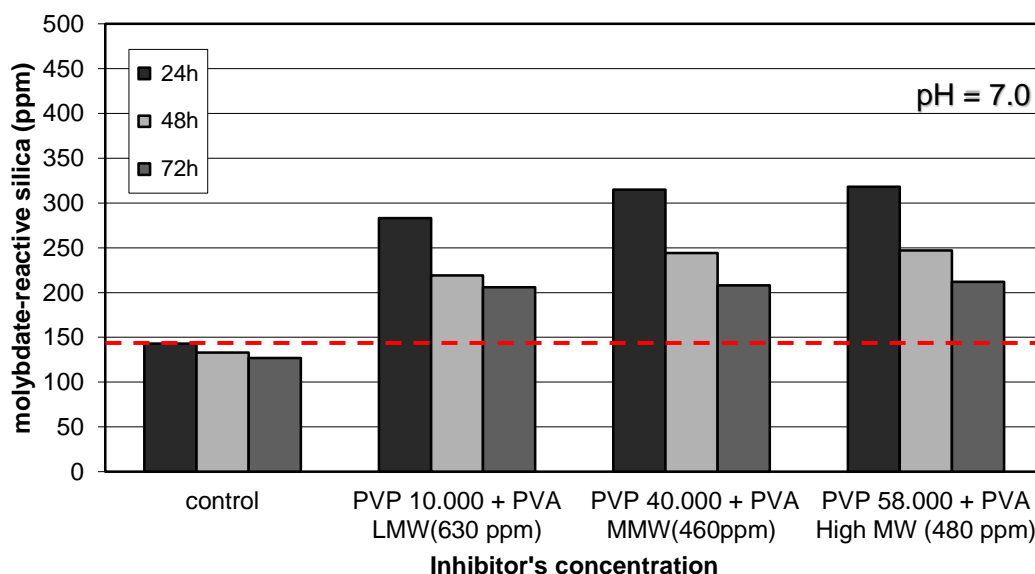
#### **Δ.1.2: Αποτελέσματα προσθήκης πολυβινυλικής αλκοόλης σε διαλύματα $Si(OH)_4$ παρουσία πολυβινυλικής πυρρολιδόνης σε 3-ήμερα πειράματα**

Όπως έχει αναφερθεί, ο στόχος αυτών των πειραμάτων είναι να αναδειχθεί η πιθανή συνέργεια των πολυμερών PVP και PVA στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος. Σε μια σύντομη σύγκριση του Πίνακα Δ.4 και της Εικόνας Δ.4 με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των πειραμάτων σταθεροποίησης με PVP 3-ήμερης διάρκειας, βλ. Πίνακα Δ.5 και Εικόνα Δ.5, τα ραβδογράμματα είναι πανομοιότυπα. Αυτό που γίνεται αντιληπτό είναι πως η πολυβινυλική αλκοόλη φαίνεται να μην επηρεάζει καθόλου την παρεμποδιστική ικανότητα των πολυμερών PVP.



**Πίνακας Δ.4:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης πυριτικών 500 ppm, σε pH = 7.0, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων, παρουσία πολυμερών PVP και PVA διαφόρων Mw. Το PVP βρίσκεται σε σταθερή συγκέντρωση 300 ppm.

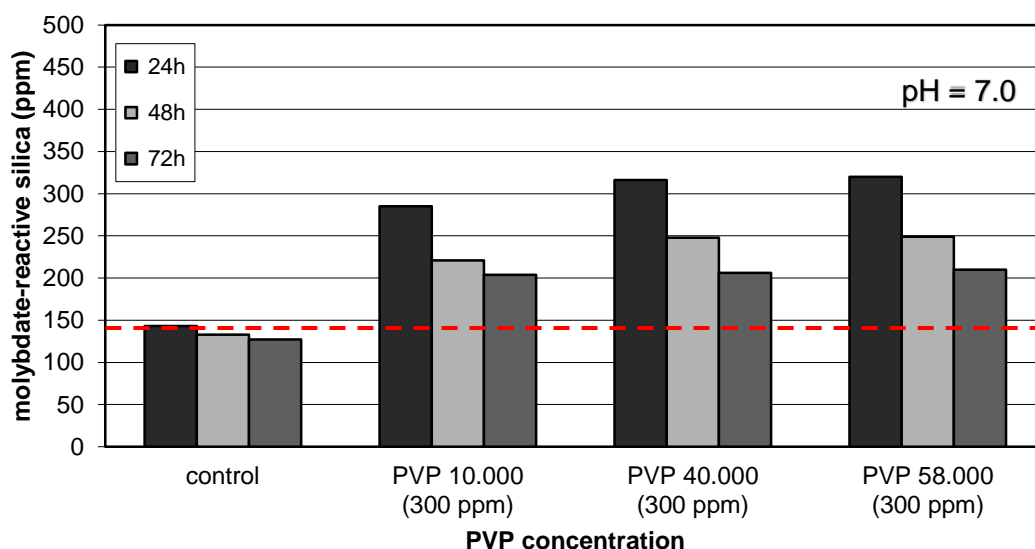
<b><u>Inhibitor's concentration</u></b>	<b><u>24h</u></b>	<b><u>48h</u></b>	<b><u>72h</u></b>
Control	143	133	127
PVP 10.000 + 630 ppm PVA Low Mw	283	219	206
PVP 40.000 + 460 ppm PVA Medium Mw	315	244	208
PVP 58.000 + 480 ppm PVA High Mw	318	247	212



**Εικόνα Δ.4:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων Mw σε σταθερή συγκέντρωση 300 ppm και PVA διαφόρων Mw, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

**Πίνακας Δ.5:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης πυριτικών 500 ppm, παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 300 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<b><u>PVP</u></b>	<b><u>24h</u></b>	<b><u>48h</u></b>	<b><u>72h</u></b>
Control	143	133	127
PVP 10.000 (300 ppm)	285	221	204
PVP 40.000 (300 ppm)	316	248	206
PVP 58.000 (300 ppm)	320	249	210

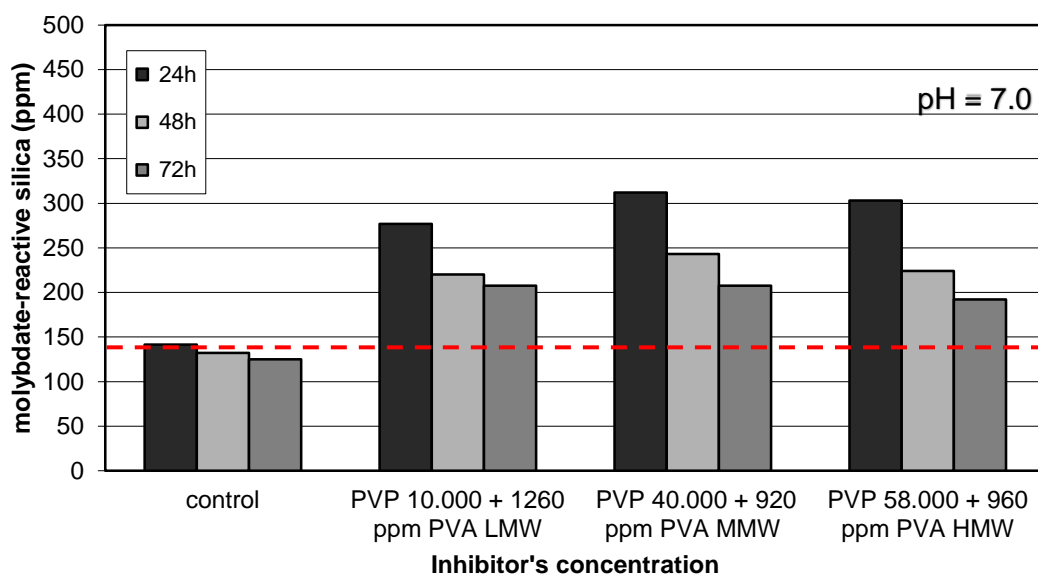


**Εικόνα Δ.5:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων Mw σε συγκέντρωση 300 ppm, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Στον Πίνακα Δ.6 και Εικόνα Δ.6 παρουσιάζονται αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος σε διαλύματα στα οποία έχουν διπλασιαστεί οι συγκεντρώσεις των πολυμερών PVA, παρουσία σταθερής συγκέντρωσης PVP (300 ppm). Τα αποτελέσματα δεν παρουσιάζουν καμία διαφορά με τα προηγούμενα.

**Πίνακας Δ.6:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης πυριτικών 500 ppm, σε pH = 7.0, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων, παρουσία PVP διαφόρων Mw και PVA διαφόρων Mw. Το PVP βρίσκεται σε σταθερή συγκέντρωση 300 ppm.

<u>Inhibitor's concentration</u>	<u>24h</u>	<u>48h</u>	<u>72h</u>
Control	142	132	125
PVP 10.000 + 1260 ppm PVA Low Mw	277	220	208
PVP 40.000 + 920 ppm PVA Medium Mw	312	243	208
PVP 58.000 + 960 ppm PVA High Mw	303	224	192



**Εικόνα Δ.6:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία PVP διαφόρων Mw σε σταθερή συγκέντρωση 300 ppm και PVA διαφόρων Mw, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Όπως ήταν αναμενόμενο, δεν παρατηρείται καμία αλλαγή των τιμών με προσθήκη διπλάσιας συγκέντρωσης PVA παρουσία PVP καθώς οι τιμές κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα σταθεροποίησης των 300 ppm των εκάστοτε PVP.

#### **Δ.1.3: Αποτελέσματα προσθήκης πολυβινυλικής αλκοόλης σε διαλύματα $\text{Si}(\text{OH})_4$ παρουσία πολυβινυλικής πυρρολιδόνης σε 8-ωρα πειράματα**

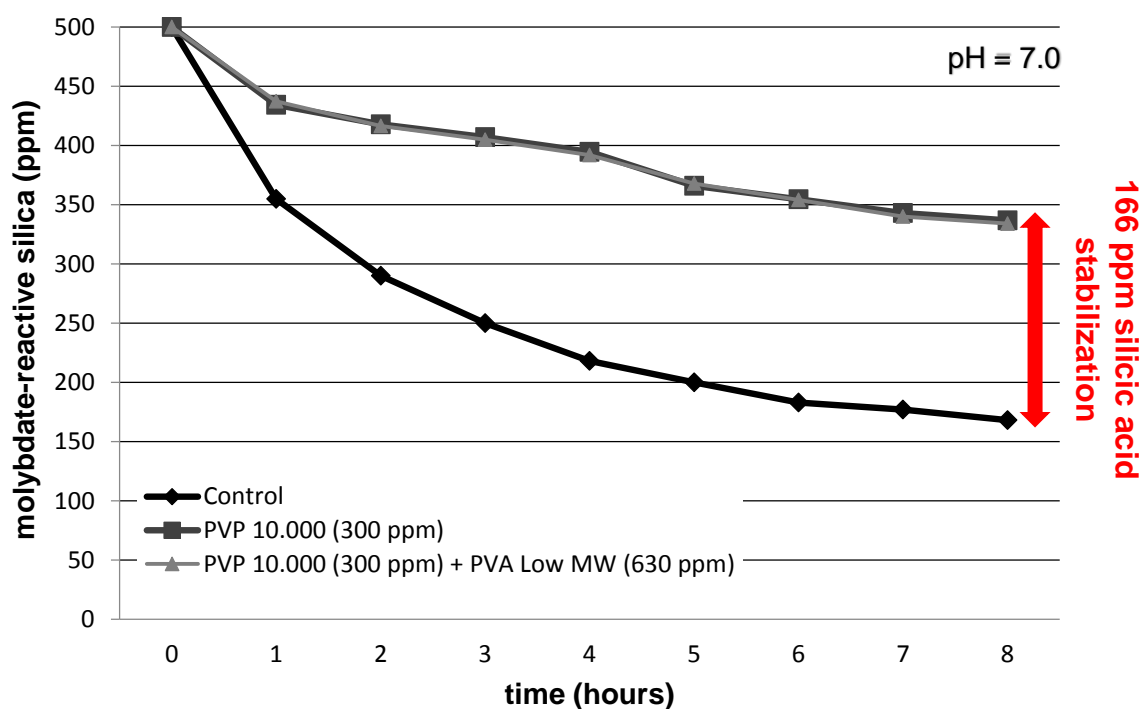
Με βάση τα μέχρι τώρα συσσωρευθέντα αποτελέσματα, δεν διαφαίνεται καμία διαφοροποίηση στη σταθεροποιητική ικανότητα του PVP, τουλάχιστον στις πρώτες 24 ώρες. Επομένως, κρίνεται απαραίτητο να γίνουν βραχυπρόθεσμα πειράματα 8 ωρών.

Σαν σημείο εκκίνησης αποφασίστηκε το σύστημα 300 ppm PVP, παρουσία 630 ppm PVA (μικρού MW). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα Δ.7 και στην Εικόνα Δ.7. Παρατηρείται ότι η σταθεροποίηση που παρατηρείται μετά από 8 ώρες (166 ppm) παρουσία και των δύο πολυμερών PVP και PVA είναι η ίδια που σημειώνεται παρουσία μόνο του πολυμερούς PVP.

Επομένως, στο συγκεκριμένο σύστημα “PVP (300 ppm) + PVA-LMW (630 ppm)” δεν υπάρχει επιπρόσθετη σταθεροποίηση.

**Πίνακας Δ.7:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία 300 ppm PVP 10.000 και 630 ppm PVA χαμηλού μοριακού βάρους PVA, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

<u>Time</u>	<u>Control</u>	<u>PVP 10.000 (300 ppm)</u>	<u>PVP 10.000 (300 ppm) + PVA Low Mw (630 ppm)</u>
0h	500	500	500
1h	355	435	437
2h	290	418	417
3h	250	407	405
4h	218	395	392
5h	200	366	368
6h	183	355	354
7h	177	343	340
8h	168	337	334



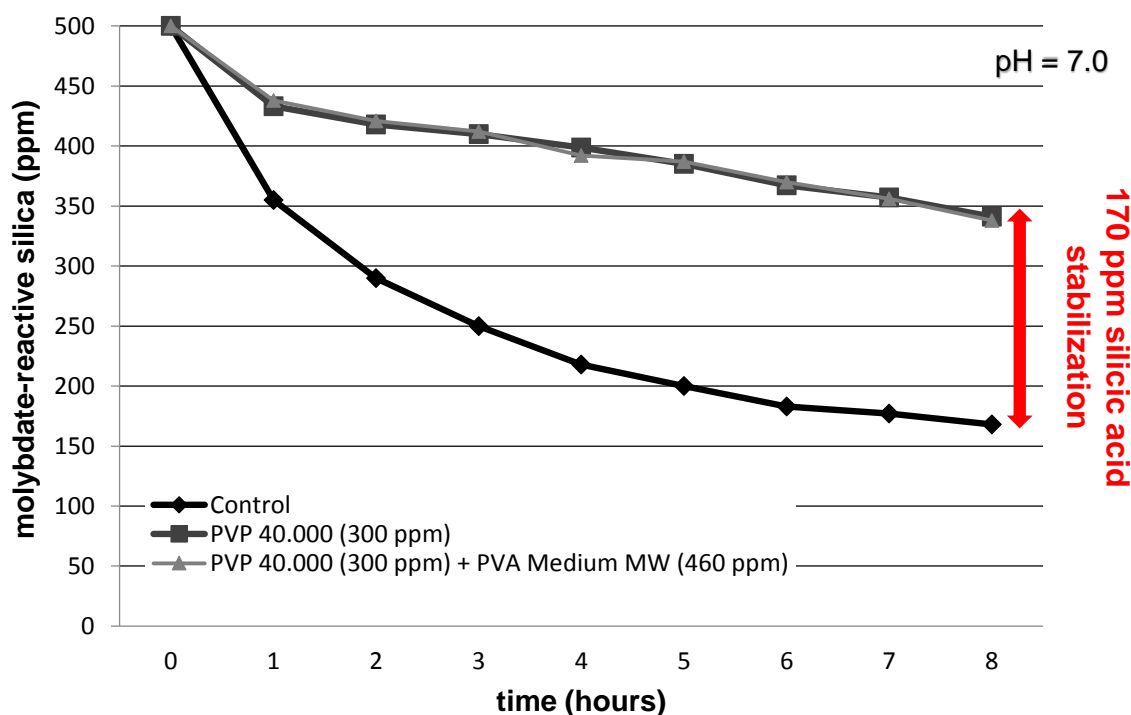
**Εικόνα Δ.7:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος παρουσία 300 ppm PVP 10.000 και 630 ppm PVA χαμηλού μοριακού βάρους, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Παρόμοιες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν και για το σύστημα “PVP (300 ppm) + PVA-MMW (630 ppm)”, Πίνακας Δ.8 και Εικόνα Δ.8, ότι δηλαδή η

σταθεροποίηση των 170 ppm που παρατηρείται οφείλεται αποκλειστικά στην παρουσία του πολυμερούς PVP.

**Πίνακας Δ.8:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία 300 ppm PVP 40.000 και 460 ppm PVA μεσαίου μοριακού βάρους, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

<u>Time</u>	<u>Control</u>	<u>PVP 40.000 (300 ppm)</u>	<u>PVP 40.000 (300 ppm) + PVA Medium Mw (460 ppm)</u>
0h	500	500	500
1h	355	433	438
2h	290	418	421
3h	250	410	412
4h	218	399	392
5h	200	385	387
6h	183	367	370
7h	177	357	356
8h	168	341	338

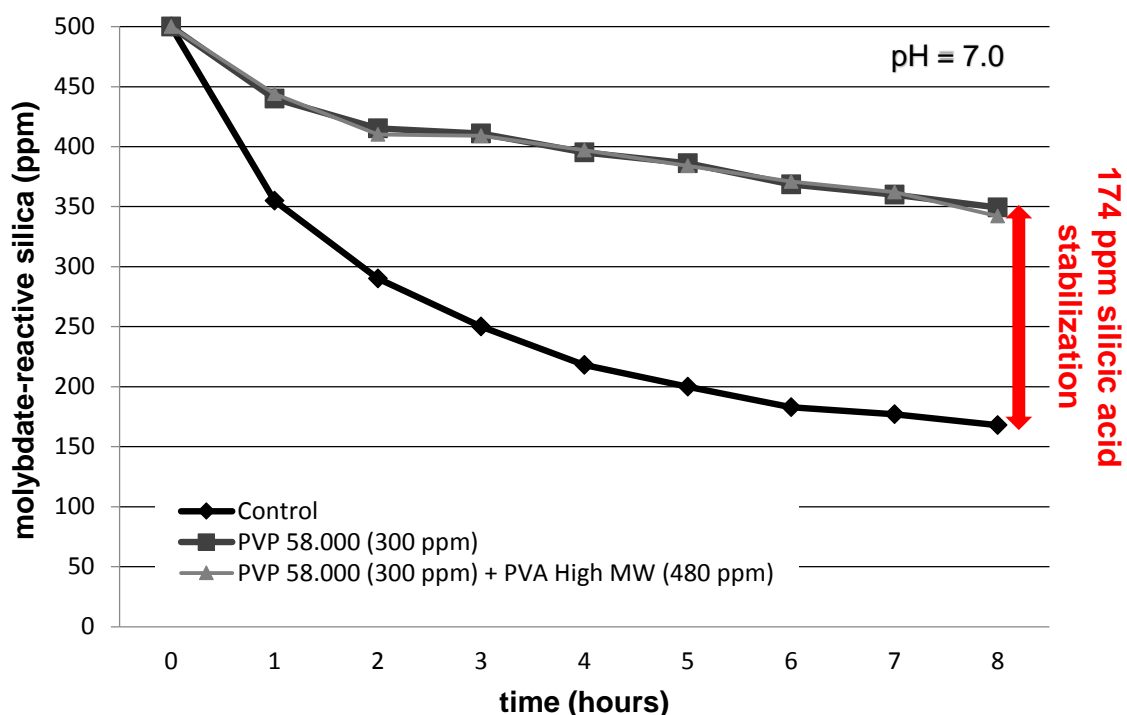


**Εικόνα Δ.8:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος παρουσία 300 ppm PVP 40.000 και 460 ppm PVA χαμηλού μοριακού βάρους, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Τέλος, η χρήση του PVA υψηλού μοριακού βάρους σε συνδιασμό με το πολυμερές PVP, δεν επιφέρει καμμία αλλαγή στις παρατηρήσεις που έχουν καταγραφεί ως τώρα, βλ. Πίνακα Δ.9 και Εικόνα Δ.9.

**Πίνακας Δ.9:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία 300 ppm PVP 58.000 και 480 ppm PVA μεγάλου μοριακού βάρους, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

<u>Time</u>	<u>Control</u>	<u>PVP 58.000 (300 ppm)</u>	<u>PVP 58.000 (300 ppm) + PVA High Mw (480 ppm)</u>
0h	500	500	500
1h	355	440	444
2h	290	415	410
3h	250	411	409
4h	218	395	397
5h	200	386	384
6h	183	369	371
7h	177	360	362
8h	168	349	342



**Εικόνα Δ.9:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος παρουσία 300 ppm PVP 58.000 και 480 ppm PVA μεγάλου μοριακού βάρους, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Βάση των πιο πάνω αποτελεσμάτων, είναι ξεκάθαρο πως ακόμη και στα 8-ωρα πειράματα, η πολυβινυλική αλκοόλη δεν επηρεάζει καθόλου την παρεμποδιστική ικανότητα των PVPs.

#### **Δ.1.4: Μελέτη ιζημάτων του διοξειδίου του πυριτίου παρουσία πολυμερών PVP και PVA.**

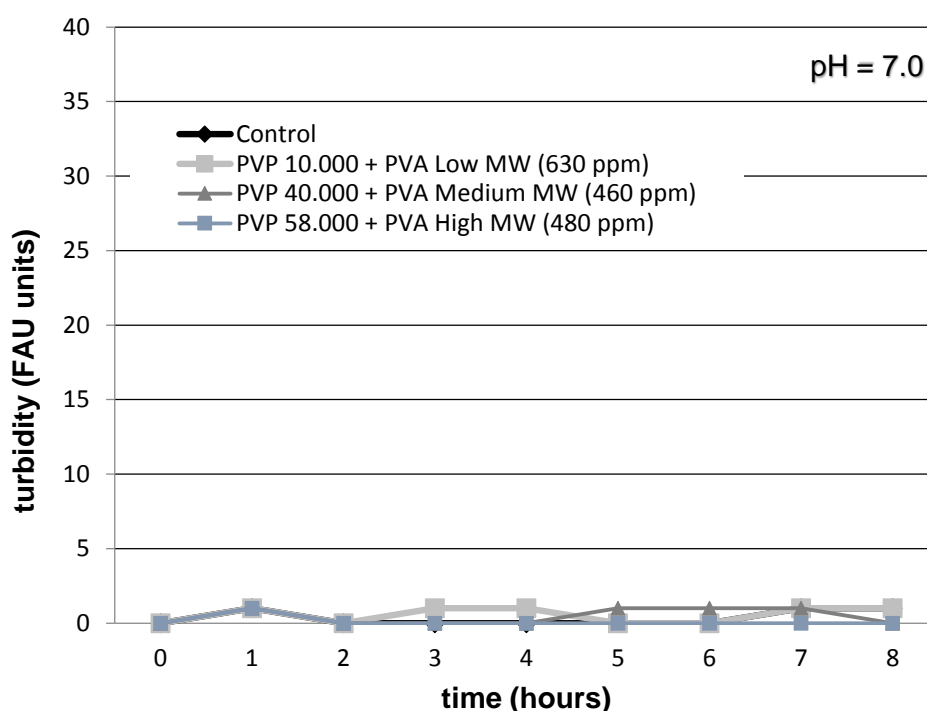
Οι ακόλουθες μελέτες πραγματοποιήθηκαν για να εξακριβωθεί η παρουσία των ουδέτερων συμπαρεμποδιστών PVA στα ιζήματα SiO<sub>2</sub>/PVP, όπως και η επιρροή των παρεμποδιστών στο μέγεθος και τη μορφολογία των σωματιδίων SiO<sub>2</sub>.

#### *Μετρήσεις θολερότητας*

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θολερότητας με χρήση μείγματος PVP και PVA δεν διαφέρουν καθόλου με τα αντίστοιχα πειράματα των PVPs όπως παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο Γ.1.4, αφού με το πέρας των οκτώ ωρών τα διαλύματα είναι διαυγή. Οι οπτικές παρατηρήσεις ποσοτικοποιούνται και επιβεβαιώνονται από τα παρακάτω αποτελέσματα, Πίνακας Δ.10 και Εικόνα Δ.10.

**Πίνακας Δ.10:** Μέτρηση θολερότητας διαλυμάτων πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε FAU, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη PVP διαφόρων Mw και PVA διαφόρων Mw, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων. Το PVP βρίσκεται σε σταθερή συγκέντρωση 300 ppm.

<b>Time</b>	<b>Control</b>	<b>PVP 10.000 + PVA Low Mw (630 ppm)</b>	<b>PVP 40.000 + PVA Medium Mw (460 ppm)</b>	<b>PVP 58.000 + PVA High Mw (480 ppm)</b>
0h	0	0	0	0
1h	1	1	1	1
2h	0	0	0	0
3h	0	1	0	0
4h	0	1	0	0
5h	0	0	1	0
6h	0	0	1	0
7h	1	1	1	0
8h	1	1	0	0



**Εικόνα Δ.10:** Εξέλιξη της θολερότητας των διαλυμάτων του πυριτικού οξέος, τις πρώτες 8 ώρες της διαδικασίας του πολυμερισμού, με προσθήκη PVP διαφόρων Mw και PVA διαφόρων Mw.

Τα πειράματα αυτά αποδεικνύουν τη διάλυση των διαλυμάτων SiO<sub>2</sub>-PVP-PVA. Περισσότερη τάση για σχηματισμό ιζήματος παρατηρείται από το πρώτο 24ωρο και αργότερα (βλ. Πίνακα Δ11), όπως παρατηρήσαμε και στο Κεφάλαιο Γ.

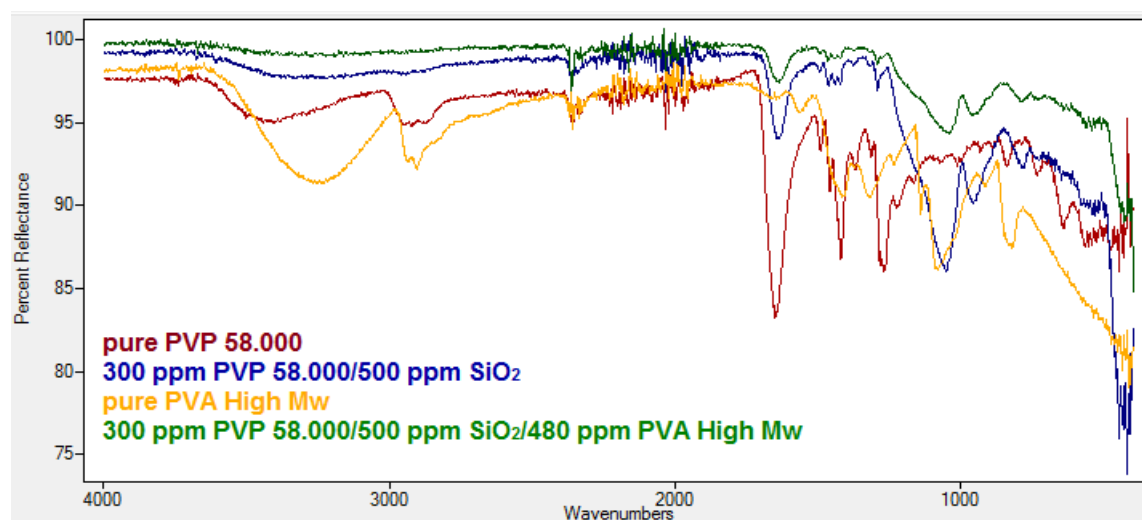
**Πίνακας Δ.11:** Μέτρηση θολερότητας διαλυμάτων πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε FAU, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη PVP διαφόρων Mw και PVA διαφόρων Mw, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια της πρώτης 24<sup>ης</sup> ώρας της διαδικασίας πολυμερισμού. Το PVP βρίσκεται σε σταθερή συγκέντρωση 300 ppm.

<u>Time</u>	<u>Control</u>	<u>PVP 10.000 + PVA Low Mw (630 ppm)</u>	<u>PVP 40.000 + PVA Medium Mw (460 ppm)</u>	<u>PVP 58.000 + PVA High Mw (480 ppm)</u>
24h	0	12	10	11



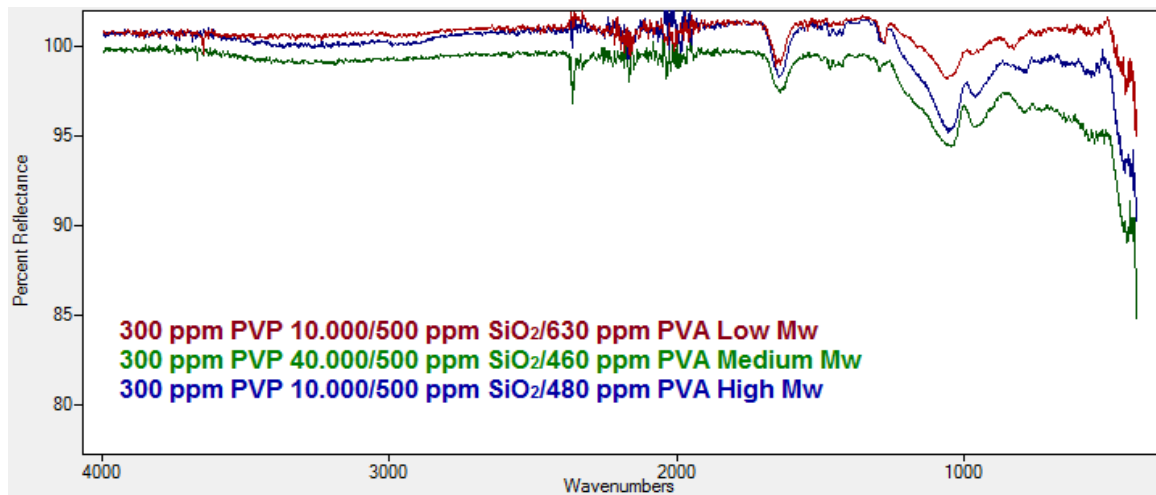
## Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία FT-IR

Στην Εικόνα Δ.11 πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ των φασμάτων IR που προκύπτουν από τα ιζήματα  $\text{SiO}_2$  τα οποία έχουν απομονωθεί από διαλύματα που περιέχουν 300 ppm PVP 58.000 + 500 ppm πυριτικό οξύ, καθώς και από διαλύματα με 300 ppm PVP 58.000 + 500 ppm πυριτικό οξύ + 480 ppm PVA High Mw αλλά και των καθαρών μορφών των πολυμερών PVP και PVA. Τα φάσματα των δυο ιζημάτων που απομονώθηκαν από τα πειράματα σταθεροποίησης έχουν κοινές κορυφές. Το συμπέρασμα που εξαγωγήμε είναι πως το ουδέτερο πολυμερές PVA δεν φαίνεται να εγκλωβίζεται μαζί με το PVP μέσα στο ελάχιστης ποσότητας ίζημα που σχηματίζεται.



**Εικόνα Δ.11:** Σύγκριση φασμάτων FT-IR από ιζήματα των συστημάτων «PVP 58.000 –  $\text{SiO}_2$ » (μπλέ) και «PVP 58.000 –  $\text{SiO}_2$  - PVA High Mw» (πράσινο). Η καθαρή μορφή PVP(κόκκινο) και καθαρή μορφή PVA(πορτοκαλί).

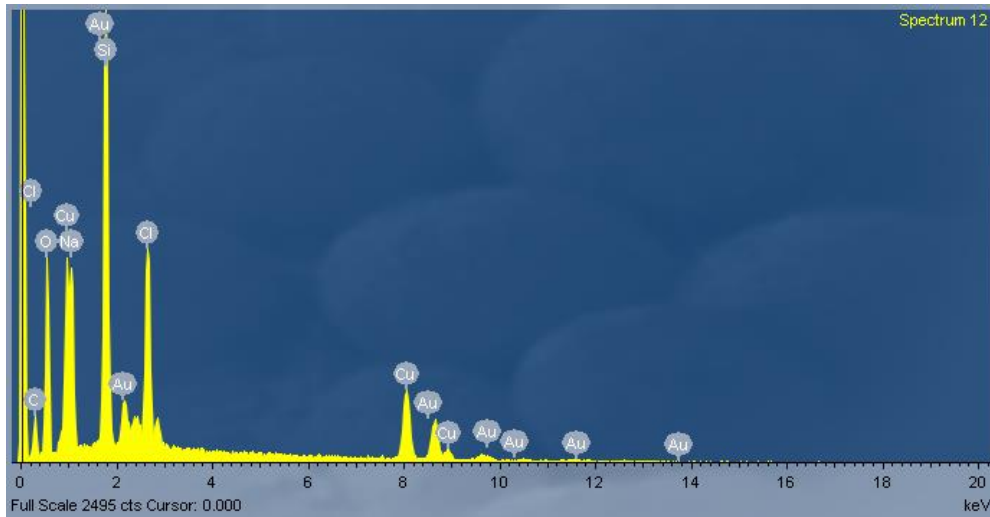
Όμοια συμπεράσματα ισχύουν και για τα ιζήματα που προκύπτουν από τα πειράματα σταθεροποίησης των υπόλοιπων PVAs.



**Εικόνα Δ.12:** Σύγκριση φασμάτων FT-IR «PVP 10.000 - SiO<sub>2</sub> - PVA Low Mw» (κόκκινο), «PVP 40.000 - SiO<sub>2</sub> - PVA Medium Mw» (πράσινο) και «PVP 58.000 - SiO<sub>2</sub> - PVA High Mw» (μπλέ).

#### Χαρακτηρισμός μέσω Στοιχειακής Ανάλυσης (EDS)

Η απουσία του πολυμερούς PVA από τα ληφθέντα ιζήματα SiO<sub>2</sub> με βάση τα φάσματα FT-IR επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης. Είναι γνωστό πως η αναλυτική μέθοδος αυτού του είδους δεν κρίνεται κατάλληλη για ποσοτικοποιήσεις «ελαφρών» στοιχείων. Παρόλα αυτά έγινε προσπάθεια να εξαχθούν κάποιες βασικές ποιοτικές πληροφορίες. Οι αναλογίες C και O είναι σχεδόν πανομοιότυπες στα απομονωθέντα ιζήματα από τα συστήματα «300 ppm PVP 58.000 + 500 ppm πυριτικό οξύ» του Κεφαλαίου Γ.1.4 (βλ. Πίνακα Γ.24) και «300 ppm PVP 58.000 + 480 ppm PVA High Mw + 500 ppm πυριτικό οξύ», βλ. Πίνακα Δ.12.



**Εικόνα Δ.13:** Διάγραμμα EDS ιζήματος SiO<sub>2</sub> που απομονώθηκε από το σύστημα «300 ppm PVP 58.000 + 480 ppm PVA High Mw + 500 ppm πυριτικό οξύ».

**Πίνακας Δ.12:** Τιμές στοιχειακής ανάλυσης ιζήματος SiO<sub>2</sub> που απομονώθηκε από το σύστημα «300 ppm PVP 58.000 + 480 ppm PVA High Mw + 500 ppm πυριτικό οξύ».

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Conn.		Sigma	
C K	15.20	0.2640	20.14	1.25	34.82
O K	55.49	0.6694	28.99	0.77	37.64
Na K	14.00	0.7128	6.87	0.35	6.21
Si K	32.65	0.8205	13.92	0.34	10.29
Cl K	18.63	0.7366	8.85	0.26	5.18
Cu K	38.44	0.8245	16.31	0.54	5.33
Au M	9.69	0.6882	4.92	0.52	0.52
Totals			100.00		

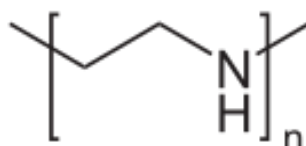
Έτσι σε περίπτωση παγίδευσης της πολυβινυλικής αλκοόλης στο ίζημα SiO<sub>2</sub>, θα αναμένονταν διαφορές στις αναλογίες άνθρακα και οξυγόνου, καθώς θα διακρίνονταν μεγαλύτερες ποσότητες αυτών, άνθρακα και οξυγόνου, μοναδικά στοιχεία της πολυβινυλικής αλκοόλης.

## Δ.2: Γραμμική Πολυαιθυλενιμίνη (Linear PEI)

Η πολυαιθυλενιμίνη (Polyethylenimine - PEI) είναι ένα κατιοντικό πολυμερές υψηλού φορτίου και απαντάται σε δύο μορφές, διακλαδισμένη και γραμμική. Η διακλαδισμένη PEI (Branched PEI ή BPEI) περιέχει πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες ενώ η γραμμική PEI (Linear PEI ή LPEI) αποτελείται αποκλειστικά από δευτεροταγείς αμίνες.

Σε προηγούμενη έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριό μας, χρησιμοποιήθηκε η διακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη η οποία παρουσίασε παρεμποδιστική ικανότητα στην πολυσυμπύκνωση του πυριτικού οξέος, σε συγκέντρωση 10 ppm<sup>[66]</sup>. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η γραμμική της μορφή (LPEI) με μοριακό βάρος 22,000 Da. Η LPEI συντίθεται από το πολυμερές poly(2-ethyl-2-oxazoline).

Το LPEI είναι στερεό σε θερμοκρασία δωματίου με σημείο τήξεως 73-75 °C, διαλυτό στο νερό (θερμοκρασίας 70° C και χαμηλού pH), αλλά και σε μεθανόλη. Ο μοριακός της τύπος είναι  $(C_2H_5N)_n$  και ο συντακτικός απεικονίζεται στην Εικόνα Δ.14.



Εικόνα Δ.14: Σχηματική δομή LPEI.

Σε αντίθεση με πολλούς πολυηλεκτρολύτες, οι φορτισμένες ομάδες του LPEI βρίσκονται πάνω στη «ραχοκοκαλιά» της πολυμερικής αλυσίδας και διαχωρίζονται μόνο με δύο ομάδες αιθυλενίου. Λόγω της υψηλής πυκνότητας φορτίου που διαθέτει, του επιτρέπει να απορροφάται σε αρνητικά φορτισμένα υποστρώματα. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία<sup>[64]</sup>, είναι γνωστή η ικανότητα του LPEI να σχηματίζει σύμπλοκα με τα νουκλεϊκά οξέα για *in vitro* και *in vivo* μελέτες σε γονιδιακές θεραπευτικές προσεγγίσεις.

Σε ουδέτερο pH, το LPEI είναι εν μέρει πρωτονιωμένο (μερικώς κατιοντικό), σε υψηλότερα pH ουδέτερο, ενώ σε όξινο περιβάλλον είναι

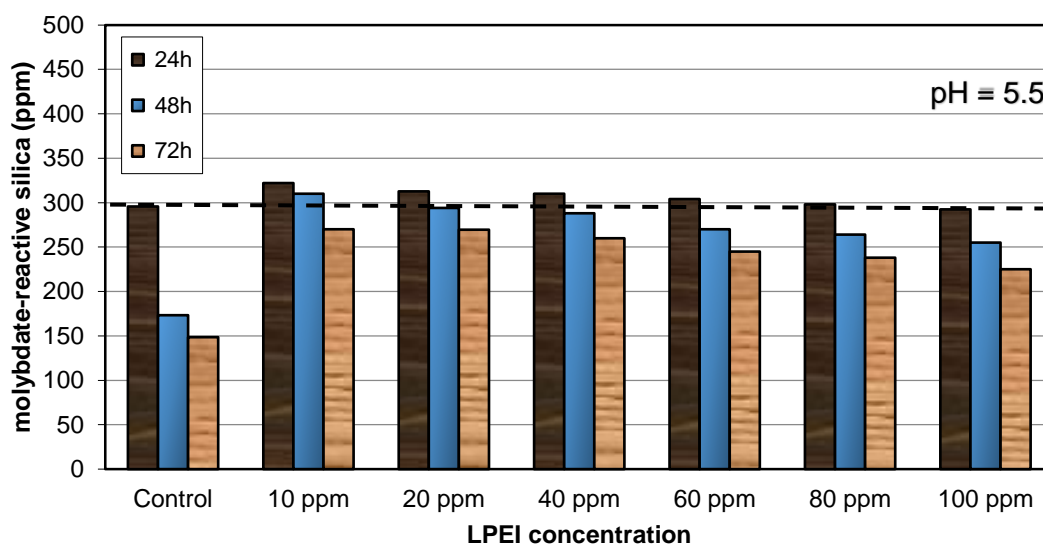
πρωτονιωμένο (κατιοντικό). Επειδή η διαδικασία σχηματισμού του διοξειδίου του πυριτίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH, και με βάση το διαφορετικό φορτίο που κατέχει το LPEI σε διαφορετικές τιμές του pH, σχεδιάστηκαν πειράματα σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος σε τρία διαφορετικά pH, 5.5 , 7.0 και 8.5.

#### **Δ.2.1: Αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος σε 3-ήμερα πειράματα**

Η ταχύτητα πολυμερισμού του πυριτικού οξέος σε pH 5.5 είναι βραδύτερη από αυτή σε pH 7.0. Αυτό γίνεται προφανές από το ραβδόγραμμα της Εικόνας Δ.15. Τόσο το διάλυμα αναφοράς όσο και τα διαλύματα που περιέχουν τον παρεμποδιστή LPEI, παρουσιάζουν υψηλότερα επίπεδα διαλυτού πυριτικού οξέος σε σύγκριση με εκείνα των αντίστοιχων πειραμάτων σε pH 7.0 (βλ. Εικόνα Δ.16 πιο κάτω).

**Πίνακας Δ.13:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 5.5 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<b>Συγκέντρωση LPEI</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	296	173	149
10 ppm	322	310	270
20 ppm	313	294	270
40 ppm	310	288	260
60 ppm	304	270	245
80 ppm	298	264	238
100 ppm	292	255	225



**Εικόνα Δ.15:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 5.5 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

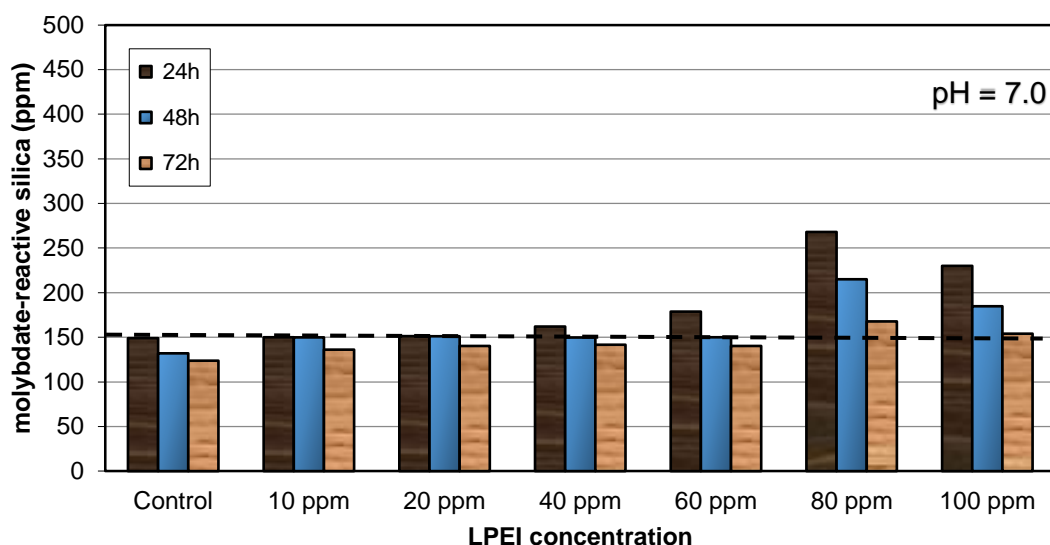
Σύμφωνα με τις πιο πάνω τιμές, παρατηρείται μικρή τάση σταθεροποίησης στη συγκέντρωση των 10 ppm (26 ppm υψηλότερα από το control), η οποία με την αύξηση της συγκέντρωσής του LPEI ακολουθεί μια ελάχιστη φθίνουσα πορεία η οποία φτάνει σε επίπεδα ίδια με το control. Με την πάροδο του χρόνου, το control παρουσιάζει απότομη πτώση του πυριτικού οξέος (από 296 ppm στα 173 ppm) ενώ παρουσία του πολυμερούς η πτώση είναι πιο ήπια.

Πιο συγκεκριμένα, για τη συγκέντρωση των 10 ppm, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός της ικανότητας της LPEI να διατηρεί την παρεμποδιστική της ικανότητα στις 48 ώρες (137 ppm παραπάνω από το control) και στις 72 ώρες (121 ppm παραπάνω από το control). Πιθανό αίτιο της παρεμποδιστικής ικανότητας του πολυμερούς σε αυτή τη τιμή του pH είναι η ανάπτυξη δεσμών υδρογόνων της πρωτωνιομένης αμινομάδας και του πυριτικού οξέος  $H-N^+-H \cdots OH-Si(OH)_3$  ή/και η δημιουργία ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων των θετικά φορτισμένων αμινομάδων και των αποπρωτονιομένων ομάδων του πυριτικού  $H_2-N^+ \cdots O-Si(OH)_3$ . Η αποπρωτονιομένη μορφή του πυριτικού οξέος όμως δεν μπορεί να υπάρξει σε pH 5.5 και έτσι η δεύτερη περίπτωση απορρίπτεται.

Σε συνθήκες ουδέτερου pH, μετά από 24 ώρες, σε διαλύματα αναφοράς (απουσία πρόσθετου), ο πολυμερισμός του πυριτικού οξέος συνεχίζεται έως ότου παραμείνουν 149 ppm διαλυτού πυριτικού οξέος. Το υπόλοιπο πυριτικό οξύ σχηματίζει κolloειδή σωματίδια SiO<sub>2</sub>. Το LPEI σε δοσολογία 80 ppm, προσφέρει σταθεροποίηση σε ποσοστό 54 %, διατηρώντας 268 ppm διαλυτό πυριτικό οξύ. Ο πολυμερισμός συνεχίζεται μετά από 48 ώρες. Στο διάλυμα αναφοράς (control), τα επίπεδα των διαλυτών πυριτικών ειδών μειώνονται στα 132 ppm (απώλεια 19 ppm μετά από 24 ώρες). Το LPEI σε δοσολογία των 80 ppm διατηρεί 215 ppm διαλυτό πυριτικό οξύ (απώλεια 53 ppm), 65 ppm πάνω από το control. Μετά από 72 ώρες πολυμερισμού, τα διαλυτά επίπεδα πυριτικού οξέος μειώνονται περαιτέρω, 44 ppm πιο πάνω από το control για τη συγκέντρωση των 80 ppm.

**Πίνακας Δ.14:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<u>Συγκέντρωση LPEI</u>	<u>24h</u>	<u>48h</u>	<u>72h</u>
Control	149	132	124
10 ppm	150	150	136
20 ppm	151	151	140
40 ppm	162	150	142
60 ppm	179	150	140
80 ppm	268	215	168
100 ppm	230	185	154



**Εικόνα Δ.16:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

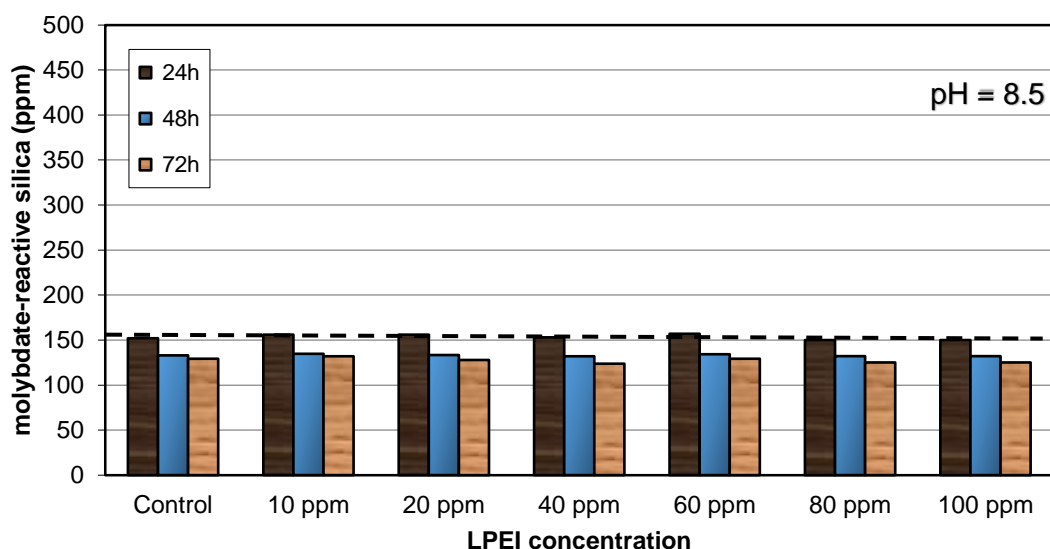
Πιθανό αίτιο της παρεμποδιστικής ικανότητας του LPEI σε pH = 7.0 είναι η ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των εν μέρει πρωτονιωμένων δευτεροταγών αμινομάδων του LPEI και των υδροξυλομάδων του πυριτικού οξέος. Κατόπιν των μετρήσεων αυτών, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το πολυμερές LPEI αδυνατεί να σταθεροποιήσει το πυριτικό οξύ στη διαλυτή του μορφή σε συγκέντρωση μικρότερη των 80 ppm. Όπως παρατηρήσαμε στα πειράματα του Κεφαλαίου Γ, η παρεμποδιστική ικανότητα του παρεμποδιστή αυξάνεται ανάλογα με τη συγκέντρωσή της, ενώ από ένα όριο και πάνω φτάνει σε πλατώ.

Από τον πίνακα Δ.15 και την Εικόνα Δ.17 παρατηρούμε πως το LPEI δεν επηρεάζει σε κανέναν βαθμό τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος σε pH 8.5.

**Πίνακας Δ.15:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 8.5 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

<u>Συγκέντρωση LPEI</u>	<u>24h</u>	<u>48h</u>	<u>72h</u>
Control	152	133	129
10 ppm	156	135	132
20 ppm	156	133	128
40 ppm	153	132	124
60 ppm	157	134	129
80 ppm	150	132	125
100 ppm	150	132	125





**Εικόνα Δ.17:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 8.5 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

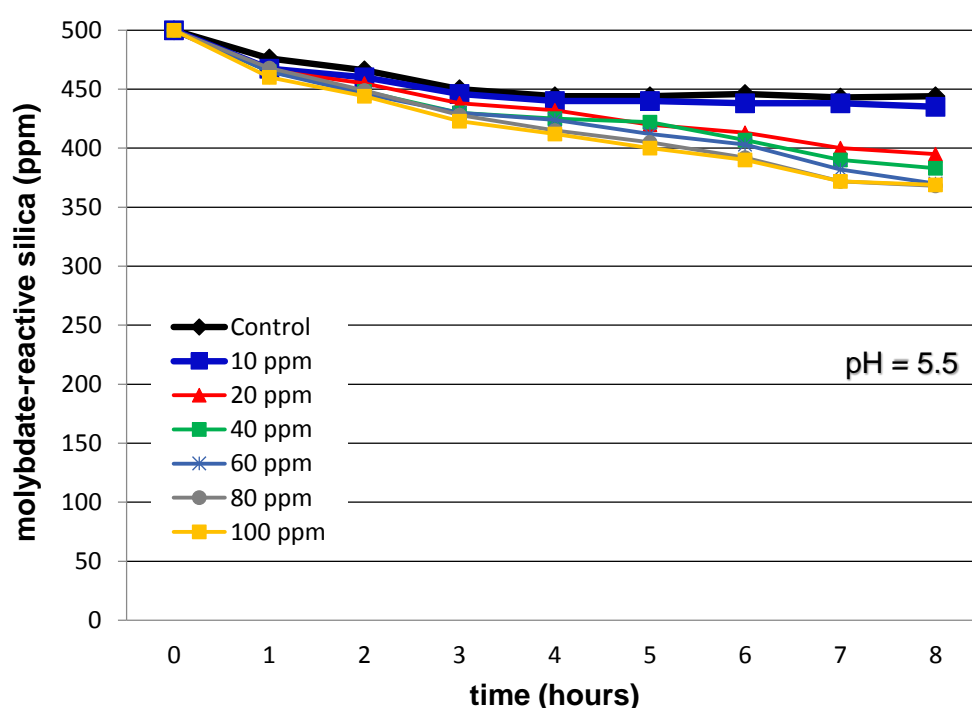
#### **Δ.2.2: Αποτελέσματα σταθεροποίησης πυριτικού οξέος σε 8-ωρα πειράματα**

Σε μια προσπάθεια να μελετήσουμε την πολυσυμπύκνωση του πυριτικού οξέος και την πιθανή σταθεροποίησή του παρουσία του LPEI στα πρώτα στάδια του πολυμερισμού, προβήκαμε σε 8-ωρα πειράματα, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται πιο κάτω.

Από τις τιμές του Πίνακα Δ16. και το γράφημα της Εικόνας Δ.18 δεν παρατηρείται καμία σταθεροποιητική επίδραση από το πολυμερές στις πρώτες 8 ώρες της διαδικασίας του πολυμερισμού. Αντιθέτως, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του LPEI, παρατηρείται αύξηση του πολυμερισμού του πυριτικού οξέος, π.χ. στα 100 ppm LPEI, παρατηρείται μείωση του πυριτικού οξέος κατά ~ 75 ppm μετά από 8 ώρες σε σχέση με το control.

**Πίνακας Δ.16:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 5.5 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Control	10 ppm	20 ppm	40 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm
0h	500	500	500	500	500	500	500
1h	476	468	466	465	465	468	460
2h	466	460	455	448	446	449	444
3h	450	446	438	430	430	428	423
4h	444	440	432	425	424	415	412
5h	444	440	420	422	412	405	400
6h	446	438	413	407	403	392	390
7h	443	438	400	390	382	372	372
8h	444	435	395	383	370	368	369

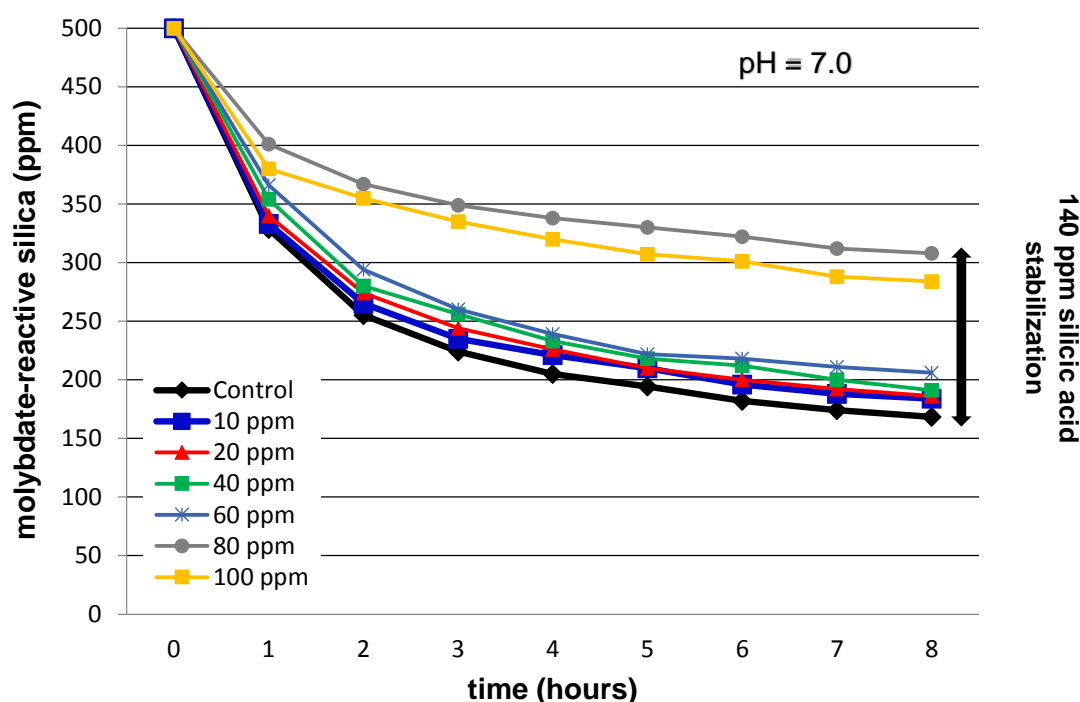


**Εικόνα Δ.18:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος με προσθήκη LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 5.5 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά στη τιμή του pH 7.00 όπως και στα 3-ήμερα πειράματα, εφόσον για τη συγκέντρωση των 80 ppm η σταθεροποίηση αγγίζει τα 140 ppm επιπλέον του control στις πρώτες 8 ώρες της διαδικασίας του πολυμερισμού. Πιθανό αίτιο της παρεμποδιστικής ικανότητας του LPEI, όπως προαναφέρθηκε, είναι η ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των εν μέρει πρωτονιωμένων δευτεροταγών αμινομάδων του LPEI και των ειδών του πυριτικού οξέος.

**Πίνακας Δ.17:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Control	10 ppm	20 ppm	40 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm
0h	500	500	500	500	500	500	500
1h	329	333	340	354	366	401	380
2h	255	265	274	280	294	367	355
3h	224	235	244	256	260	349	335
4h	205	221	226	233	239	338	320
5h	194	210	210	218	222	330	307
6h	182	196	200	212	218	322	301
7h	174	188	192	200	211	312	288
8h	168	184	186	191	206	308	284



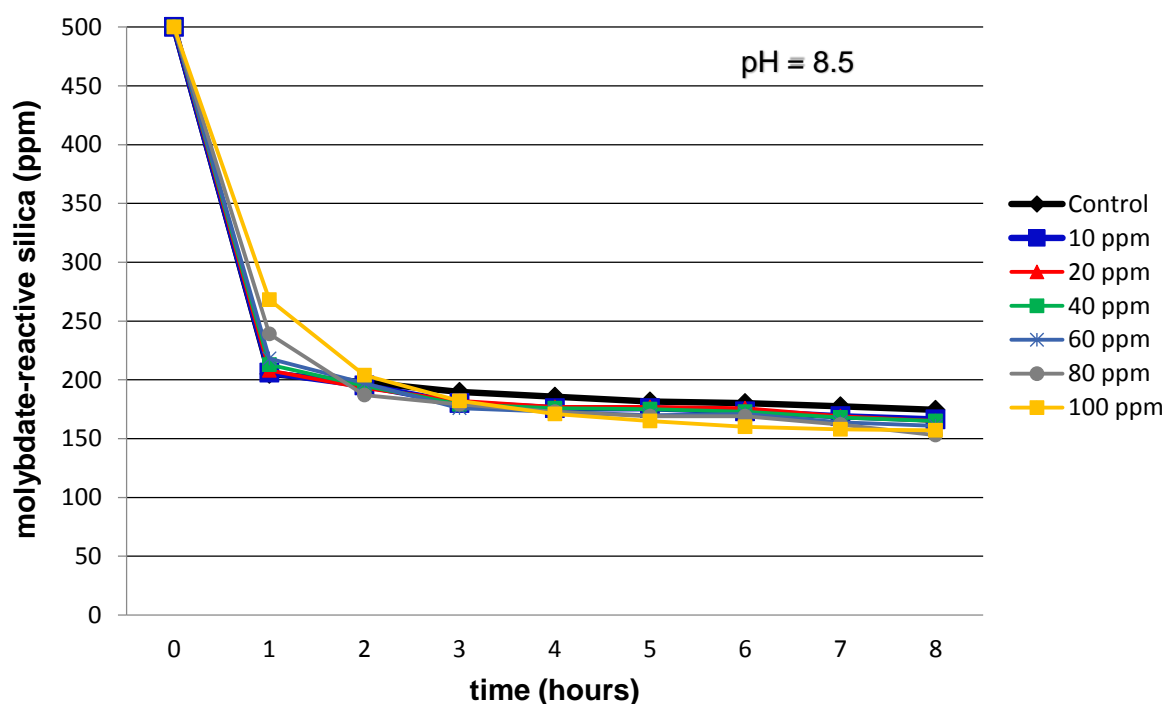
**Εικόνα Δ.19:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος με προσθήκη LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Σε pH = 8.5, παρατηρείται αδυναμία του παρεμποδιστή LPEI να σταθεροποιήσει το πυριτικό οξύ, ενώ αξιοσημείωτο είναι το γεγονός της απότομης πτώσης του πυριτικού οξέος με το πέρας της 1<sup>ης</sup> ώρας, σε σχέση με αυτήν που λαμβάνει χώρα στα χαμηλότερα pH (5.5 και 7.0). Πιθανή εξήγηση για την παρατήρηση αυτή σχετίζεται με το  $pK_{a1} \sim 9$  [13] του πυριτικού οξέος. Στο pH = 8.5 (που «προσεγγίζει» το  $pK_{a1}$ ) υπάρχει ένα ποσοστό ειδών

με αποπρωτονιωμένες σιλανόλες  $[(HO)_3Si-O^-]$ , τα οποία επιταχύνουν την πυρηνόφιλη προσβολή τύπου SN2, σε μονομερή του πυριτικού οξέος.

**Πίνακας Δ.18:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 8.5 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Control	10 ppm	20 ppm	40 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm
0h	500	500	500	500	500	500	500
1h	205	206	208	213	218	239	268
2h	198	195	193	195	197	187	204
3h	190	180	182	179	176	179	182
4h	186	176	177	176	173	173	171
5h	182	176	177	175	170	169	165
6h	180	173	176	173	171	169	160
7h	177	169	169	168	164	162	158
8h	175	166	165	165	161	153	157



**Εικόνα Δ.20:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος με προσθήκη LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

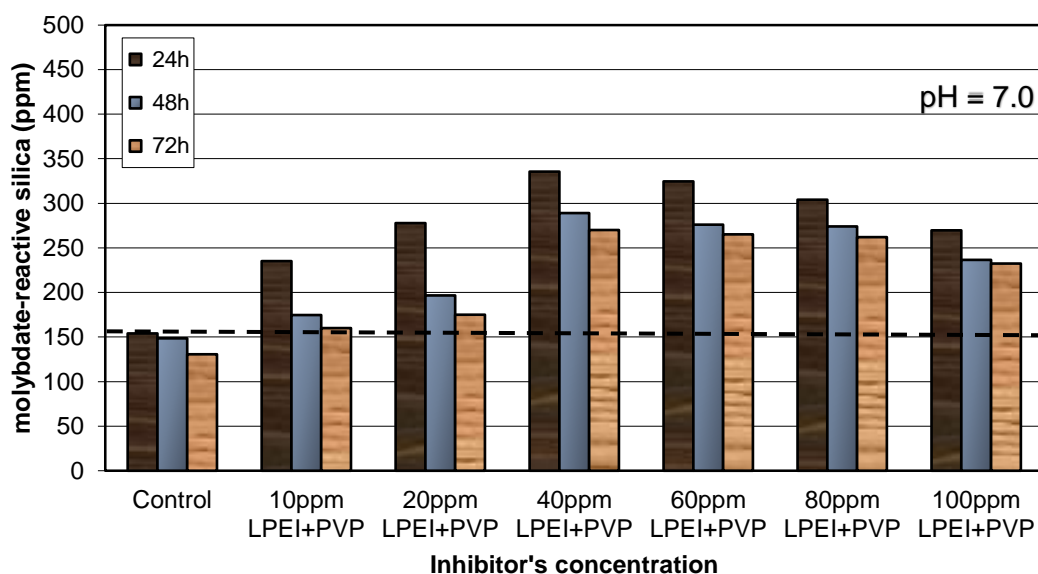
### **Δ.2.3: Αποτελέσματα προσθήκης LPEI σε διαλύματα $Si(OH)_4$ παρουσία πολυμερούς PVP σε 3-ήμερα πειράματα**

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος με ανάμειξη των διαφόρων συγκεντρώσεων LPEI με σταθερή συγκέντρωση 100 ppm PVP 40.000 σαν αντιπροσωπευτικό των διαφόρων Mw των PVPs. Η επιλογή της συγκέντρωσης των 100 ppm έγινε διότι είναι μια συγκέντρωση πάνω στην οποία μπορούμε να δούμε την επίδραση της γραμμικής πολυαιθυλενιμίνης.

Για τις πρώτες 24 ώρες των πειραμάτων αυτών, ενδιαφέρουσα είναι η σταθεροποίηση που προκύπτει από τα 40 ppm (182 ppm διαφορά από το διάλυμα αναφοράς) ενώ η ικανότητα διατηρείται και στις 48 ώρες (140 ppm διαφορά από το διάλυμα αναφοράς) και στις 72 ώρες (139 ppm διαφορά από το διάλυμα αναφοράς). Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του LPEI, η παρεμποδιστική ικανότητα φτάνει σε πλατώ.

**Πίνακας Δ.19:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, σε pH = 7.0, κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων, παρουσία PVP 40.000 και LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις. Το PVP βρίσκεται σε σταθερή συγκέντρωση 100 ppm.

<b><u>Inhibitor's concentration</u></b>	<b><u>24h</u></b>	<b><u>48h</u></b>	<b><u>72h</u></b>
Control	154	149	131
10 ppm LPEI + PVP 40.000	235	175	160
20 ppm LPEI + PVP 40.000	278	197	175
40 ppm LPEI + PVP 40.000	336	289	270
60 ppm LPEI + PVP 40.000	325	276	265
80 ppm LPEI + PVP 40.000	304	274	262
100 ppm LPEI + PVP 40.000	270	237	232

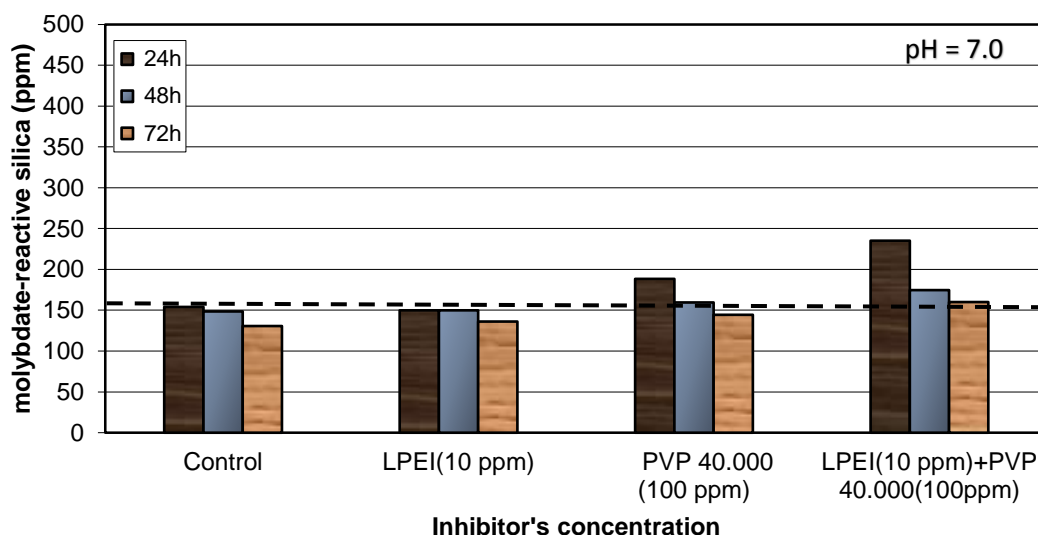


**Εικόνα Δ.21:** Διακύμανση διαλυτότητας πυριτικού οξέος παρουσία 100 ppm PVP 40.000 και LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 3-ήμερων πειραμάτων.

Στη συνέχεια παρατίθενται συγκριτικά αποτελέσματα για περισσότερη κατανόηση των πειραμάτων αυτών. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθεροποίησης με μείγμα **10 ppm LPEI + 100 ppm PVP MW 40.000** σε pH = 7.0, Πίνακας Δ.20 και Εικόνα Δ.22. Παρατηρείται πως το συγκεκριμένο μείγμα σταθεροποιητών παρουσιάζει αύξηση στις τιμές του πυριτικού οξέος κατά 47 ppm (μετά από 24 ώρες) επιπλέον της τιμής παρουσία μόνο του PVP.

**Πίνακας Δ.20:** Συγκριτικά αποτελέσματα παρεμποδιστών με την ανάμειξη 10 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000.

<b><u>Inhibitor's concentration</u></b>	<b><u>24h</u></b>	<b><u>48h</u></b>	<b><u>72h</u></b>
Control	154	149	131
LPEI (10 ppm)	150	150	136
PVP 40.000 (100 ppm)	188	160	144
LPEI (10 ppm) + PVP 40.000 (100 ppm)	235	175	160

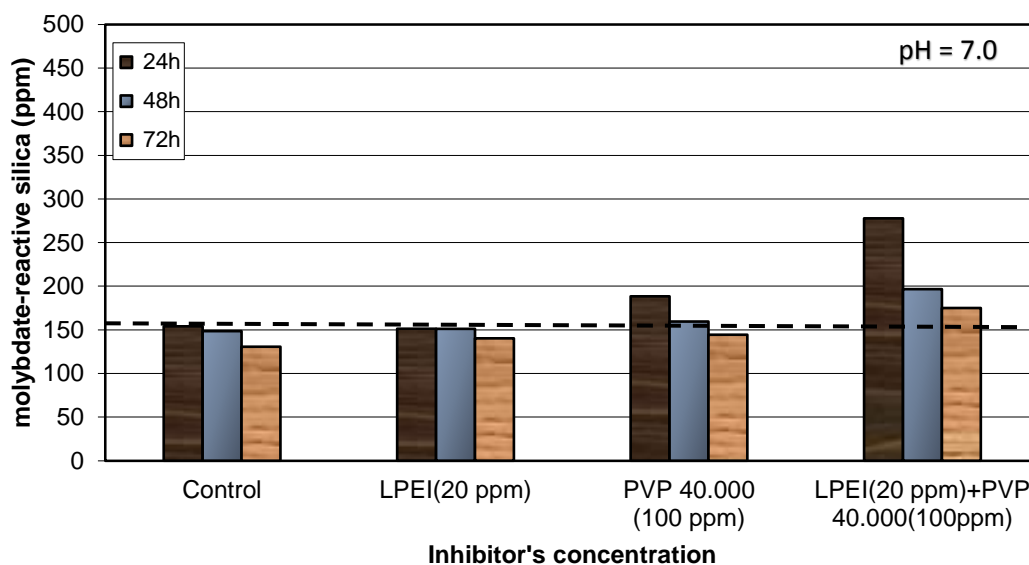


**Εικόνα Δ.22:** Σύγκριση της σταθεροποιητικής ικανότητας από τους παρεμποδιστές.

Παρόμοιες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν για τα αποτελέσματα με μείγμα **20 ppm LPEI + 100 ppm PVP MW 40.000** σε pH = 7.0, Πίνακας Δ.21 και Εικόνα Δ.23. Σημαντικό είναι το ότι η σταθεροποίηση που τώρα προσφέρει το μείγμα πολυμερών ανέρχεται στα 90 ppm επιπλέον αυτής με μόνο το PVP (μετά από 24 ώρες).

**Πίνακας Δ.21:** Συγκριτικά αποτελέσματα παρεμποδιστών με την ανάμειξη 20 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000.

<u>Inhibitor's concentration</u>	<u>24h</u>	<u>48h</u>	<u>72h</u>
Control	154	149	131
LPEI (20 ppm)	151	151	140
PVP 40.000 (100 ppm)	188	160	144
LPEI (20 ppm) + PVP 40.000 (100 ppm)	278	197	175



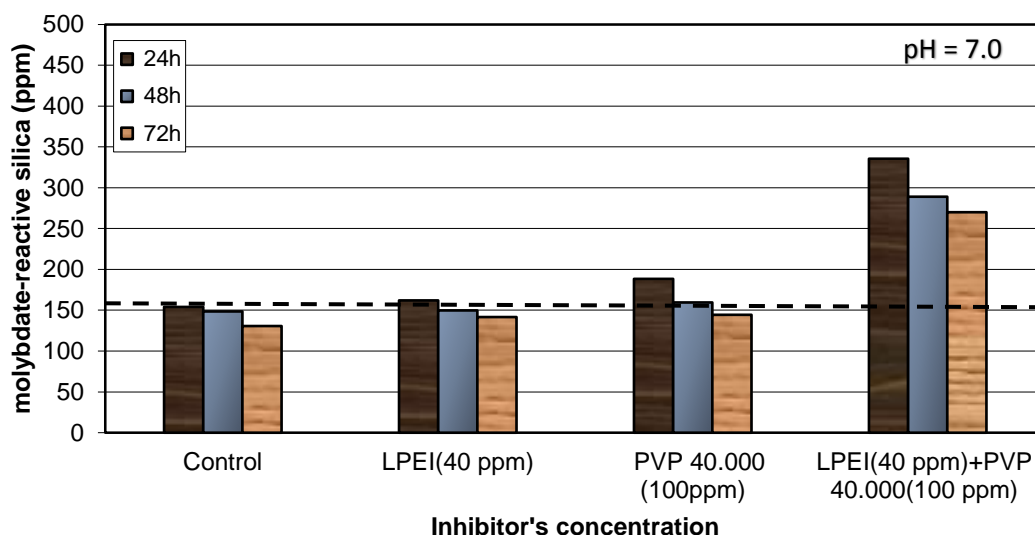
**Εικόνα Δ.23:** Σύγκριση της σταθεροποιητικής ικανότητας από τους παρεμποδιστές.

Παρόμοιες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν για τα αποτελέσματα με μείγμα **40 ppm LPEI + 100 ppm PVP MW 40.000** σε pH = 7.0, Πίνακας Δ.22 και Εικόνα Δ.24. Σημαντικό είναι το ότι η σταθεροποίηση που τώρα προσφέρει το μείγμα πολυμερών ανέρχεται στα ~ 150 ppm επιπλέον αυτής με μόνο το PVP (μετά από 24 ώρες).

**Πίνακας Δ.22:** Συγκριτικά αποτελέσματα παρεμποδιστών με την ανάμειξη 40 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000.

<u>Inhibitor's concentration</u>	<u>24h</u>	<u>48h</u>	<u>72h</u>
Control	154	149	131
LPEI (40 ppm)	162	150	142
PVP 40.000 (100 ppm)	188	160	144
LPEI (40 ppm) + PVP 40.000 (100 ppm)	336	289	270



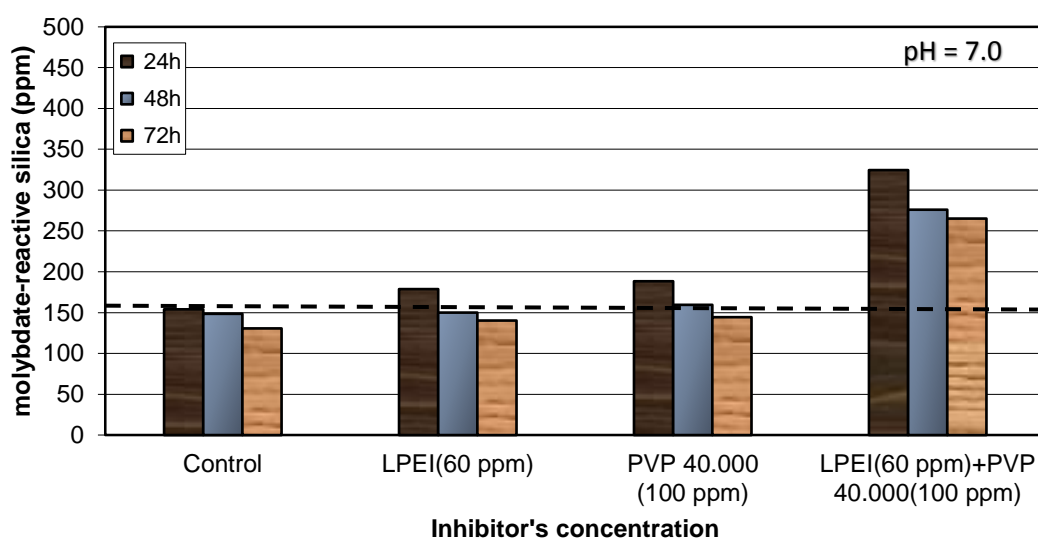


**Εικόνα Δ.24:** Σύγκριση της σταθεροποιητικής ικανότητας από τους παρεμποδιστές.

Παρόμοιες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν για τα αποτελέσματα με μείγμα **60 ppm LPEI + 100 ppm PVP MW 40.000** σε pH = 7.0, Πίνακας Δ.23 και Εικόνα Δ.25. Όμως είναι εμφανές το ότι η σταθεροποίηση που τώρα προσφέρει το μείγμα πολυμερών σε αυτές τις συγκεντρώσεις αρχίζει να μειώνεται (137 ppm επιπλέον αυτής με μόνο το PVP) μετά από 24 ώρες. Αυτό σηματοδοτεί την πιθανή επίτευξη ενός πλατώ στη σταθεροποιητική ικανότητα του συστήματος.

**Πίνακας Δ.23:** Συγκριτικά αποτελέσματα παρεμποδιστών με την ανάμειξη 60 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000.

<u>Inhibitor's concentration</u>	<u>24h</u>	<u>48h</u>	<u>72h</u>
Control	154	149	131
LPEI (60 ppm)	179	150	140
PVP 40.000 (100 ppm)	188	160	144
LPEI (60 ppm) + PVP 40.000 (100 ppm)	325	276	265

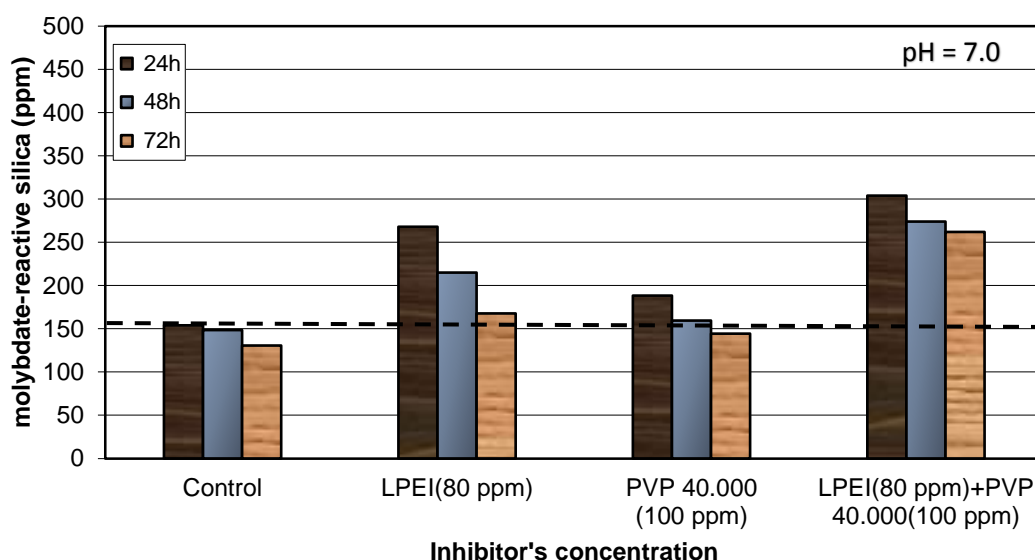


**Εικόνα Δ.25:** Σύγκριση της σταθεροποιητικής ικανότητας από τους παρεμποδιστές.

Παρόμοιες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν για τα αποτελέσματα με μείγμα **80 ppm LPEI + 100 ppm PVP MW 40.000** σε pH = 7.0, Πίνακας Δ.24 και Εικόνα Δ.26. Η σταθεροποίηση που τώρα προσφέρει το μείγμα πολυμερών σε αυτές τις συγκεντρώσεις αρχίζει να μειώνεται περισσότερο (116 ppm επιπλέον αυτής με μόνο το PVP) μετά από 24 ώρες.

**Πίνακας Δ.24:** Συγκριτικά αποτελέσματα παρεμποδιστών με την ανάμειξη 80 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000.

<u>Inhibitor's concentration</u>	<u>24h</u>	<u>48h</u>	<u>72h</u>
Control	154	149	131
LPEI (80 ppm)	268	215	168
PVP 40.000 (100 ppm)	188	160	144
LPEI (80 ppm) + PVP 40.000 (100 ppm)	304	274	262

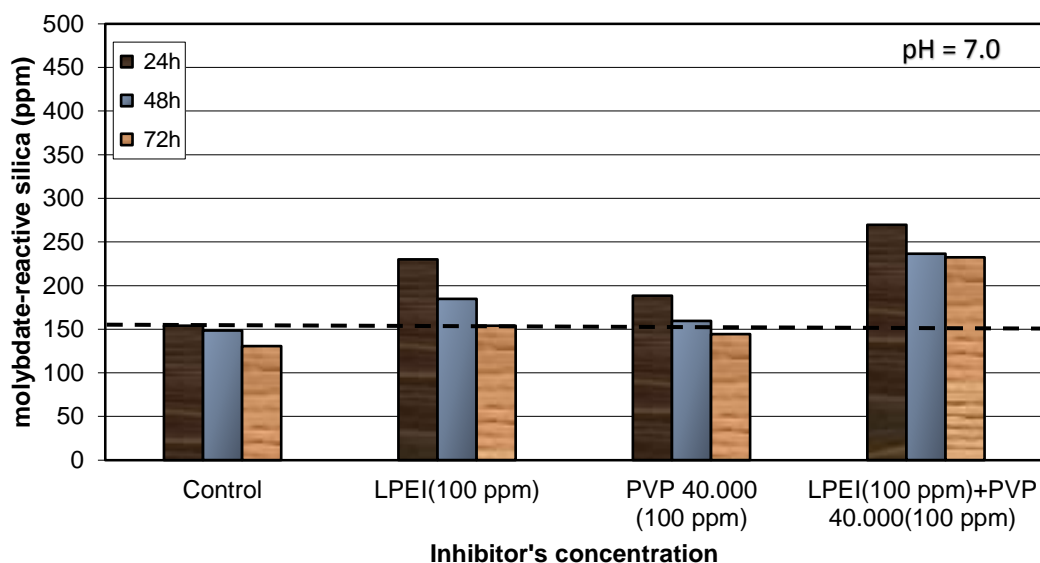


**Εικόνα Δ.26:** Σύγκριση της σταθεροποιητικής ικανότητας από τους παρεμποδιστές.

Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα με μείγμα **100 ppm LPEI + 100 ppm PVP MW 40.000** σε pH = 7.0, Πίνακας Δ.25 και Εικόνα Δ.27, που προσφέρει ~ 90 ppm επιπλέον αυτής με μόνο το PVP (μετά από 24 ώρες).

**Πίνακας Δ.25:** Συγκριτικά αποτελέσματα παρεμποδιστών με την ανάμιξη 100 ppm LPEI και 100 ppm PVP.

<u>Inhibitor's concentration</u>	<u>24h</u>	<u>48h</u>	<u>72h</u>
Control	154	149	131
LPEI (100 ppm)	230	185	154
PVP 40.000 (100 ppm)	188	160	144
LPEI (100 ppm) + PVP 40.000 (100 ppm)	270	237	232



**Εικόνα Δ.27:** Σύγκριση της σταθεροποιητικής ικανότητας από τους παρεμποδιστές.

Γενικό συμπέρασμα των πιο πάνω συγκριτικών αποτελεσμάτων είναι πως σε όλες τις συγκεντρώσεις του συστήματος LPEI (10, 20, 40, 60, 80, 100 ppm) + PVP 40.000 (100 ppm), η σταθεροποιητική ικανότητα αυξάνεται πέραν των επιπέδων που επιτυγχάνονται από τη χρήση μόνο ενός πολυμερούς, LPEI και PVP, αντίστοιχα.

Για να αποδειχθεί ποσοτικά η πιθανή συνέργεια μεταξύ των LPEI και PVP, θα πρέπει η σταθεροποιητική δράση του μείγματος «LPEI και PVP» να υπερβαίνει το άθροισμα των επιμέρους σταθεροποιητικών δράσεων των LPEI και PVP **ξεχωριστά**. Δηλαδή:

$[\text{ppm πυριτικού οξέος παρουσία «LPEI + PVP»}] > [\text{ppm πυριτικού οξέος παρουσία LPEI} + \text{ppm πυριτικού οξέος παρουσία PVP}]$

Από τον Πίνακα Δ.20 για τις πρώτες 24 ώρες, αντλούμε τα παρακάτω δεδομένα:

LPEI (10 ppm) + PVP 40.000 (100 ppm) = **235 ppm** reactive-silica

LPEI (10 ppm) = **150 ppm** reactive-silica

PVP 40.000 (100 ppm) = **188 ppm** reactive-silica

control = **154 ppm** reactive-silica

Για τους υπολογισμούς της συνέργειας θα πρέπει να αφαιρεθεί το ποσό που αντιστοιχεί στο control.

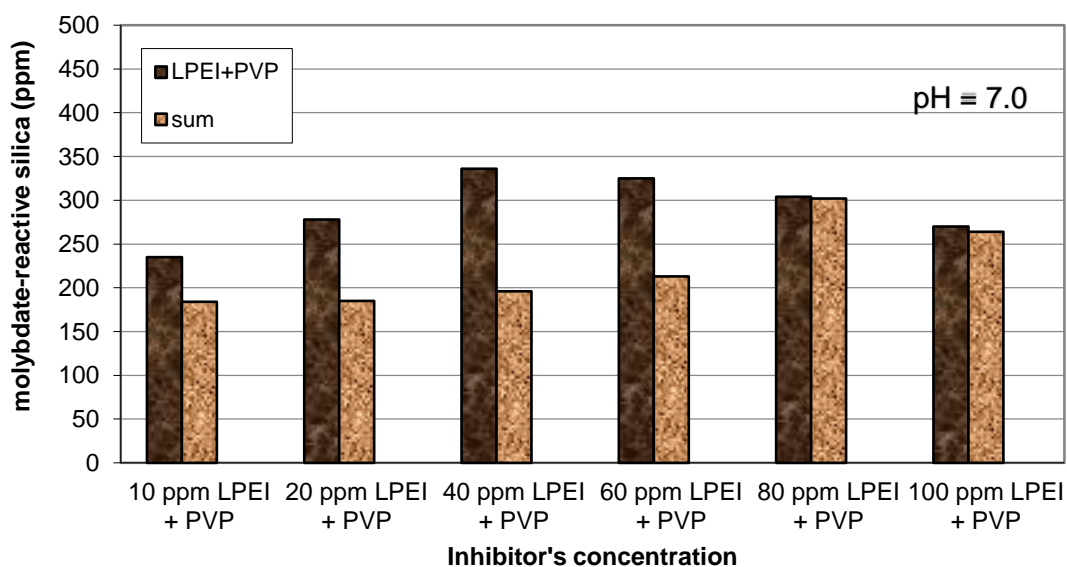
188 ppm (100 ppm PVP 40.000) – 154 ppm (control) = 34 ppm

Η διαφορά αυτή προστίθεται στα 150 ppm του LPEI, δίνοντας **184 ppm (sum)**.

Ακολούθως παρατίθενται όλα τα αποτελέσματα της συνεργιστικής επίδρασης του LPEI και PVP, σε βάθος 3-ήμερης κλίμακας.

**Πίνακας Δ.26:** Αποτελέσματα συνέργειας μείγματος LPEI και PVP 40.000 κατά το πρώτο 24-ωρο πολυμερισμού του πυριτικού οξέος σε διάφορες συγκεντρώσεις LPEI. Το PVP 40.000 βρίσκεται σε σταθερή συγκέντρωση 100 ppm.

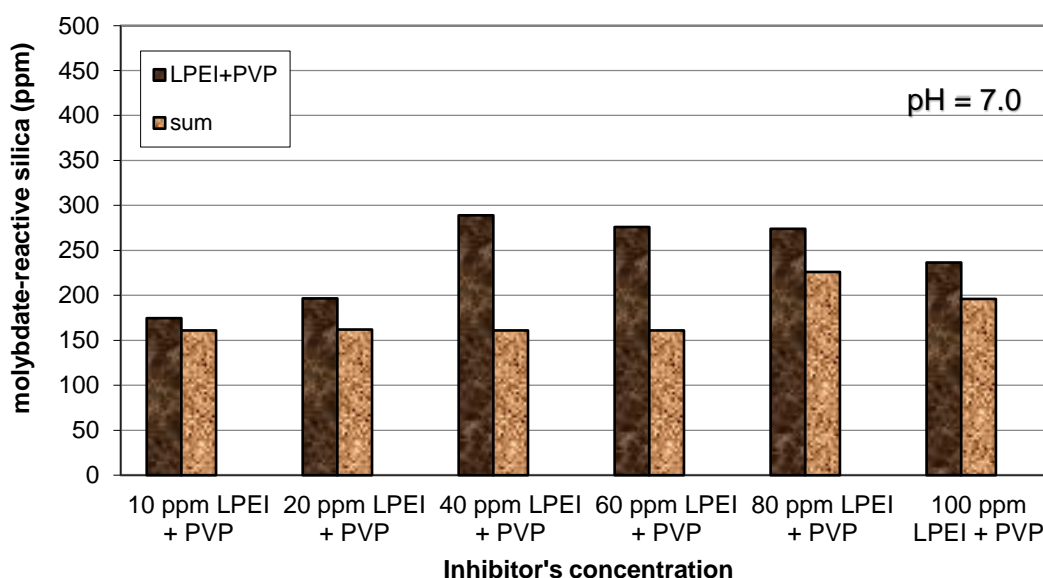
<u>Inhibitor's concentration</u>	<u>LPEI +PVP</u>	<u>Sum</u>
10 ppm LPEI + PVP 40.000	235	184
20 ppm LPEI + PVP 40.000	278	185
40 ppm LPEI + PVP 40.000	336	196
60 ppm LPEI + PVP 40.000	325	213
80 ppm LPEI + PVP 40.000	304	302
100 ppm LPEI + PVP 40.000	270	264



**Εικόνα Δ.28:** Συνεργιστική επίδραση μείγματος LPEI και PVP 40.000 κατά το πρώτο 24-ωρο.

**Πίνακας Δ.27:** Αποτελέσματα συνέργειας μείγματος LPEI και PVP 40.000 μετά από 48 ώρες πολυμερισμού του πυριτικού οξέος σε διάφορες συγκεντρώσεις LPEI. Το PVP 40.000 βρίσκεται σε σταθερή συγκέντρωση 100 ppm.

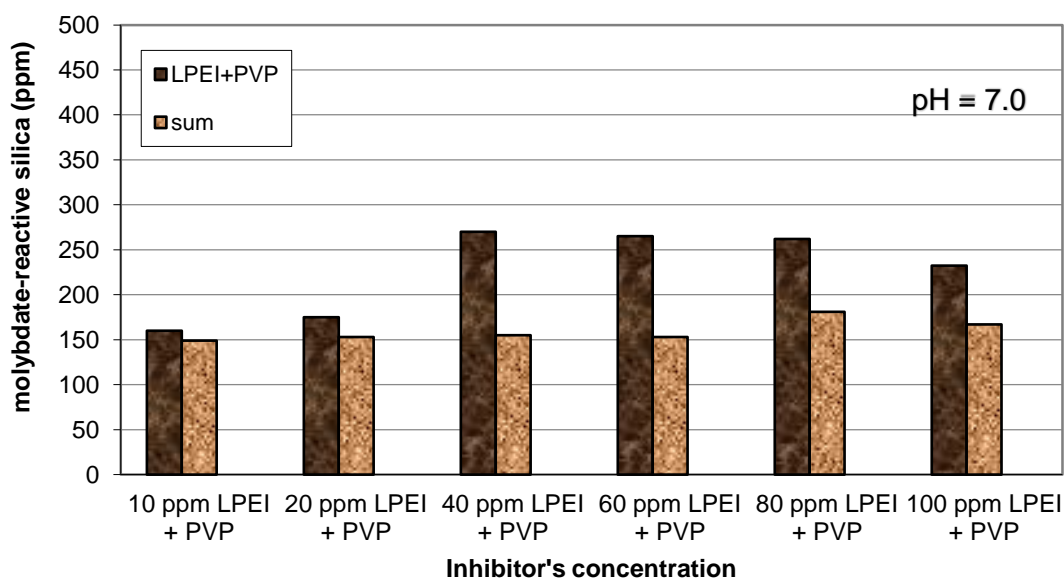
<u>Inhibitor's concentration</u>	<u>LPEI +PVP</u>	<u>Sum</u>
10 ppm LPEI + PVP 40.000	175	161
20 ppm LPEI + PVP 40.000	197	162
40 ppm LPEI + PVP 40.000	289	161
60 ppm LPEI + PVP 40.000	276	161
80 ppm LPEI + PVP 40.000	274	226
100 ppm LPEI + PVP 40.000	237	196



**Εικόνα Δ.29:** Συνεργιστική επίδραση μείγματος LPEI και PVP 40.000 μετά από 48 ώρες.

**Πίνακας Δ.28:** Αποτελέσματα συνέργειας μείγματος LPEI και PVP 40.000 μετά από 72 ώρες πολυμερισμού του πυριτικού οξέος σε διάφορες συγκεντρώσεις LPEI. Το PVP 40.000 βρίσκεται σε σταθερή συγκέντρωση 100 ppm.

<u>Inhibitor's concentration</u>	<u>LPEI +PVP</u>	<u>Sum</u>
10 ppm LPEI + PVP 40.000	160	149
20 ppm LPEI + PVP 40.000	175	153
40 ppm LPEI + PVP 40.000	270	155
60 ppm LPEI + PVP 40.000	265	153
80 ppm LPEI + PVP 40.000	262	181
100 ppm LPEI + PVP 40.000	232	167



**Εικόνα Δ.30:** Συνεργιστική επίδραση μείγματος LPEI και PVP 40.000 μετά από 72 ώρες.

Κατά το πρώτο 24-ωρο, η συνεργιστική επίδραση παρατηρείται από 10 ppm έως και τα 60 ppm ενώ με τη πάροδο του χρόνου αυξάνεται και για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των 80 ppm και 100 ppm. Καλύτερες συγκεντρώσεις σε βάθος 3-ημέρου είναι αυτή των 40 ppm και 60 ppm.

Πιθανό αίτιο της συνεργιστικής επίδρασης μεταξύ LPEI και PVP, είναι η ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των εν μέρει πρωτονιωμένων δευτεροταγών αμινομάδων του LPEI και των οξυγόνων του καρβονυλίου του PVP. Με αυτό τον τρόπο, ίσως αποφεύγεται η παγίδευση των πολυμερών στη μήτρα του κolloειδούς SiO<sub>2</sub>. Με άλλα λόγια, οι πολυμερικοί παρεμποδιστές παραμένουν διαλυτοί στο διάλυμα εργασίας του πυριτικού οξέος, και έτσι πραγματοποιούν τη σταθεροποίησή του για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

#### **Δ.2.4: Αποτελέσματα προσθήκης γραμμικής πολυαιθυλενιμίνης σε διαλύματα $Si(OH)_4$ παρουσία πολυβινυλικής πυρρολιδόνης σε 8-ωρα πειράματα**

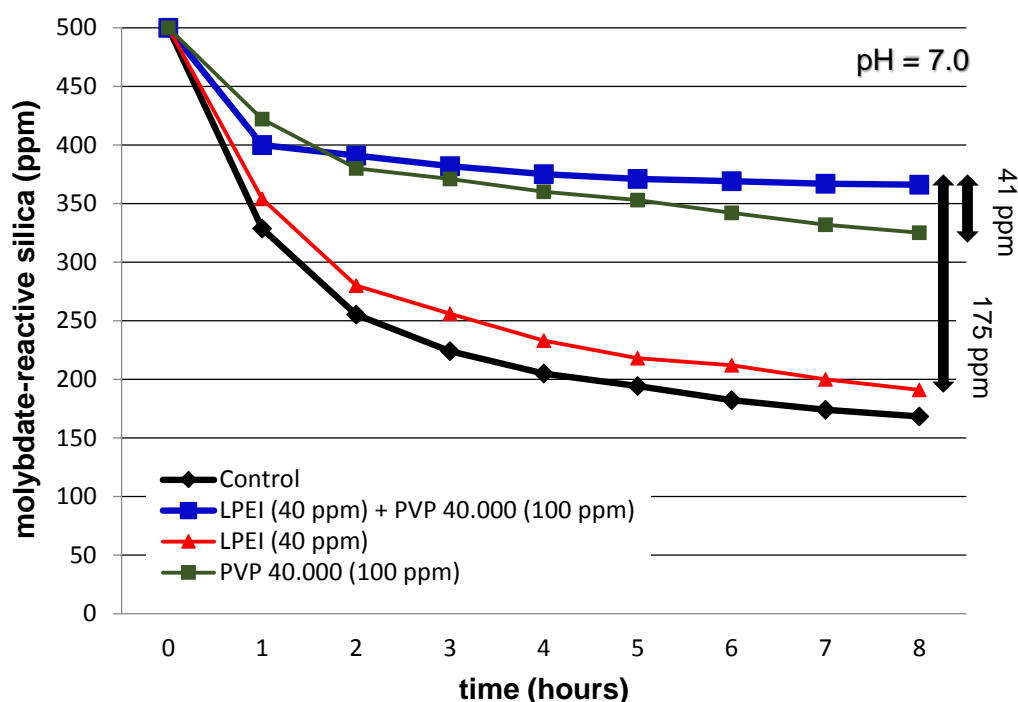
Τα κρίσιμότερα 8-ωρα πειράματα αναλύονται και σχολιάζονται παρακάτω, ενώ για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις τα αποτελέσματα παρατίθενται στο παράρτημα της παρούσης εργασίας (Πίνακας Π.1-Π.4, Εικόνα Π.23-Π.26).

Με το πέρας των οκτώ ωρών, το μείγμα (40 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000) σταθεροποιεί το πυριτικό οξύ σε υψηλότερα επίπεδα έναντι των εκάστοτε PVP και LPEI. Παρατηρείται μικρή υπεροχή του μείγματος έναντι της συγκέντρωσης των 100 ppm PVP 40.000 κατά 41 ppm ενώ η διαφορά είναι κατά πολύ μεγαλύτερη έναντι των 40 ppm LPEI κατά 175 ppm (βλ. Πίνακας Δ.29, Εικόνα Δ.31).

**Πίνακας Δ.29:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία 40 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

<b>Time</b>	<b>Control</b>	<b>LPEI + PVP 40.000</b>	<b>LPEI (40 ppm)</b>	<b>PVP 40.000 (100 ppm)</b>
0h	500	500	500	500
1h	329	400	354	422
2h	255	391	280	380
3h	224	382	256	371
4h	205	375	233	360
5h	194	371	218	353
6h	182	369	212	342
7h	174	367	200	332
8h	168	366	191	325



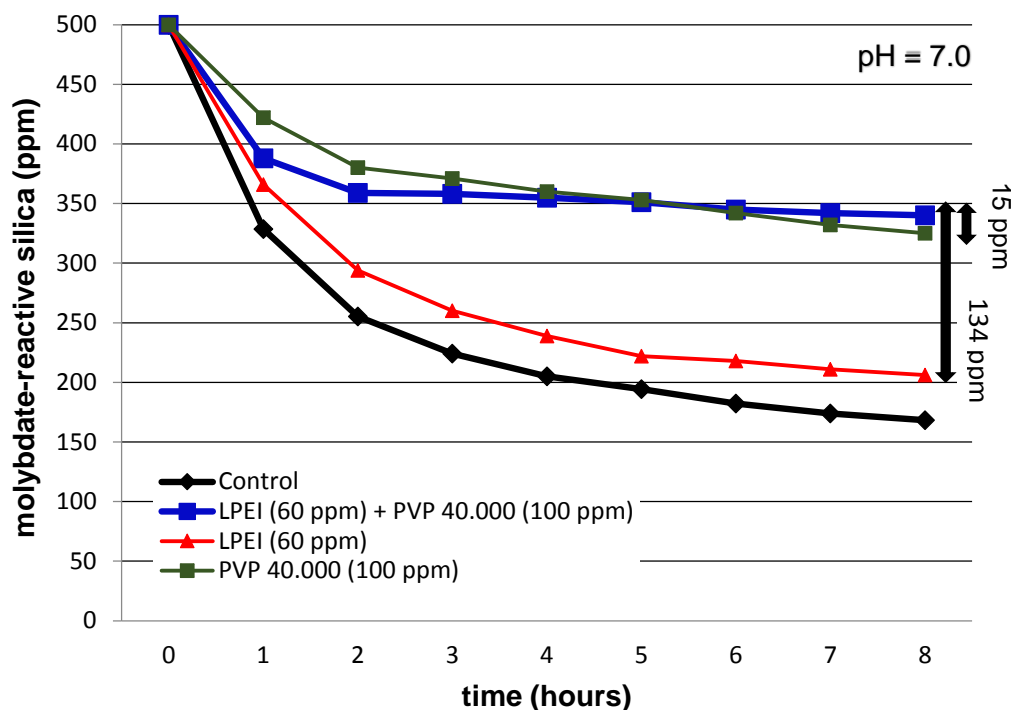


**Εικόνα Δ.31:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος παρουσία 40 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Στο μείγμα των 60 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, με το πέρας των οκτώ ωρών, το μείγμα διατηρεί το πυριτικό οξύ κοντά στα επίπεδα του εκάστοτε PVP με διαφορά 15 ppm, ενώ αγγίζει τη διαφορά των 134 ppm έναντι των 60 ppm LPEI (βλ. Πίνακας Δ.30, Εικόνα Δ.32).

**Πίνακας Δ.30:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία 60 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

<u>Time</u>	<u>Control</u>	<u>LPEI + PVP 40.000</u>	<u>LPEI (60 ppm)</u>	<u>PVP 40.000 (100 ppm)</u>
0h	500	500	500	500
1h	329	388	366	422
2h	255	359	294	380
3h	224	358	260	371
4h	205	355	239	360
5h	194	351	222	353
6h	182	345	218	342
7h	174	342	211	332
8h	168	340	206	325

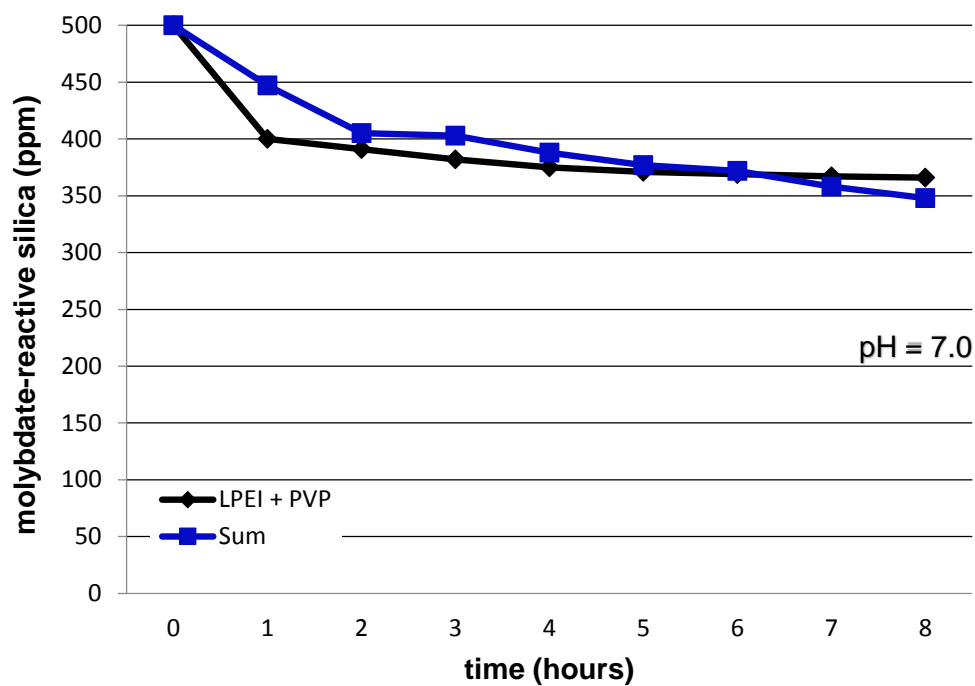


**Εικόνα Δ.32:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος παρουσία 60 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Εάν υπάρχει συνέργεια στις πρώτες οκτώ ώρες, ακολουθείται η ίδια πορεία όπως πραγματοποιήθηκε και στα 3-ήμερα πειράματα.

**Πίνακας Δ.31:** Αποτελέσματα συνέργειας μείγματος 40 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000 κατά τις πρώτες 8 ώρες πολυμερισμού του πυριτικού οξέος.

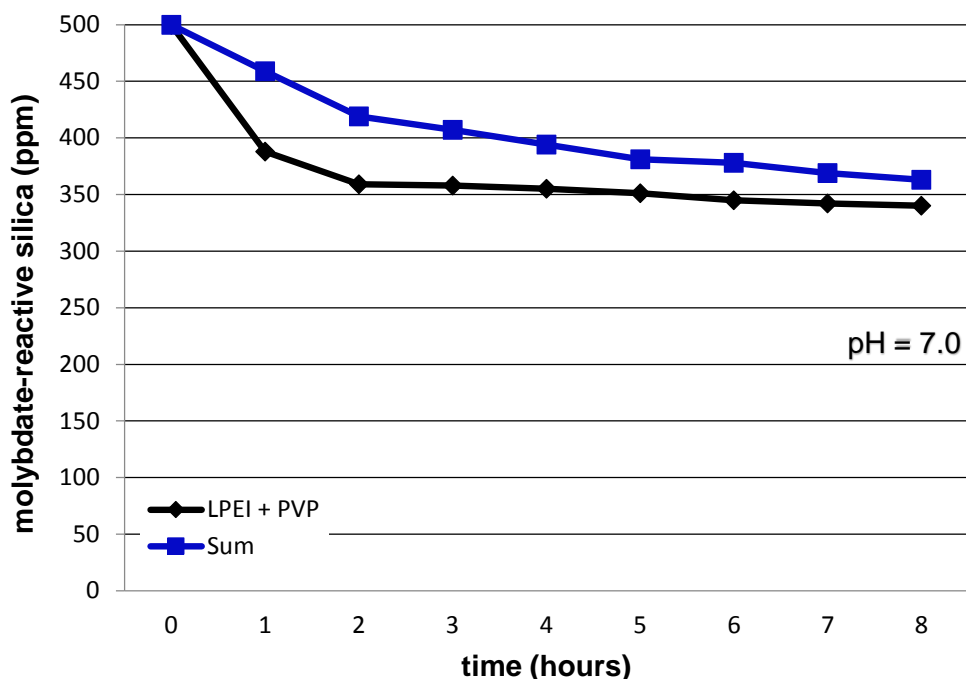
Time	LPEI + PVP	Sum
0h	500	500
1h	400	447
2h	391	405
3h	382	403
4h	375	388
5h	371	377
6h	369	372
7h	367	358
8h	366	348



**Εικόνα Δ.33:** Συνεργιστική επίδραση μείγματος LPEI και PVP 40.000 μετά από 8 ώρες.

**Πίνακας Δ.32 :** Αποτελέσματα συνέργειας μείγματος 60 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000 κατά τις πρώτες 8 ώρες πολυμερισμού του πυριτικού οξέος.

<b>Time</b>	<b>LPEI + PVP</b>	<b>Sum</b>
0h	500	500
1h	388	459
2h	359	419
3h	358	407
4h	355	394
5h	351	381
6h	345	378
7h	342	369
8h	340	363



**Εικόνα Δ.34:** Συνεργιστική επίδραση μείγματος LPEI και PVP 40.000 μετά από 8 ώρες.

Τόσο στο μείγμα των 40 ppm LPEI με 100 ppm PVP 40.000 όσο και στο μείγμα των 60 ppm LPEI με 100 ppm PVP 40.000, δεν παρατηρείται συνεργιστική επίδραση με το πέρας των οκτώ πρώτων ωρών. Αυτό που μπορούμε να σημειώσουμε από τα γραφήματα των Εικόνων Δ.33 και Δ.34 είναι πως η αθροιστική επίδραση (sum) φαίνεται να μειώνεται με την πάροδο του χρόνου ενώ το μείγμα LPEI και PVP να ακολουθεί πλατώ. Έτσι μέχρι την πρώτη 24-ωρη μέτρηση τα επίπεδα του μείγματος είναι κατά πολύ υψηλότερα από αυτά του sum, όπως είδαμε, γιατί καταφέρνει να διατηρήσει τα επίπεδα του λόγω του πλατού που ακολουθεί στο κενό διάστημα από την 8<sup>η</sup> ώρα μέχρι την 24-ωρη.

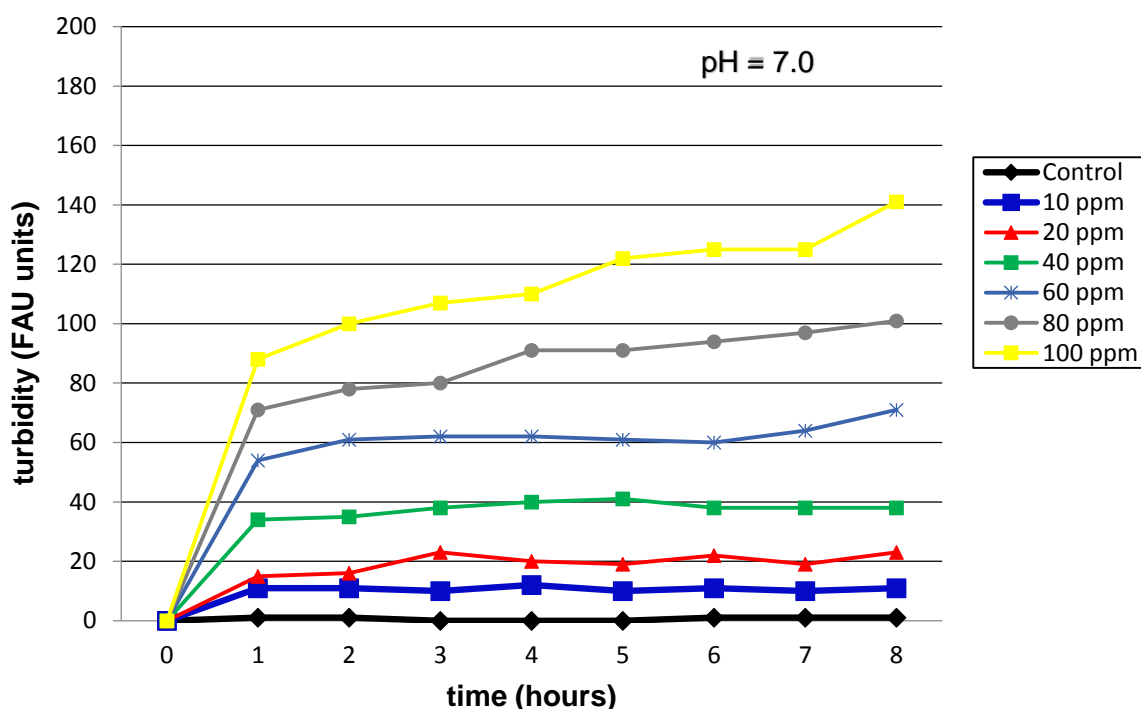
Βάση όλων των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν, η συγκέντρωση των 40 ppm LPEI φαίνεται επιδρά ελαφρώς καλύτερα στην συνέργεια με το PVP συγκριτικά με την συγκέντρωση των 60 ppm LPEI.

### Δ.2.5: Μελέτη ιζημάτων του διοξειδίου του πυριτίου παρουσία πολυμερών LPEI και PVP

#### Μετρήσεις θολερότητας

**Πίνακας Δ.33:** Μέτρηση θολερότητας διαλυμάτων πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε FAU, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη LPEI διαφόρων συγκεντρώσεων, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

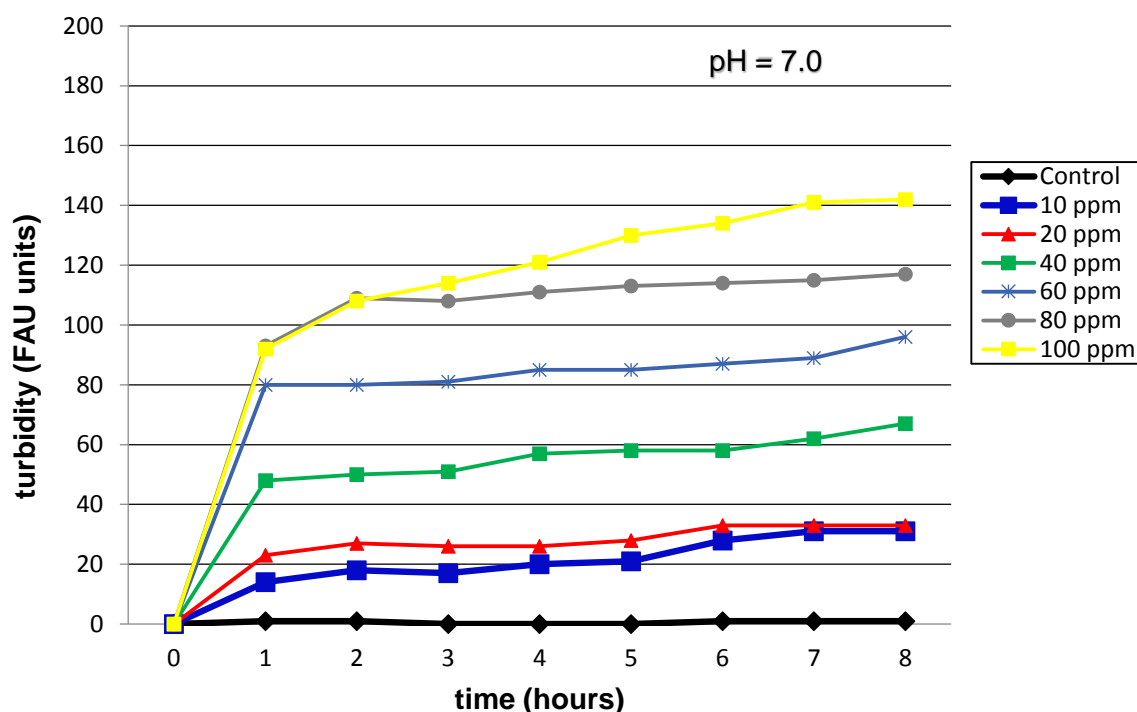
Time	Control	10 ppm	20 ppm	40 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm
0h	0	0	0	0	0	0	0
1h	1	11	15	34	54	71	88
2h	1	11	16	35	61	78	100
3h	0	10	23	38	62	80	107
4h	0	12	20	40	62	91	110
5h	0	10	19	41	61	91	122
6h	1	11	22	38	60	94	125
7h	1	10	19	38	64	97	125
8h	1	11	23	38	71	101	141



**Εικόνα Δ.35:** Εξέλιξη της θολερότητας των διαλυμάτων του πυριτικού οξέος, τις πρώτες 8 ώρες της διαδικασίας του πολυμερισμού, με προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων LPEI.

**Πίνακας Δ.34:** Μέτρηση θολερότητας διαλυμάτων πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε FAU, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, με προσθήκη LPEI διαφόρων συγκεντρώσεων και σταθερής συγκέντρωσης 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Control	10 ppm	20 ppm	40 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm
0h	0	0	0	0	0	0	0
1h	1	14	23	48	80	93	92
2h	1	18	27	50	80	109	108
3h	0	17	26	51	81	108	114
4h	0	20	26	57	85	111	121
5h	0	21	28	58	85	113	130
6h	1	28	33	58	87	114	134
7h	1	31	33	62	89	115	141
8h	1	31	33	67	96	117	142

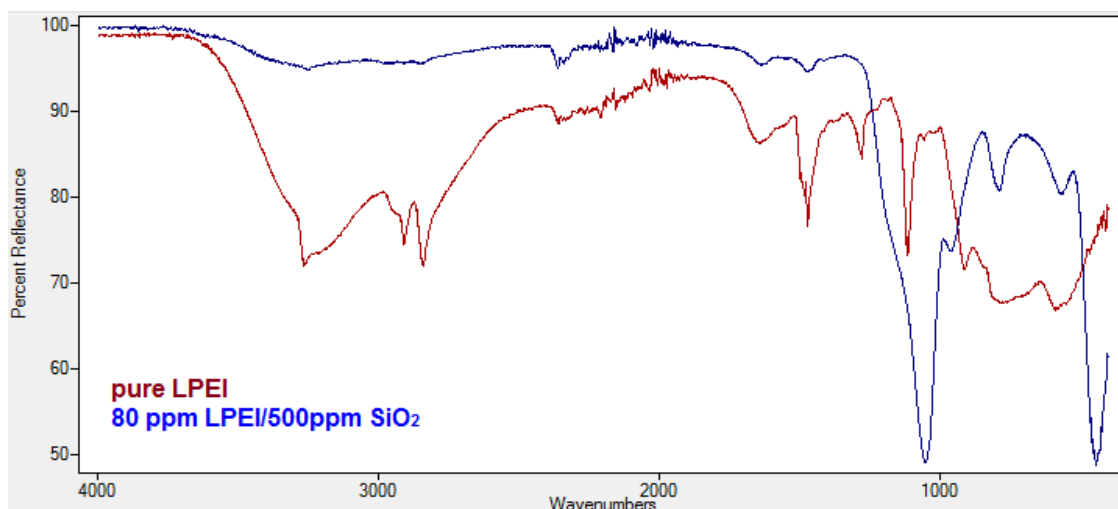


**Εικόνα Δ.36:** Εξέλιξη της θολερότητας των διαλυμάτων του πυριτικού οξέος, τις πρώτες 8 ώρες της διαδικασίας του πολυμερισμού, με προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων LPEI και 100 ppm PVP 40.000.

Όπως αποδεικνύεται από τα παραπάνω αποτελέσματα των δυο πειραμάτων, η αύξηση της θολερότητας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του LPEI που προστέθηκε σε κάθε διάλυμα πυριτικού οξέος. Σε σχέση με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο Κεφάλαιο Γ, η συλλογή ιζήματος μετά το πέρας των πρώτων 8 ωρών είναι κάτι παραπάνω από ικανοποιητική.

### Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία FT-IR

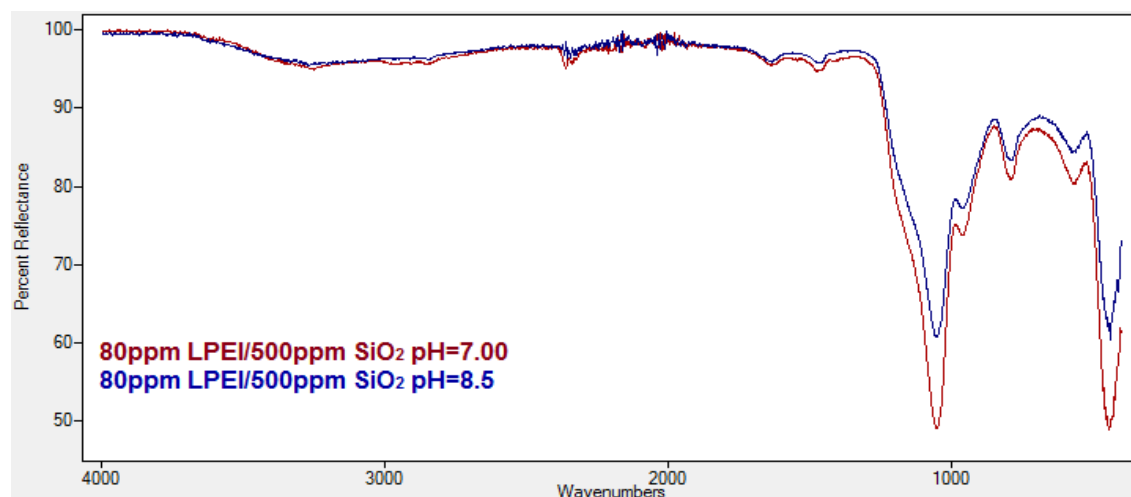
Στην εικόνα Δ.37 παρατίθενται τα φάσματα FT-IR του LPEI σε καθαρή μορφή και του ιζήματος που λήφθηκε από το πείραμα σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος από 80 ppm LPEI σε pH=7.0. Στο φάσμα του καθαρού πολυμερούς διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 3265 cm<sup>-1</sup> (τάση N-H), 2908 cm<sup>-1</sup> και 2837 cm<sup>-1</sup> (τάση C-H), 1469 cm<sup>-1</sup> (δονήσεις κάμπειες NH), 1277 cm<sup>-1</sup> (δονήσεις κάμπειες CH<sub>2</sub>), 1114 cm<sup>-1</sup> (τάση C-N). Παρατηρείται συγγένεια μεταξύ των φασμάτων όσο αφορά τις κορυφές στους 3262 cm<sup>-1</sup> και 1469 cm<sup>-1</sup>, οι οποίες οφείλονται στη τάση δονήσεων έκτασης N-H και στις δονήσεις κάμπειες N-H αλλά και οι αναμενόμενες κορυφές του SiO<sub>2</sub> στο φάσμα ιζήματος. Το σενάριο της παγίδευσης του πολυμερούς στο διοξείδιο του πυριτίου επιβεβαιώνεται σε αυτή τη περίπτωση.



**Εικόνα Δ.37:** Φάσματα FT-IR: με κόκκινο εμφανίζεται το φάσμα του LPEI σε καθαρή μορφή και με μπλέ το ιζήμα του διοξειδίου του πυριτίου κατά την προσπάθεια σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος από το πολυμερές LPEI σε pH=7.0.

Όσο αφορά το ιζήμα που συλλέγεται από τα πειράματα σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος σε pH = 8.5, το φάσμα του ιζήματος είναι πανομοιότυπο με το φάσμα του ιζήματος στα πειράματα με pH=7.0 όπως φαίνεται και από την Εικόνα Δ.38. Το πολυμερές παγιδεύεται στη μήτρα του διοξειδίου του πυριτίου και κατακρημνίζεται μαζί με αυτό αλλά σε αυτό το pH δεν είναι σε θέση να σταθεροποιήσει το πυριτικό οξύ, συμπέρασμα το οποίο

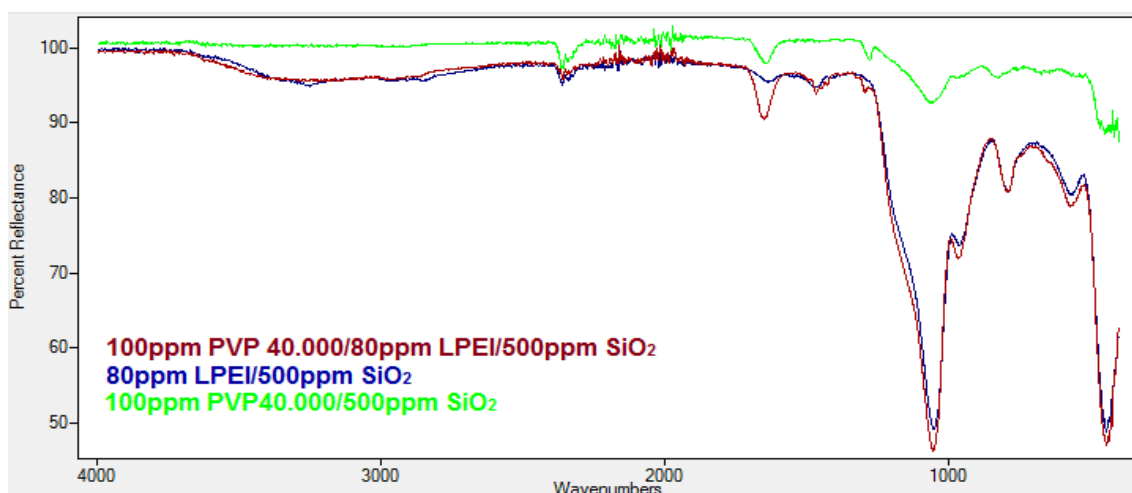
αποδुकνείηται από τα αποτελέσματα τόσο σε μακροπρόθεσμα πειράματα όσο και σε βραχυπρόθεσμα.



**Εικόνα Δ.38:** Φάσματα FT-IR: Σύγκριση μεταξύ φάσματος του ιζήματος 80 ppm LPEI/500 ppm SiO<sub>2</sub> σε pH=7.0 (κόκκινο) και φάσματος του ιζήματος 80 ppm LPEI/500 ppm SiO<sub>2</sub> σε pH=8.5 (μπλέ).

Στην εικόνα Δ.39 παρατίθενται συγκριτικά το φάσμα του μείγματος 100 ppm PVP 40.000/80 ppm LPEI/500 ppm SiO<sub>2</sub> (κόκκινο) με το φάσμα του ιζήματος 80 ppm LPEI/500 ppm SiO<sub>2</sub> (μπλέ) και του φάσματος του ιζήματος 100 ppm PVP 40.000/500ppm SiO<sub>2</sub> (πράσινο). Στο φάσμα του μείγματος(κόκκινο) είναι εμφανής η κορυφή στους 1638 cm<sup>-1</sup>, η οποία οφείλεται από τη τάση των δονήσεων C=O που προέρχεται από το πολυμερές PVP 40.000. Από πλευράς του LPEI παρατηρείται η κορυφή στους 1469 cm<sup>-1</sup> που οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών N-H. Εφόσον παρατηρούνται κορυφές και των δυο πολυμερών στο φάσμα από το ίζημα του μείγματος, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι και τα δυο πολυμερή παγιδεύονται στη μήτρα του διοξειδίου του πυριτίου. Ποιοτικά, όπως φαίνεται από την Εικόνα Δ.39, μειώνεται η παρουσία του PVP 40.000 στο ίζημα του μείγματος PVP/LPEI/SiO<sub>2</sub>, εφόσον διακρίνεται η αναλογία PVP 40.000:SiO<sub>2</sub> 1:3 για το φάσμα του ιζήματος PVP 40.000/SiO<sub>2</sub> ενώ η αναλογία PVP 40.000:SiO<sub>2</sub> είναι περίπου 1:6 για το φάσμα του ιζήματος PVP 40.000/LPEI/SiO<sub>2</sub>.

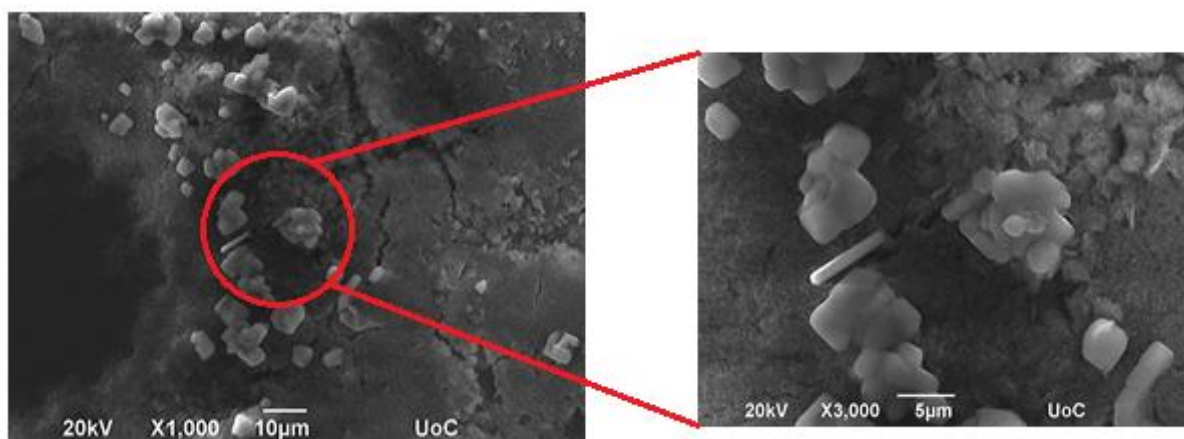




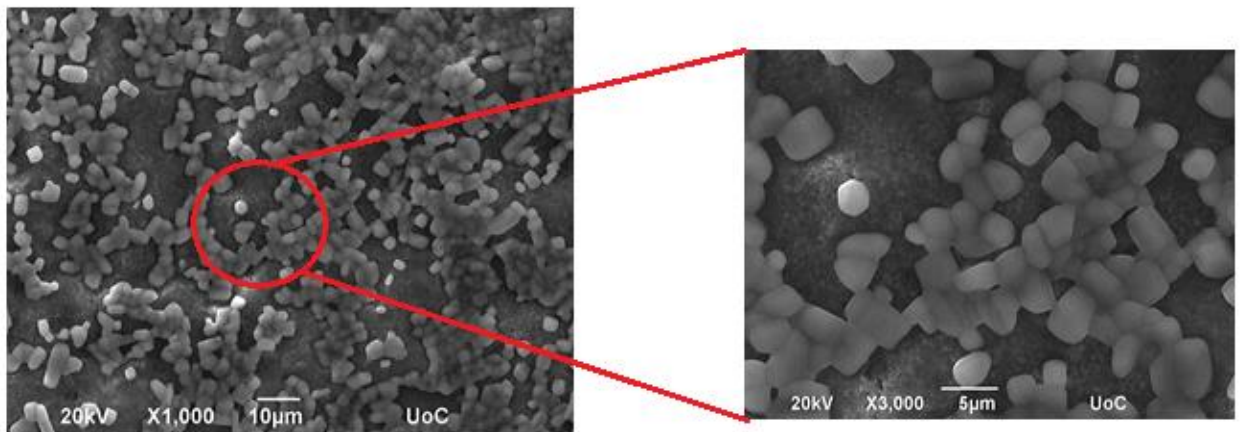
**Εικόνα Δ.39:** Σύγκριση φασμάτων FT-IR 100 ppm PVP 40.000/500 ppm SiO<sub>2</sub>/80 ppm LPEI (κόκκινο), 80 ppm LPEI/500 ppm SiO<sub>2</sub> (μπλέ) και 100 ppm PVP 40.000/500ppm SiO<sub>2</sub> (πράσινο).

#### Χαρακτηρισμός με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

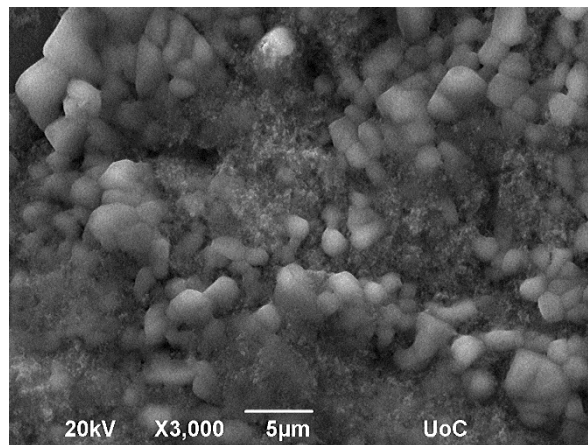
Οι εικόνες ελήφθησαν από σχηματιζόμενα ιζήματα σε pH=7.0, μετά από 8 ώρες, 24 ώρες, 48 ώρες και 72 ώρες πολυμερισμού, σε συγκέντρωση 80 ppm LPEI. Η άμορφη φύση των ιζημάτων SiO<sub>2</sub> – πολυμερούς LPEI, καθίσταται εμφανής σε όλες τις απεικονίσεις, Εικόνα Δ.40-Δ.43. Η μορφολογία τους διατηρείται σε βάθος 3-ήμερης χρονικής κλίμακας.



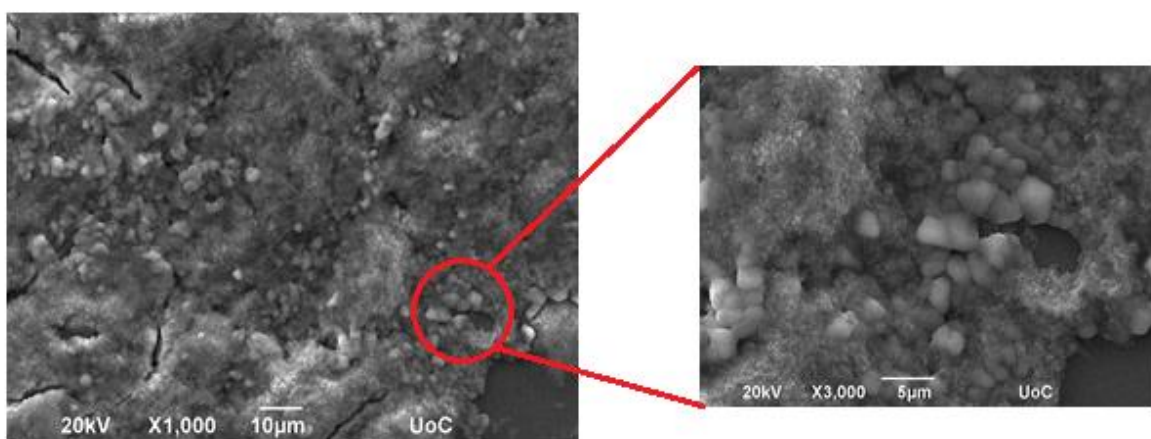
**Εικόνα Δ.40:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 8 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 80 ppm LPEI.



**Εικόνα Δ.41:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 24 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 80 ppm LPEI.



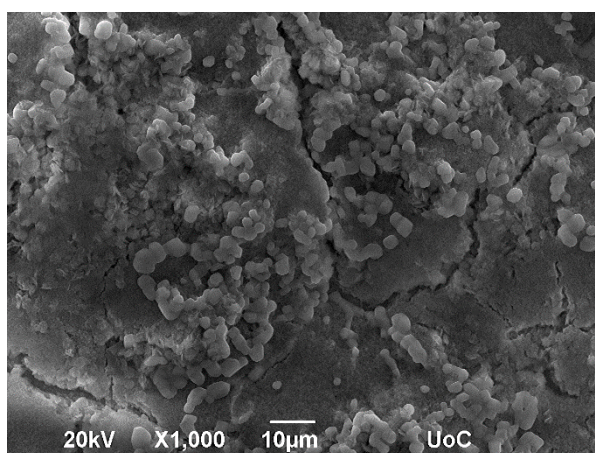
**Εικόνα Δ.42:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 48 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 80 ppm LPEI.



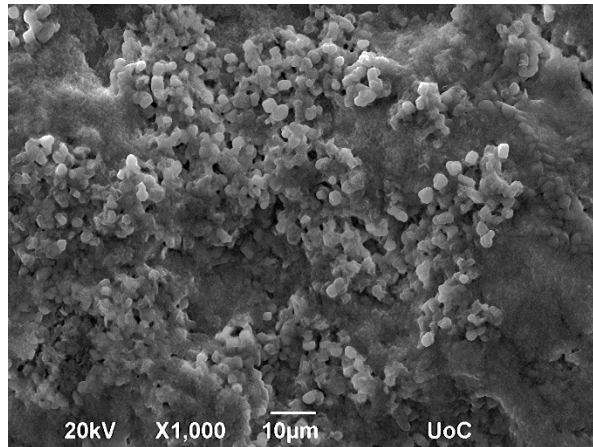
**Εικόνα Δ.43:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 72 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 80 ppm LPEI.

Τα αποτελέσματα SEM επιβεβαιώνουν την υπόθεση που προκύπτει με βάση τον χαρακτηρισμό των ιζημάτων με χρήση της φασματοσκοπίας FT-IR. Το πολυμερές LPEI φαίνεται πως παγιδεύεται μέσα στο πλέγμα των σχηματιζόμενων σωματιδίων και λειτουργεί ως «κόλλα» μεταξύ των σωματιδίων του SiO<sub>2</sub>. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με το γεγονός ότι η τάση συσσωμάτωσης των σωματιδίων του SiO<sub>2</sub> αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

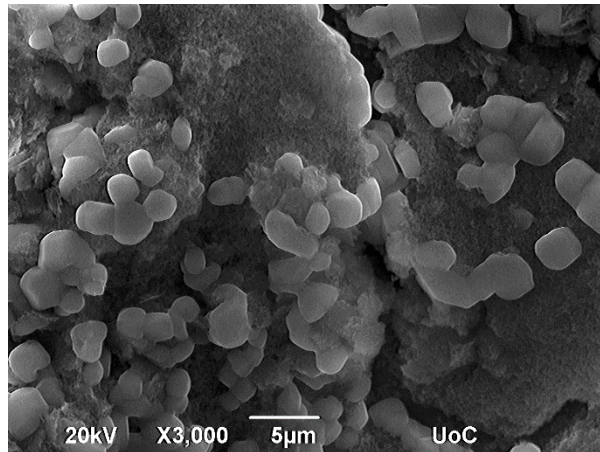
Στη συνέχεια παρατίθενται οι εικόνες που ελήφθησαν από τα ιζήματα του μείγματος 100 ppm PVP 40.000/80 ppm LPEI, σε pH=7.0, μετά από 8 ώρες, 24 ώρες, 48 ώρες και 72 ώρες πολυμερισμού, βλ. Εικόνα Δ.44-Δ.47. Είναι εμφανής η άμορφη φύση των σωματιδίων και επιβεβαιώνεται σύμφωνα και με το χαρακτηρισμό της φασματοσκοπίας FT-IR, την παγίδευση των δυο πολυμερών, PVP και LPEI, στη μήτρα του σχηματιζόμενου διοξειδίου του πυριτίου. Η μορφολογία τους διατηρείται μέχρι και τις 72 ώρες πολυμερισμού. Δεν παρατηρείται αυξητική τάση συσσωμάτωσης με την πάροδο του χρόνου.



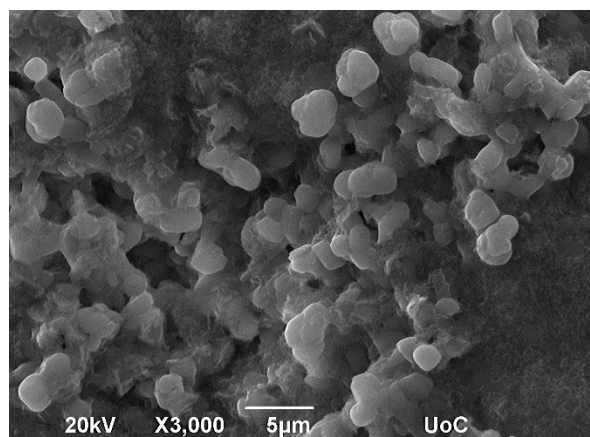
**Εικόνα Δ.44:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 8 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 80 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000.



**Εικόνα Δ.45:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 24 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 80 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000.



**Εικόνα Δ.46:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 48 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 80 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000.

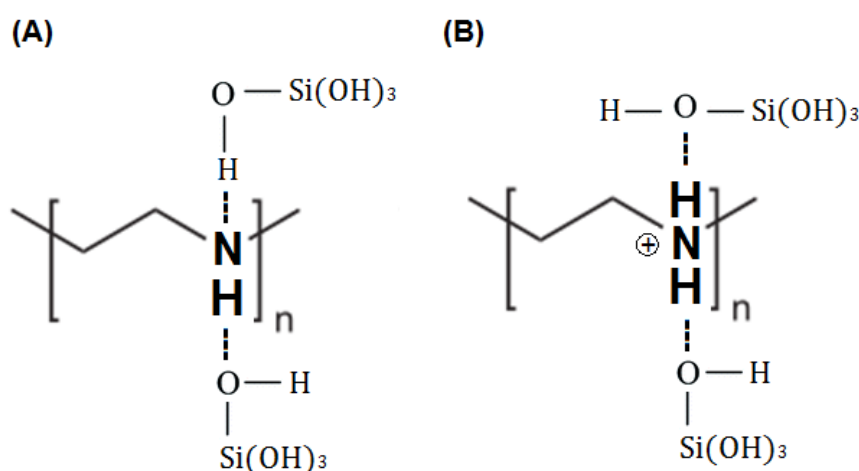


**Εικόνα Δ.47:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 72 ώρες πολυμερισμού σε pH = 7.0 παρουσία 80 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000.



### Δ.3: Πιθανός μηχανισμός παρεμπόδισης και υπολογισμός μοριακού λόγου Si:N

Όπως προαναφέρθηκε, σε ουδέτερα pH, η παρατηρούμενη παρεμποδιστική επίδραση της γραμμικής πολυαιθυλενιμίνης στις διαλυτές μορφές του πυριτικού οξέος οφείλεται στην ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των εν μέρει πρωτονιωμένων δευτεροταγών αμινομάδων της LPEI και των υδροξυλομάδων του πυριτικού οξέος. Ο πιθανός αυτός μηχανισμός παριστάνεται σχηματικά στην Εικόνα Δ.48:



**Εικόνα Δ.48:** Πιθανός μηχανισμός παρεμπόδισης με ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ LPEI και πυριτικού οξέος.

Η LPEI, σε pH=7, μπορεί θεωρητικά να υπάρξει σε δυο μορφές. Στην Εικόνα Δ.48.A βρίσκεται στην ουδέτερη μορφή ενώ στο B της ίδιας Εικόνας βρίσκεται στη κατιοντική της μορφή. Στην ουδέτερη μορφή, το άζωτο της δευτεροταγούς αμινομάδας, διαθέτει ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων που έχει το ρόλο του δέκτη (acceptor) ενώ το πυριτικό οξύ το ρόλο του δότη (donor). Στην ίδια μορφή, το άζωτο διαθέτει επίσης, ένα υδρογόνο που έχει το ρόλο του δότη ενώ το πυριτικό οξύ το ρόλο του δέκτη. Στη κατιοντική μορφή της, το άζωτο έχει και στις δυο περιπτώσεις το ρόλο του δότη και το πυριτικό οξύ το ρόλο του δέκτη.

Παρόλ' αυτά, κάθε άτομο αζώτου της αμινομάδας μπορεί, θεωρητικά, να συνάψει το μέγιστο δυο δεσμούς υδρογόνου όπως φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα Δ.48. Οπότε, κάθε άζωτο της αμινομάδας θα μπορούσε, εν δυνάμει,

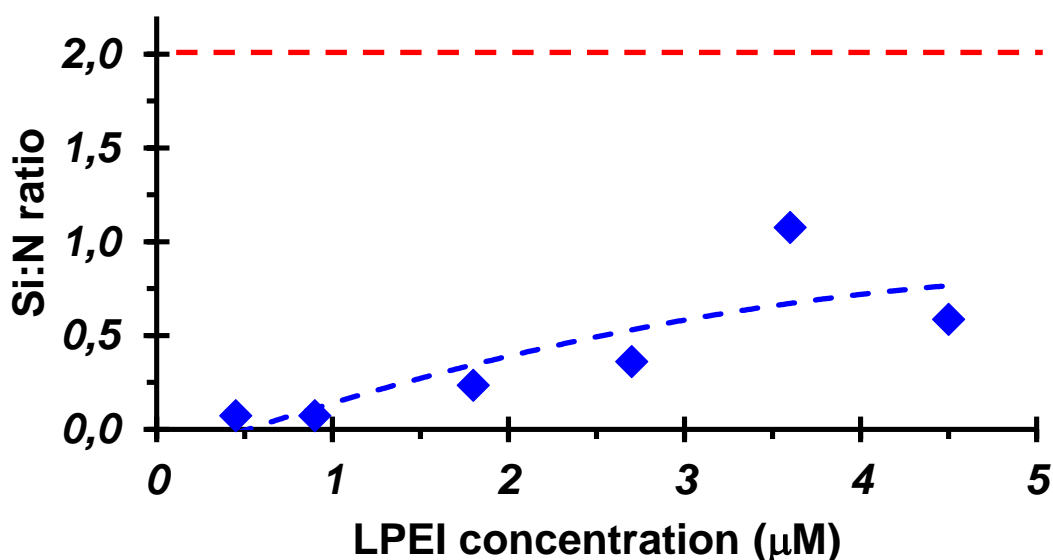
να σταθεροποιήσει δύο μόρια πυριτικού οξέος και στις δυο μορφές της LPEI, ουδέτερη και κατιοντική. Αυτό μεταφράζεται σε μοριακό λόγο Si:N = 2. Έτσι, μπορεί να εκτιμηθεί ο μοριακός λόγος Si:N. Στον πίνακα Δ.35 παρατίθενται οι αντίστοιχοι μοριακοί λόγοι για κάθε συγκέντρωση του πολυμερούς.

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο όπως παρουσιάστηκαν στο αντίστοιχο τμήμα του Κεφαλαίου Γ (τμήμα Γ.2).

**Πίνακας Δ.35:** Μοριακός λόγος Si:N για το LPEI σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε pH = 7.00 μετά από 24 ώρες πολυμερισμού.

<u>Συγκέντρωση LPEI</u>	<u>Si:N=2</u>
10 ppm	0,07
20 ppm	0,07
40 ppm	0,24
60 ppm	0,36
80 ppm	1,08
100 ppm	0,59

Παρατηρείται ότι ο λόγος Si:N δεν ξεπερνά το 1 (και φυσικά ούτε τον θεωρητικό 2). Το αποτέλεσμα αυτό ίσως υποδεικνύει ότι τελικά μέσα στο διάλυμα εργασίας η κάθε αμινομάδα σταθεροποιεί μόνο ένα μόριο πυριτικού οξέος.



**Εικόνα Δ.53:** Η εξάρτηση του μοριακού λόγου Si:N (Si από πυριτικό οξύ και N από την αμινομάδα του LPEI μετά από 24 ώρες πολυμερισμού).

#### **Δ.4: Ανακεφαλαίωση συμπερασμάτων Κεφαλαίου Δ**

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάστηκε η επίδραση του ουδέτερου πολυμερούς πολυβινυλική αλκοόλη (PVA, χαμηλού, μεσαίου και μεγάλου μοριακού βάρους) αλλά και του κατιοντικού πολυμερούς γραμμικής πολυαιθυλενιμίνης (LPEI), στη σταθεροποίηση διαλυτών μορφών πυριτικού οξέος, σε διαλύματα  $\text{Si(OH)}_4$  παρουσία πολυβινυλικής πυρρολιδόνης (PVP).

Κατά τη μελέτη των PVAs, η παρεμποδιστική τους επίδραση είναι ανύπαρκτη ανεξαρτήτως μοριακού βάρους αφού στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκε, τα επίπεδα του πυριτικού οξέος βρίσκονται στα ίδια με αυτά των διαλυμάτων αναφοράς καθώς δεν παρατηρείται ο σχηματισμός ιζημάτων PVA –  $\text{SiO}_2$  (διαυγή διαλύματα).

Με την προσθήκη των PVAs σε διαλύματα πυριτικού οξέος παρουσία των PVPs, φαίνεται πως δεν επηρεάζει την παρεμποδιστική ικανότητα των PVPs και στις δυο περιπτώσεις πειραμάτων, είτε βραχυπρόθεσμα (8-ωρα πειράματα) είτε μακροπρόθεσμα (3-ήμερα πειράματα).

Η θεωρία μας είναι πως το πυριτικό οξύ αλληλεπιδρά με ουδέτερα πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου (όπως έχει αποδειχθεί στο παρελθόν με τις αιθερικές ομάδες πολυαιθύλενογλυκόλης). Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι και το PVA θα μπορούσε να αλληλεπιδράσει με παρόμοιους δεσμούς υδρογόνου, όμως με βάση τα πειραματικά δεδομένα αυτό δεν συμβαίνει. Ίσως οι δεσμοί υδρογόνου να είναι πολύ ασθενείς, άρα και η σταθεροποίηση είναι ανύπαρκτη, ή ο πολυμερισμός του πυριτικού οξέος (που δρα ανταγωνιστικά με τη σταθεροποίησή του από το πολυμερές) είναι ταχύτερος.

Οι χαρακτηρισμοί των ιζημάτων με φασματοσκοπία FT-IR και μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης, συνηγορούν πως το PVA δεν παγιδεύεται στη μήτρα του διοξειδίου του πυριτίου μαζί με το PVP.

Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται και από διάφορες βιβλιογραφικές μελέτες, πως οργανικά μόρια που περιέχουν υδροξυλικές ομάδες, δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό διοξειδίου του πυριτίου<sup>[61]</sup>. Αντ' αυτού, οι υδροξυλομάδες βοηθούν στη σταθερότητα και τη διαλυτότητα των μορίων αυτών σε περίπτωση ύπαρξής τους σε μήτρες διοξειδίου του πυριτίου. Σημειώνεται πως

τέτοια μόρια με υδροξυλομάδες, συμπεριλαμβανομένης και της PVA, έχουν βρεθεί να ρυθμίζουν την *in vitro* κρυστάλλωση (mineralization) δυσδιαλύτων αλάτων, όπως το ανθρακικό ασβέστιο,  $\text{CaCO}_3$ <sup>[62]</sup>. Άξιο προσοχής είναι το γεγονός πως οι πλούσιες σε υδροξυλομάδες περιοχές των πρωτεϊνών silicateins, ενδεχομένως να έχουν έμμεσους ρόλους στη βιολογική σύνθεση του διοξειδίου του πυριτίου (biosilicification), όπως η προστασία των ενεργών κέντρων ή βοηθώντας στη συναρμολόγηση των βιομορίων<sup>[63]</sup>.

Το πολυμερές LPEI έδειξε ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Κατά τη μελέτη μακρυπρόθεσμων πειραμάτων, σε pH 5.5, η γραμμική πολυαιθυλενιμίνη καταφέρνει να διατηρεί το πυριτικό οξύ καλύτερα κατά την 48<sup>η</sup> και 72<sup>η</sup> ώρα. Σε ουδέτερα pH, η παρεμποδιστική ικανότητα εμφανίζεται από τη συγκέντρωση των 80 ppm η οποία είναι η βέλτιστη δόση τόσο σε μακρυπρόθεσμα πειράματα όσο και σε βραχυπρόθεσμα. Προτείνεται ότι το πολυμερές LPEI σταθεροποιεί τα διαλυτά πυριτικά είδη, μέσω ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου μεταξύ των εν μέρει πρωτονιωμένων δευτεροταγών αμινομάδων του LPEI και των υδροξυλομάδων του πυριτικού οξέος. Οι χαρακτηρισμοί των ιζημάτων με φασματοσκοπία FT-IR και λήψη εικόνων, συνηγορούν στη παγίδευση του πολυμερούς στη μήτρα του διοξειδίου του πυριτίου.

Με την προσθήκη LPEI σε διαλύματα πυριτικού οξέος παρουσία 100 ppm PVP 40.000, η σταθεροποιητική ικανότητα αυξάνεται σε σχέση με των αντίστοιχων πολυμερών. Η καλύτερη συγκέντρωση για συνέργεια, όπως έδειξαν τα αποτελέσματά μας, είναι αυτή των 40 ppm και 60 ppm της LPEI όσο αφορά τα μακρυπρόθεσμα πειράματα. Πιθανό αίτιο της συνεργιστικής επίδρασης μεταξύ LPEI και PVP, είναι η ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των εν μέρει πρωτονιωμένων δευτεροταγών αμινομάδων του LPEI και των οξυγόνων του καρβονυλίου του PVP. Η υπόθεση εργασίας είναι ότι οι πολυμερικοί παρεμποδιστές παραμένουν διαλυτοί στο διάλυμα εργασίας του πυριτικού οξέος, αποφεύγεται η παγίδευσή τους στο ίζημα του  $\text{SiO}_2$ , και έτσι πραγματοποιούν τη σταθεροποίησή του για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αυτό επιβεβαιώνεται και με τη φασματοσκοπία FT-IR όπου «ποιοτικά» μειώνεται η παρουσία του PVP 40.000 στο ίζημα του μείγματος, έτσι η δημιουργία συσσωματωμάτων με το σχηματιζόμενο διοξείδιο του πυριτίου δεν



προκαλεί την κατακρήμνιση του συνόλου της μάζας του PVP, και κατά συνέπεια την παραμονή του για περισσότερο χρόνο στη διαλυτή μορφή.

Στα βραχυπρόθεσμα πειράματα, οι συγκεντρώσεις αυτές των 40 ppm και 60 ppm εξακολουθούν να είναι οι βέλτιστες και να έχουν πιο αυξημένα ποσοστά πυριτικού οξέος από τα αντίστοιχα πολυμερή ενώ οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις έχουν πιο χαμηλά επίπεδα. Όμως στα πειράματα αυτά (βραχυπρόθεσμα), δεν παρατηρείται συνέργεια μεταξύ των δυο πολυμερών με το πέρας των πρώτων 8 ωρών. Οι χαρακτηρισμοί των ιζημάτων με φασματοσκοπία FT-IR και λήψη εικόνων SEM συνηγορούν στη παγίδευση και των δυο πολυμερών στη μήτρα του διοξειδίου του πυριτίου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε: Συμπεράσματα – Προοπτικές

### *Ανακεφαλαίωση συμπερασμάτων*

Στην παρούσα εργασία, έγινε μελέτη της παρεμπόδισης πολυμερισμού του πυριτικού οξέος από τα πολυμερή PVPs σε διάφορα μοριακά βάρη με αύξηση της πολυμερικής αλυσίδας από 72 μέχρι και 11,712 μονάδων βινυλικής πυρρολιδόνης. Τα ουδέτερα αυτά πολυμερή είναι ικανά να παρεμποδίσουν και να επιβραδύνουν την πολυσυμπύκνωση του πυριτικού οξέος. Προτείνεται ότι τα πολυμερή PVP σταθεροποιούν τα διαλυτά πυριτικά είδη, δηλαδή τα μονομερή και διμερή, μέσω ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου της καρβονυλικής ομάδας των δακτυλίων πυρρολιδόνης και των υδροξυλομάδων του πυριτικού οξέος.

Κατά τη μελέτη της παρεμποδιστικής ικανότητας των PVPs σε 3-ήμερα πειράματα, βρέθηκε ότι η αποδοτικότητα των PVPs αυξάνεται από τη συγκέντρωση των 100 ppm, η οποία φτάνει στο μέγιστό της σε συγκέντρωση 300 ppm. Τα ποσοστά σταθεροποίησης πυριτικού οξέος, τα οποία επιτυγχάνουν τα εξεταζόμενα πολυμερή PVP στις βέλτιστες δόσεις των 300 ppm είναι κατά σειρά: 55% (PVP 8.000), 57% (PVP 10.000), 58% (PVP 29.000), 63% (PVP 40.000), 64% (PVP 58.000), 64% (PVP 360.000) και 64% (PVP 1.300.000) σε σχέση με το control σε ποσοστό 29%. Παρατηρείται μικρή αυξητική τάση στην παρεμποδιστική δράση από τα μοριακά βάρη από 8.000 μέχρι 29.000, ενώ για τα μοριακά βάρη από 40.000 μέχρι και 1.300.000 η παρεμποδιστική τους δράση είναι η ίδια. Ανάλυση των ιζημάτων από τις μελέτες αυτές δείχνουν πως τα πολυμερή PVPs παγιδεύονται στη μήτρα του διοξειδίου του πυριτίου.

Κατά τις πρώτες οκτώ ώρες παρακολούθησης του πολυμερισμού, εξετάστηκαν οι λειτουργικές συγκεντρώσεις των 100 ppm (όπου παρατηρείται η βελτίωση της παρεμποδιστικής δράσης κατά το πρώτο 24-ωρο στα 3-ήμερα πειράματα) και των 300 ppm (βέλτιστη συγκέντρωση 3-ημερων πειραμάτων). Ανεξαρτήτως της αύξησης του μοριακού βάρους, όλα τα PVPs επιδουκνύουν παρεμποδιστική ικανότητα. Ακόμη και στα πειράματα αυτά, η αύξηση της

πολυμερικής αλυσίδας δεν επηρεάζει αισθητά την αποτελεσματικότητα στη παρεμποδιστική ικανότητα των πολυμερών, ίδια παρατήρηση επιβεβαιώνεται επίσης και στα 3-ήμερα πειράματα.

Μελετώνται επίσης το ουδέτερο πολυμερές πολυβινυλική αλκοόλη (PVA, χαμηλού, μεσαίου και μεγάλου μοριακού βάρους) και το κατιοντικό πολυμερές γραμμική πολυαιθυλενιμίνη (LPEI). Αρχικά εξετάστηκε η πιθανή παρεμποδιστική τους ικανότητα και στη συνέχεια διερευνήθηκε η επίδρασή τους στη σταθεροποίηση πυριτικού οξέος παρουσία PVP.

Κατά τη μελέτη των PVAs, η παρεμποδιστική τους επίδραση είναι ανύπαρκτη ανεξαρτήτως μοριακού βάρους αφού στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκε, τα επίπεδα του πυριτικού οξέος βρίσκονται στα ίδια με αυτά των διαλυμάτων αναφοράς καθώς δεν παρατηρείται ο σχηματισμός ιζημάτων PVA – SiO<sub>2</sub> (διαυγή διαλύματα). Με την προσθήκη των PVAs σε διαλύματα πυριτικού οξέος παρουσία των PVPs, φαίνεται πως δεν επηρεάζει την παρεμποδιστική ικανότητα των PVPs και στις δυο περιπτώσεις πειραμάτων, είτε βραχυπρόθεσμα είτε μακροπρόθεσμα. Η θεωρία μας είναι πως το πυριτικό οξύ αλληλεπιδρά με ουδέτερα πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου (όπως έχει αποδειχθεί στο παρελθόν με τις αιθερικές ομάδες πολυαιθυλενογλυκόλης)<sup>[7]</sup>. Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι και το PVA θα μπορούσε να αλληλεπιδράσει με παρόμοιους δεσμούς υδρογόνου, όμως με βάση τα πειραματικά δεδομένα αυτό δεν συμβαίνει. Ίσως οι δεσμοί υδρογόνου να είναι πολύ ασθενείς, άρα και η σταθεροποίηση είναι ανύπαρκτη, ή ο πολυμερισμός του πυριτικού οξέος (που δρα ανταγωνιστικά με τη σταθεροποίησή του από το πολυμερές) είναι ταχύτερος. Ανάλυση των ιζημάτων από τα πειράματα σταθεροποίησης αποδεικνύουν ότι το PVA δεν παγιδεύεται στη μήτρα του διοξειδίου του πυριτίου.

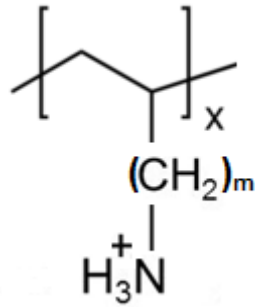
Το πολυμερές LPEI έδειξε ενδιαφέροντα αποτελέσματα σε συγκέντρωση 80 ppm, τόσο στα μακροπρόθεσμα πειράματα (pH 7) όσο και στα βραχυπρόθεσμα (pH 7). Προτείνεται ότι το πολυμερές LPEI σταθεροποιεί τα διαλυτά πυριτικά είδη, μέσω ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου μεταξύ των εν μέρει πρωτονιωμένων δευτεροταγών αμινομάδων του LPEI και των υδροξυλομάδων του πυριτικού οξέος. Με την προσθήκη LPEI σε διαλύματα

πυριτικού οξέος παρουσία 100 ppm PVP 40.000 σε μακροπρόθεσμα πειράματα, παρατηρείται συνέργεια μεταξύ των δυο πολυμερών, αυξάνοντας τα επίπεδα των διαλυτών πυριτικών ειδών σε σχέση με αυτών των αντίστοιχων πειραμάτων του κάθε πολυμερούς. Η καλύτερη συγκέντρωση για συνέργεια, όπως έδειξαν τα αποτελέσματά μας, είναι αυτή των 40 ppm και 60 ppm της LPEI. Στα βραχυπρόθεσμα πειράματα, οι συγκεντρώσεις αυτές, 40 ppm και 60 ppm LPEI παρουσία PVP, εξακολουθούν να είναι οι βέλτιστες και να έχουν πιο αυξημένα ποσοστά πυριτικού οξέος από τα αντίστοιχα πολυμερή ενώ οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις έχουν πιο χαμηλά επίπεδα. Όμως στα πειράματα αυτά (βραχυπρόθεσμα), δεν παρατηρείται συνέργεια μεταξύ των δυο πολυμερών με το πέρας των πρώτων 8 ωρών. Ανάλυση των ιζημάτων από τις μελέτες αυτές δείχνουν πως τα δυο πολυμερή παγιδεύονται στη μήτρα του διοξειδίου του πυριτίου.

### *Προοπτικές*

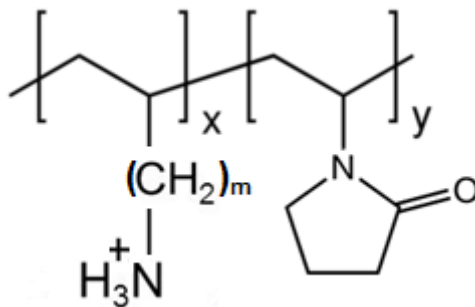
Η προσπάθεια παρεμπόδισης σχηματισμού του διοξειδίου του πυριτίου μέσω της σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος, αποτελεί πεδίο εντατικής έρευνας στο εργαστήριό μας εδώ και αρκετά χρόνια με χρήση διάφορων χημικών προσθέτων.

Με αφορμή τη μελέτη που υλοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και επικεντρώθηκε σε ουδέτερα και κατιοντικά πολυμερή, θα μπορούσε κανείς να αναρωτηθεί ποιο θα ήταν το επόμενο βήμα στη συνέχιση της έρευνας για την αποτελεσματική σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος. Έτσι, θα μπορούσε κανείς να σχεδιάσει ένα κατιοντικό πολυμερές με πλευρικές κατιοντικές αμινομάδες (Εικόνα Ε.1), το οποίο θα είχε μεταβλητό μοριακό βάρος, αλλά και μεταβλητό μήκος της πλευρικής του αλυσίδας.



**Εικόνα Ε.1:** Κατιοντικό πολυμερές για χρήση ως παρεμποδιστής πολυμερισμού του πυριτικού οξέος.  $x$  = μοριακό βάρος,  $m$  = μήκος πλευρικής αλυσίδας.

Η παραπάνω σκέψη μπορεί να οδηγήσει σε νέες ιδέες. Ποιά θα ήταν η αποτελεσματικότητα στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος ενός συνθετικού συμπολυμερούς (copolymer) με βασική δομή που παρατίθεται σχηματικά στην Εικόνα Ε.2. Πρόκειται για συνδιασμό του κατιοντικού πολυμερούς που αναφέρθηκε πιο πάνω, και της πολυβινυλικής πυρρολιδόνης, η οποία έδειξε ήδη θετικά αποτελέσματα.



**Εικόνα Ε.2:** Συνθετικό συμπολυμερές για χρήση ως παρεμποδιστής πολυμερισμού του πυριτικού οξέος.  $x, y$  = μοριακό βάρος,  $m$  = μήκος πλευρικής αλυσίδας.

Τέλος, υπάρχει πληθώρα μεταβλητών οι οποίες θα μπορούσαν να μελετηθούν και αξιολογηθούν, όπως συγκέντρωση του πολυμερικού προσθέτου, pH, θερμοκρασία, συνέργειες με άλλα πολυμερή κ.ά.

## Βιβλιογραφία

[1] K.D. Demadis, "Recent Developments in Controlling Silica and Magnesium Silicate Foulants in Industrial Water Systems", in *The Science and Technology of Industrial Water Treatment*, Jahid Amjad, IWA Publishing, London-New York (2010), Chapter 10, 178-203.

[2] A. Ketsetzi, A. Stathoulopoulou, K.D. Demadis, "Being "green" in chemical water treatment technologies: issues, challenges and developments", *Desalination*, 223 (2008), 506-512.

[3] K.D. Demadis, "Silica Scale Inhibition Relevant to Desalination Technologies: Progress and Recent Developments" in *Desalination Research Progress*, Delgado D.J., Moreno P. Editors, Nova Science Publishers Inc., New York (2008), Chapter 6, 249-259.

[4] E. Neofotistou, K.D. Demadis, "Use of antiscalants for mitigation of silica (SiO<sub>2</sub>) fouling and deposition: fundamentals and applications in desalination systems", *Desalination*, 167 (2004), 257-272.

[5] E. Neofotistou, K.D. Demadis, "Silica scale inhibition by polyaminoamide STARBURST dendrimers", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 242 (2004), 213-216.

[6] K. Spinde, K. Pachis, I. Antonakaki, S. Paasch, E. Brunner, K.D. Demadis, "Influence of Polyamines and Related Macromolecules on Silicic Acid Polycondensation: Relevance to "Soluble Silicon Pools"?", *Chem. Mater.* 2011, 23, 4676–4687.

[7] M. Preari, K. Spinde, J. Lazic, E. Brunner, K.D. Demadis, "Bioinspired Insights into Silicic Acid Stabilization Mechanisms: The Dominant Role of Polyethylene Glycol-Induced Hydrogen Bonding", *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 4236–4244.

[8] Darrell D. Ebbing, Steven D. Gammon, "Γενική Χημεία", Έκτη Έκδοση, Εκδοτικός Οίκος Τραυλός (2002), 955-963.

[9] D. Otzen, "The role of proteins in biosilicification", *Scientifica*, Volume **2012**, Article ID 867562, 22 pages.

[10] J.R. Henstock, L.T. Canham, S.I. Anderson, "Silicon: the evolution of its use in biomaterials", *Acta Biomaterialia* (**2014**).

[11] Suess H.E., Urey H.C., "Abundances of the elements", *Reviews of Modern Physics*, 28, **1956**, 53-74.

[12] M. Ebihara, "Solar and solar system abundances of the elements", *Journal of the Royal Society of Western Australia*, 79, 51-57, **1996**.

[13] R.Y. Ning, "Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction", *Desalination*, 151, (**2002**), 67-73.

[14] A.T. Diplock, "Ultra Trace Elements and Selenium", edited by R. K. Chandra, *Trace Elements in Nutrition of Children*, New York, **1985**, 263-271.

[15] E.M. Carlisle, "Silicon as an essential trace element in animal nutrition", *Ciba Found Symp*, **1986**, 121, 123-39.

[16] Jian Feng Ma, Naoki Yamaji, "Silicon uptake and accumulation in higher plants", *Trends in Plant Science*, 11, **2006**, 392-397.

[17] C.C Perry, "An overview of silica in biology: its chemistry and recent technological advances", *Prog Mol Subcell Biol*, **2009**, 47, 295-313.

[18] Shriver & Atkins, *Inorganic Chemistry*, 5th ed. W. H. Freeman and Company New York, **2009**.

[19] S. Sjöberg, "Silica in Aqueous Environments", *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, 196, 51-57.

- [20] K.D. Demadis, "Water Treatment's 'Gordian Knot'", *Chemical Processing*, 66(5) (**2003**), 29.
- [21] R. Jugdaohsingh, "Silicon and bone health", *J. Nutr. Health Aging*, **2007**, 11, 99–110.
- [22] R. Sheikholeslami, S. Tan, "Effects of water quality on silica fouling of desalination plants", *Desalination*, 126 (**1999**), 267-280.
- [23]. Y. Niibori, M. Kunita, O. Tochiyama, T. Chida, "Dissolution rates of amorphous silica in highly alkaline conditions", *Journal of Nuclear Science and Technology*, 37, (**2000**), 349-357.
- [24] K.D. Demadis, 'A Structure/Function Study of Polyaminoamide (PAMAM) Dendrimers As Silica Scale Growth Inhibitors', *J Chem Technol Biotechnol*, 80, 630–640, (**2005**).
- [25] B. Hamrouni, M. Dhabbi, "Analytical aspects of silica in saline waters – application to desalination of brackish waters", *Desalination*, 136, (**2001**), 225-232.
- [26] 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*, 279, (**2012**), 1710–1720.
- [27] A. Lazaro, M.C. van de Griend, H.J.H. Brouwers, J.W. Geus, "The influence of process conditions and Ostwald ripening on the specific surface area of olivine nano-silica" in *Microporous and Mesoporous Materials*, 181, (**2013**), 254-261.
- [28] 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*, 69, (**1998**), 181-191.



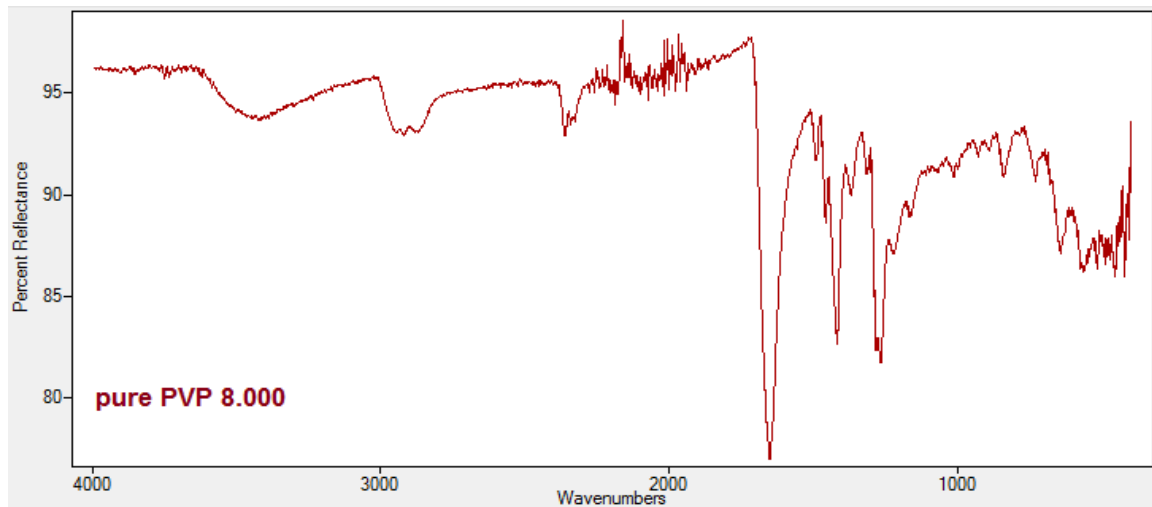
- [29] C.C. Perry, "Silicification: The processes by which organisms capture and mineralize silica", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2003**, 54, 291–327.
- [30] J.S. Gill, "Inhibition of silica – silicate deposit in industrial waters", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 74 (**1993**), 101–106.
- [31] H. Ehrlich, "Biological Materials of Marine Origin. Invertebrates", Stanislav N. Gorb Editor, Springer, New York (**2010**).
- [32] C.C. Lechner, C. F.W. Becker, "Silaffins in Silica Biomineralization and Biomimetic Silica Precipitation", *Mar. Drugs*, **2015**, 13, 5297-5333.
- [33] R. Gordon, D. Losic, M.A. Tiffany, S.S. Nagy, F.A. Sterrenburg, "The Glass Menagerie: diatoms for novel applications in nanotechnology", *Trends Biotechnol*, **2009**, 27, 116-127.
- [34] M.A. Grachev, V.V. Annenkov, Y.V. Likhoshway, "Silicon nanotechnologies of pigmented heterokonts", *Bioessays*, 30, 328–337, **2008**.
- [35] J. Bradbury, "Nature's nanotechnologists: unveiling the secrets of diatoms", *PLoS Biol*, 2, (**2004**), 1512–1515.
- [36] U. Hentschel, K.M. Usher, M.W. Taylor, "Marine sponges as microbial fermenters", *FEMS Microbiol Ecol*, 55, (**2006**), 167–177.
- [37] M. Uriz, X. Turon, M.A. Becerro, G. Agell, "Siliceous spicules and skeleton frameworks in sponges: origin, diversity, ultrastructural patterns, and biological functions", *Microsc Res Tech*, 62, (**2003**), 279-299.
- [38] N. Javaheri, R. Dries, J. Kaandorp, "Understanding the Sub-Cellular Dynamics of Silicon Transportation and Synthesis in Diatoms Using Population-Level Data and Computational Optimization", *PLoS Comput Biol*, (**2014**), 10, e1003687.
- [39] C.A. Durkin, J.A. Koester, S.J. Bender, E.V. Armbrust, "The evolution of silicon transporters in diatoms", *J. Phycol*, 52, 716–731, (**2016**).

- [40] M. Hildebrand, B.E. Volcani, W. Gassmann, J.I. Schroeder, "A gene family of silicon transporters", *Nature*, **1997**, 385, 688–689.
- [41] K. Thamatrakoln, M. Hildebrand, "Silicon Uptake in Diatoms Revisited: A Model for Saturable and Nonsaturable Uptake Kinetics and the Role of Silicon Transporters", *Plant Physiology*, **2008**, 146, 1397–1407.
- [42] M. Hildebrand, "Diatoms, Biomineralization Processes, and Genomics", *Chem. Rev*, **2008**, 108, 4855–4874.
- [43] K. Thamatrakoln, M. Hildebrand, "Analysis of *Thalassiosira pseudonana* Silicon Transporters Indicates Distinct Regulatory Levels and Transport Activity through the Cell Cycle", *Eukaryotic Cell*, **2007**, 6, 271-279.
- [44] P. Tréguer, D.M. Nelson, A.J. Van Bennekom, D.J. Demaster, A. Leynaert, B. Quéguiner, "The silica balance in the world ocean: a reestimate", *Science*, 268, **1995**, 375–379.
- [45] Annenkov V.V, Basharina T.N, Danilovtseva E.N, Grachev M.A, "Putative silicon transport vesicles in the cytoplasm of the diatom *Synedra acus* during surge uptake of silicon", *Protoplasma*, **2013**, 250, 1147–1155.
- [46] Edmund Bauerlein, *Biomineralization: Progress in Biology, Molecular Biology and Application*, 2nd, Completely Revised and Extended Edition, Wiley, **2006**.
- [47] M. Sumper, E. Brunner, "Silica biomineralization in diatoms: the model organism *Thalassiosira pseudonana*", *ChemBioChem*, **2008**, 9, 1187 – 1194.
- [48] C. Gröger, M. Sumper, E. Brunner, "Silicon uptake and metabolism of the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*: Solid-state  $^{29}\text{Si}$  NMR and fluorescence microscopic studies", *Journal of Structural Biology*, 161, (**2008**), 55–63.
- [49] K. Shimizu, Del Amo Y, M.A. Brzezinski, G.D. Stucky, D.E. Morse, "A novel fluorescent silica tracer for biological silicification studies", *Chemistry & Biology*, 8, (**2001**), 1051-1060.

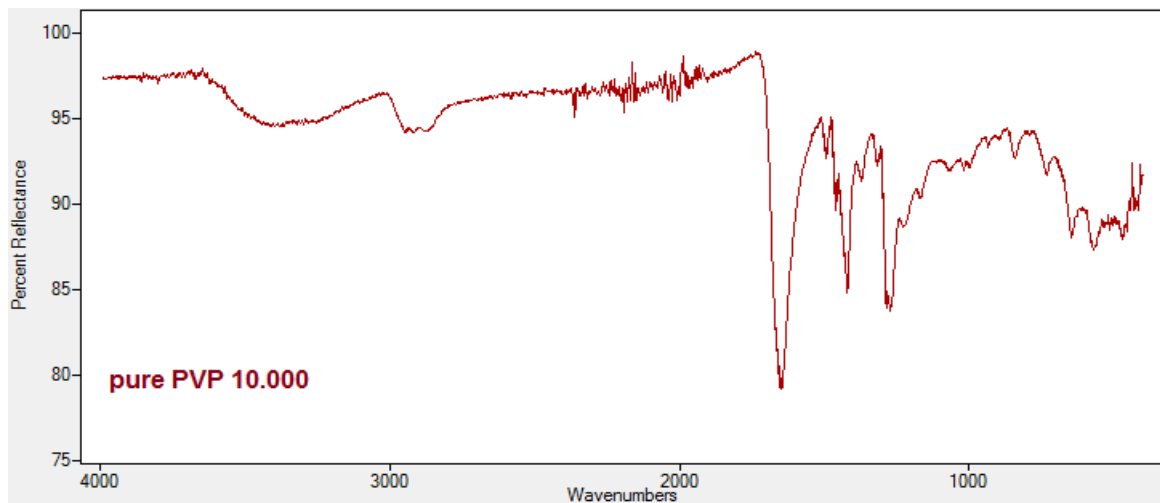
- [50] T. Coradin, P.J. Lopez, "Biogenic Silica Patterning: Simple Chemistry or Subtle Biology?", *ChemBioChem*, **2003**, 4, 251 – 259.
- [51] E.G. Vrieling, W.W.C. Gieskes, T.P.M. Beelen, "Silicon Deposition in Diatoms: Control by the pH Inside the Silicon Deposition Vesicle", *J. Phycol*, **1999**, 35, 548–559.
- [52] V. Martin-Jezequel, M. Hildebrand, M.A. Brzezinski, "Silicon metabolism in diatoms: Implications for growth", *J. Phycol*, 36, **2000**, 821-840.
- [53] K.D. Demadis, K. Pachis, A. Ketsetzi, A. Stathoulopoulou, "Bioinspired control of colloidal silica in vitro by dual polymeric assemblies of zwitterionic phosphomethylated chitosan and polycations or polyanions", *Advances in Colloid and Interface Science*, 151, (**2009**), 33–48.
- [54] F.M. Fernandes, T. Coradin, C. Aimé, "Self-Assembly in Biosilicification and Biotemplated Silica Materials", *Nanomaterials*, **2014**, 4, 792-812.
- [55] K.D. Demadis, E. Neofotistou, "Inhibition and Growth Control of Colloidal Silica: Designed Chemical Approaches", *Materials performance*, 43, (**2004**), 38-42.
- [56] T. Coradin, D. Eglin, J. Livage, "The silicomolybdic acid spectrophotometric method and its application to silicate/biopolymer interaction studies", *Spectroscopy*, 18, (**2004**), 567-576.
- [57] A. Spinthaki, G. Skordalou, A. Stathoulopoulou, K.D. Demadis, "Modified macromolecules in the prevention of silica scale", *Pure Appl. Chem*, (**2016**), 88, 1037–1047.
- [58] E.J. King, B.D. Stacy, P.F. Holt, D.M. Yates, D. Pickles, "The Colorimetric Determination of Silicon in the Micro-analysis of Biological Material and Mineral Dusts", *Analyst*, **1955**, 80, 441-453.
- [59] F. Haaf, A. Sanner, F. Straub, "Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses", *Polymer Journal*, (**1985**), 17, 143-152.
- [60] K.D. Demadis, E. Mavredaki, M. Somara, "Additive – Driven Dissolution Enhancement of Colloidal Silica. 1. Basic Principles and Relevance to Water Treatment", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (**2011**), 12587-12595.

- [61] G. Tilburey, S.V. Patwardhan, J. Huang, D.L. Kaplan, C.C. Perry, "Are Hydroxyl-Containing Biomolecules Important in Biosilicification? A Model Study", *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 4630-4638.
- [62] M.M. Murr, D.E. Morse, "Fractal intermediates in the self-assembly of silicatein filaments", *Proc Natl Acad Sci U S A*, **2005**, 102(33), 11657-11662.
- [63] W. Kim, R. E. Robertson, R. Zand, "Effects of Some Nonionic Polymeric Additives on the Crystallization of Calcium Carbonate", *Crystal Growth & Design*, **2005**, 5, 513–522.
- [64] ME. Bonnet, P. Erbacher, AL. Bolcato-Bellemin, "Systemic Delivery of DNA or siRNA Mediated by Linear Polyethylenimine (L-PEI) Does Not Induce an Inflammatory Response", *Pharm Res*, **2008**, 25(12), 2972-82.
- [65] T.L. Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds," 2nd ed., Butterworths, London, **1958**.
- [66] K. D. Demadis, A. Stathoulopoulou, "Solubility Enhancement of Silicate with Polyamine/Polyammonium Cationic Macromolecules: Relevance to Silica-Laden Process Waters", *Ind. Eng. Chem. Res*, **2006**, 45, 4436-4440.

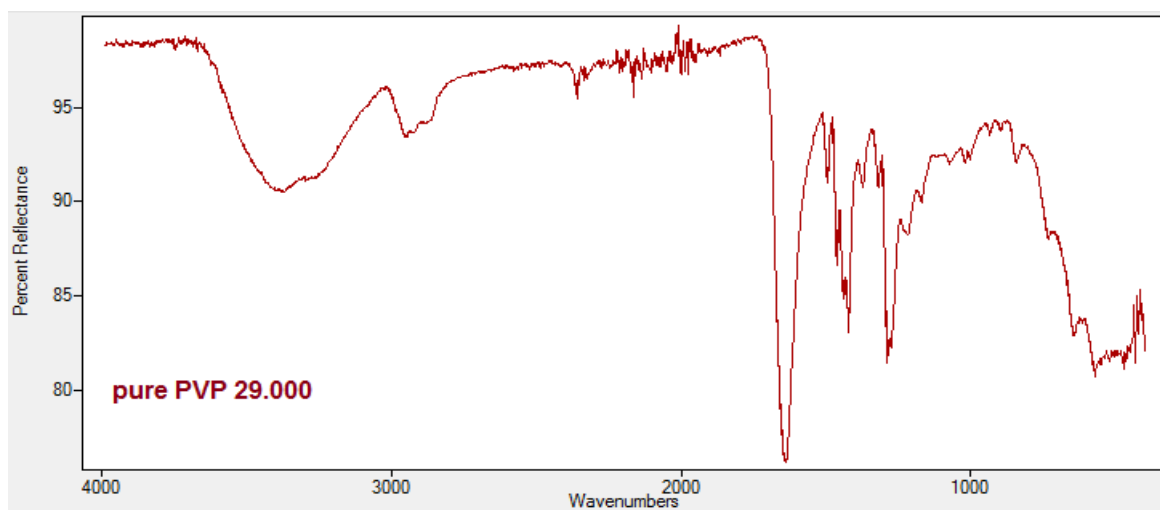
## Παράρτημα



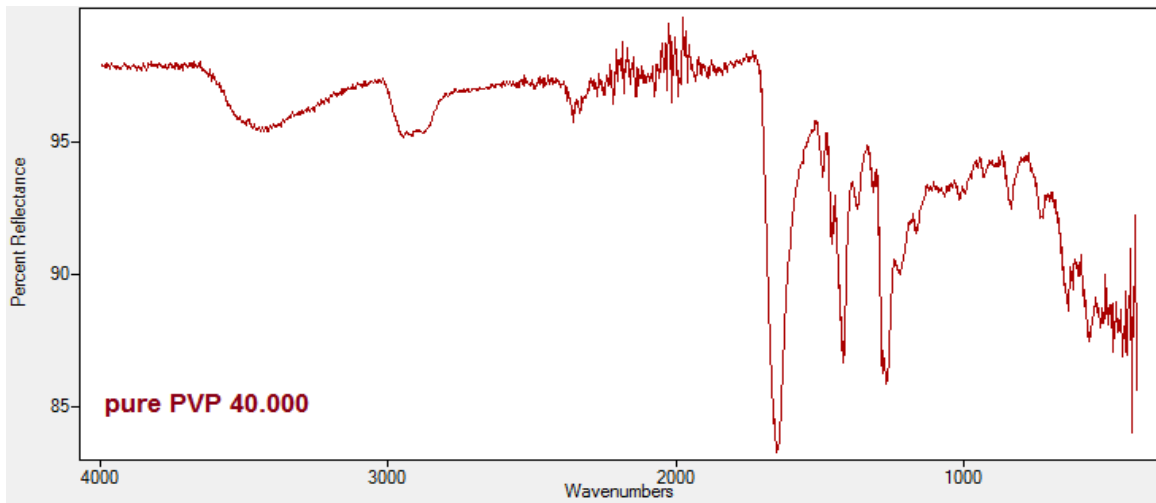
**Εικόνα Π.1:** Φάσμα FT-IR καθαρού PVP 8.000.



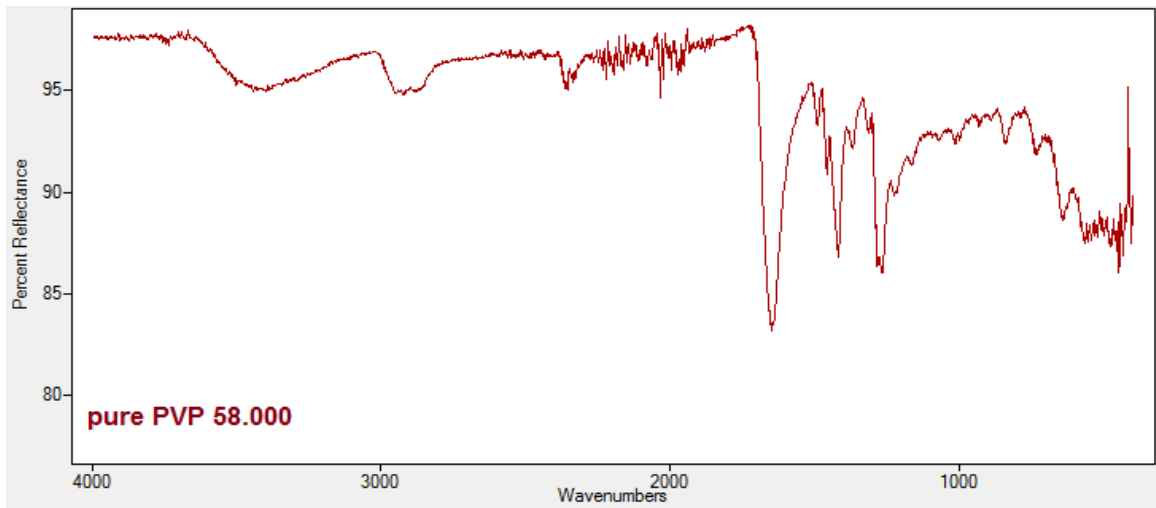
**Εικόνα Π.2:** Φάσμα FT-IR καθαρού PVP 10.000.



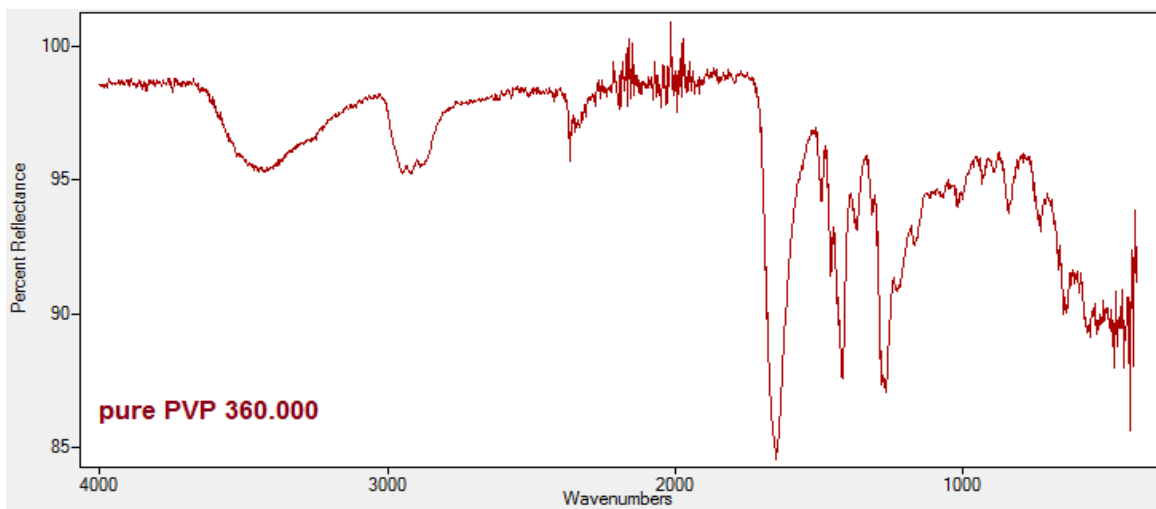
**Εικόνα Π.3:** Φάσμα FT-IR καθαρού PVP 29.000.



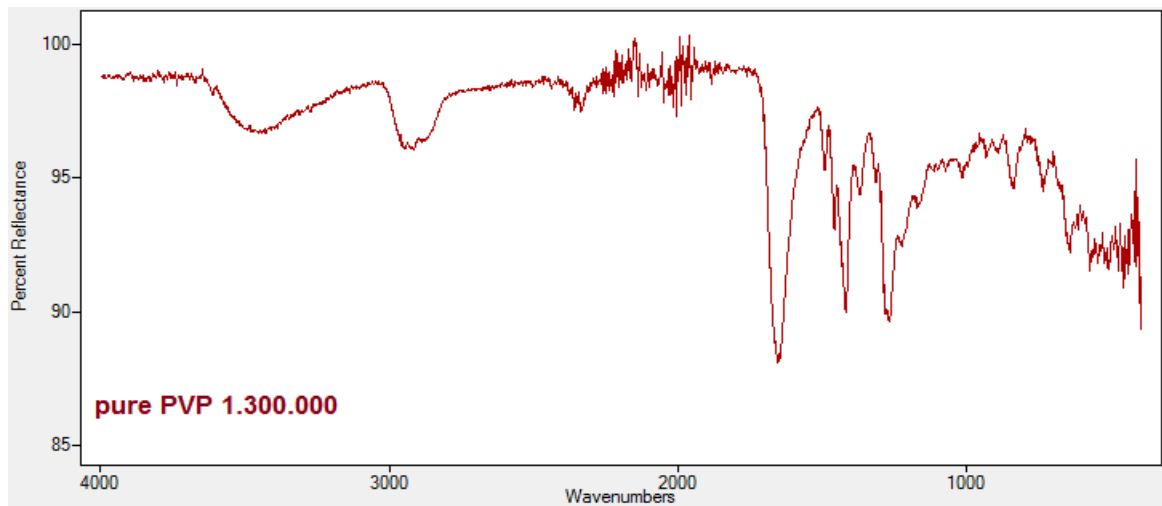
**Εικόνα Π.4:** Φάσμα FT-IR καθαρού PVP 40.000.



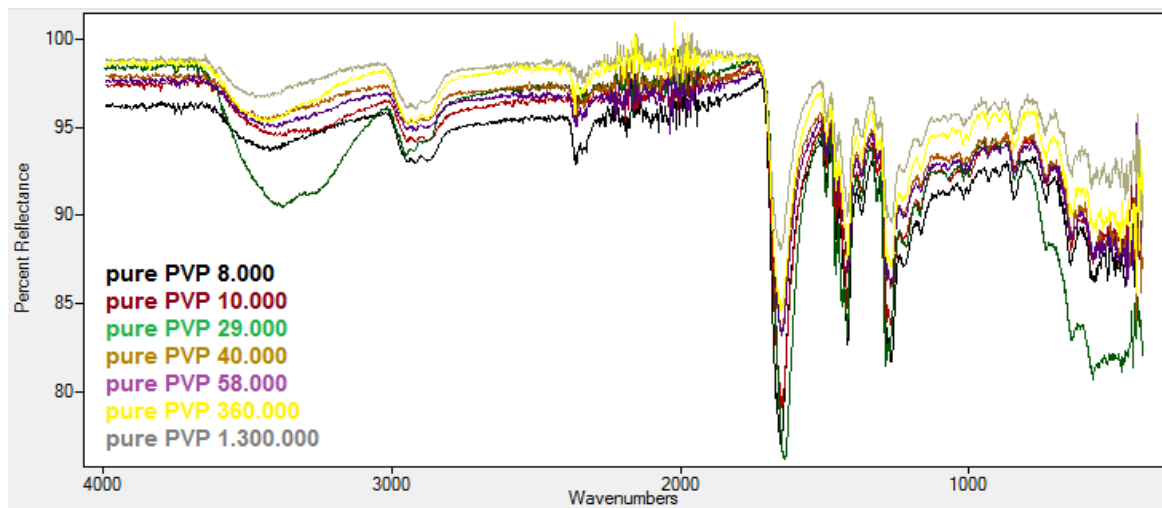
**Εικόνα Π.5:** Φάσμα FT-IR καθαρού PVP 58.000.



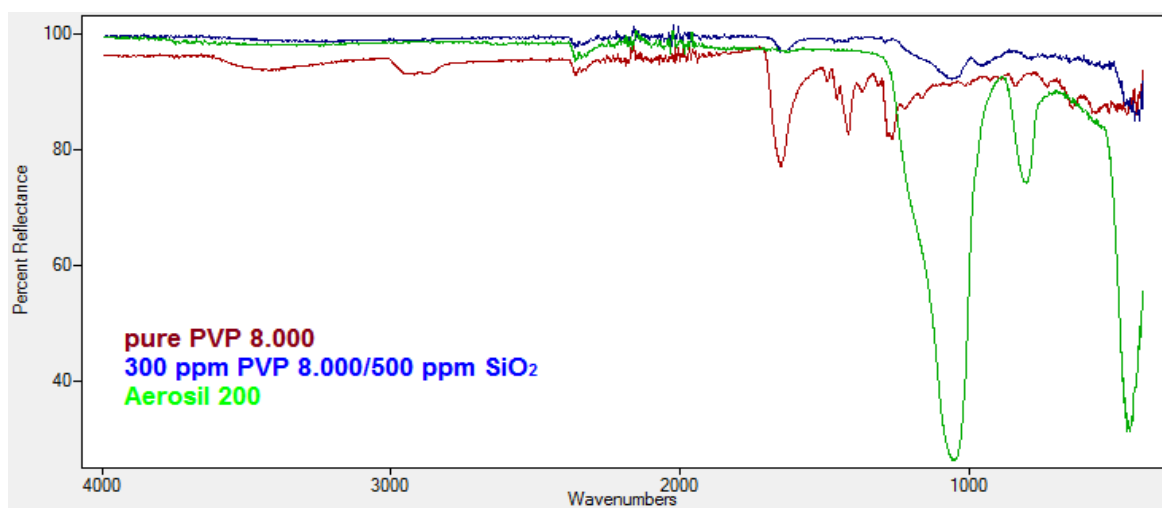
**Εικόνα Π.6:** Φάσμα FT-IR καθαρού PVP 360.000.



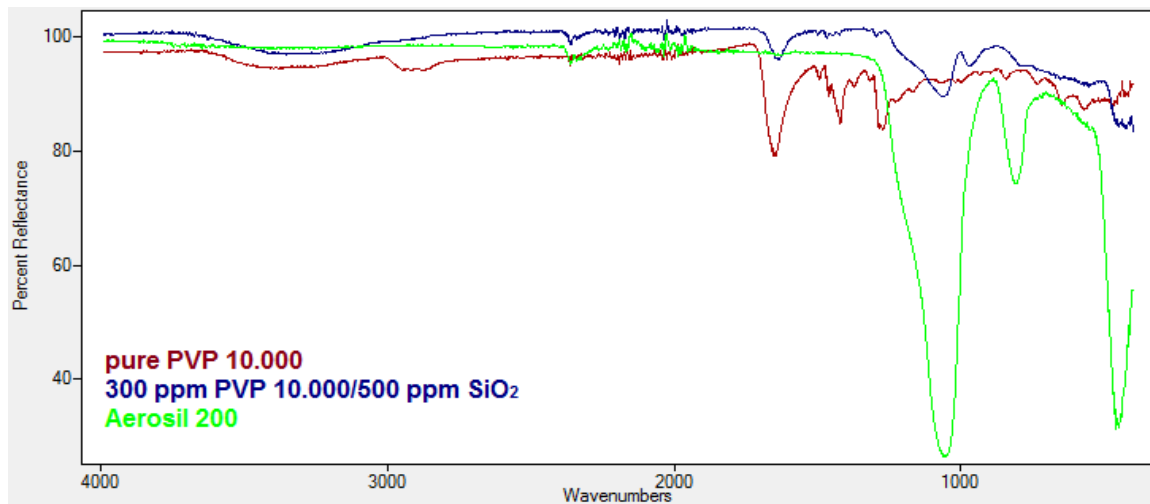
**Εικόνα Π.7:** Φάσμα FT-IR καθαρού PVP 1.300.000.



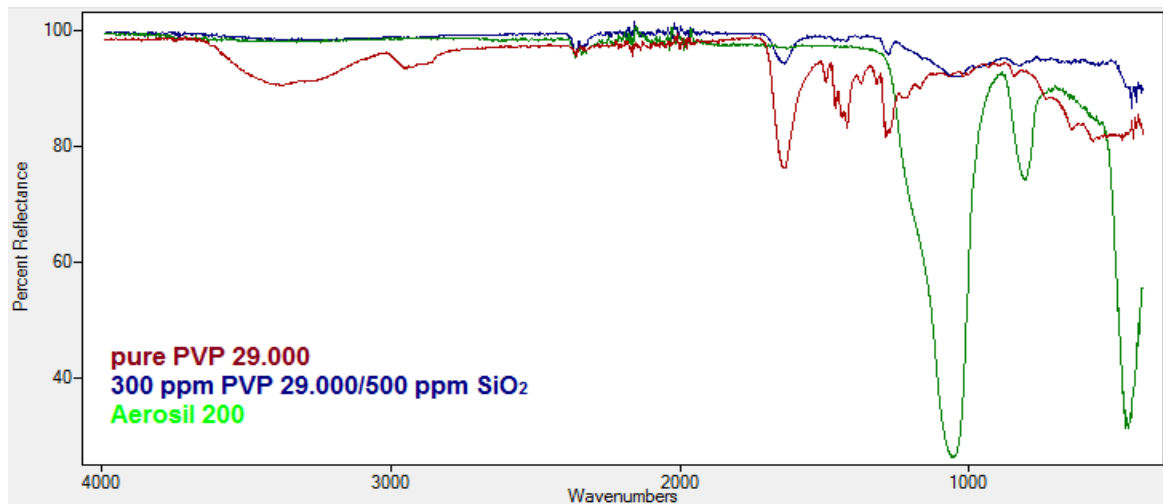
**Εικόνα Π.8:** Σύγκριση φασμάτων FT-IR καθαρών μορφών PVP διαφόρων Mw.



**Εικόνα Π.9:** Φάσματα FT-IR: με κόκκινο εμφανίζεται το φάσμα του PVP 8.000 σε καθαρή μορφή, με μπλέ το ίζημα του διοξειδίου του πυριτίου κατά την προσπάθεια σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος από το πολυμερές και με πράσινο του Aerosil 200.

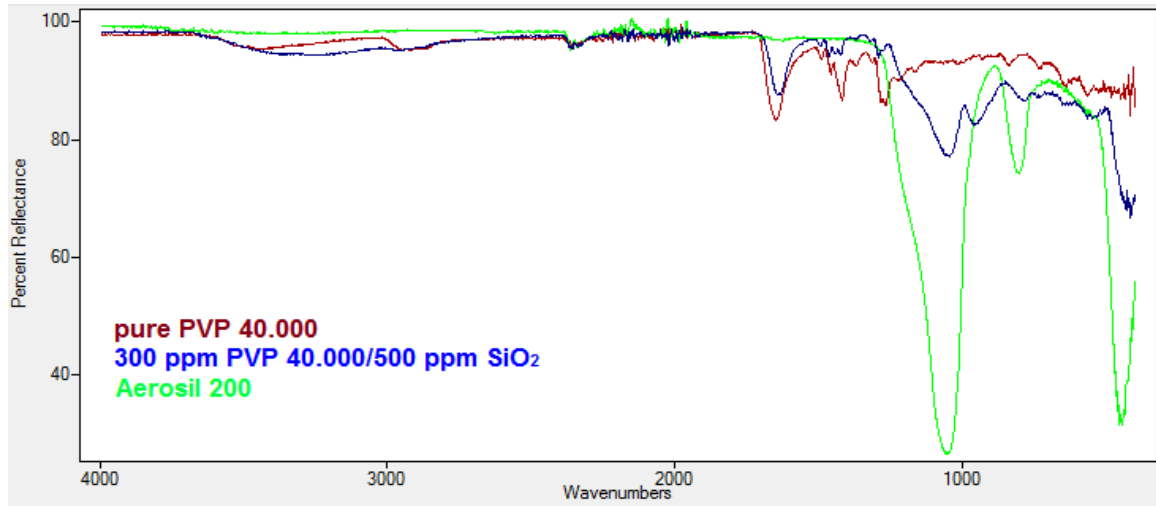


**Εικόνα Π.10:** Φάσματα FT-IR: με κόκκινο εμφανίζεται το φάσμα του PVP 10.000 σε καθαρή μορφή, με μπλέ το ίζημα του διοξειδίου του πυριτίου κατά την προσπάθεια σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος από το πολυμερές και με πράσινο του Aerosil 200.

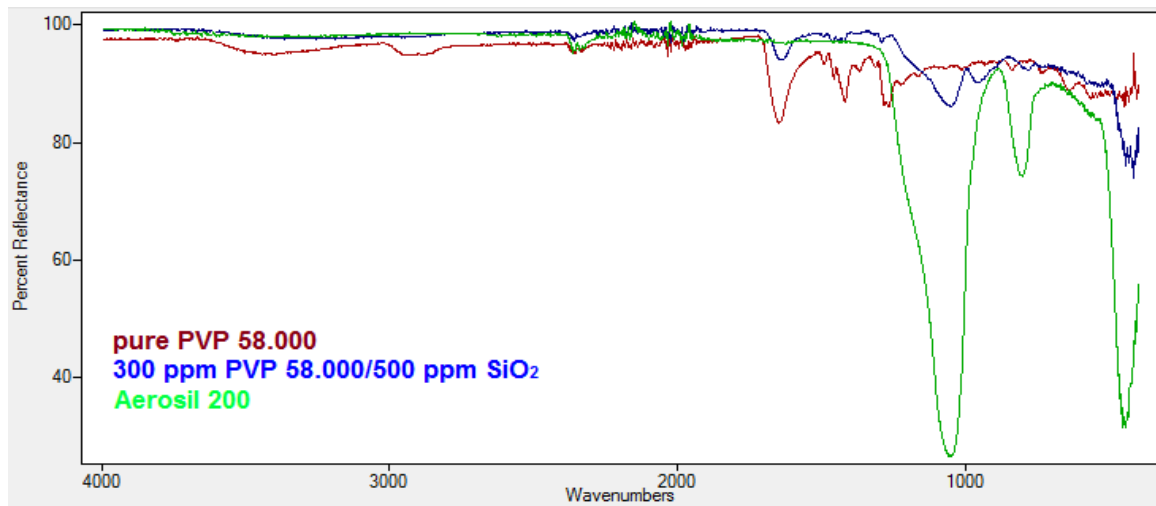


**Εικόνα Π.11:** Φάσματα FT-IR: με κόκκινο εμφανίζεται το φάσμα του PVP 29.000 σε καθαρή μορφή, με μπλέ το ίζημα του διοξειδίου του πυριτίου κατά την προσπάθεια σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος από το πολυμερές και με πράσινο του Aerosil 200.

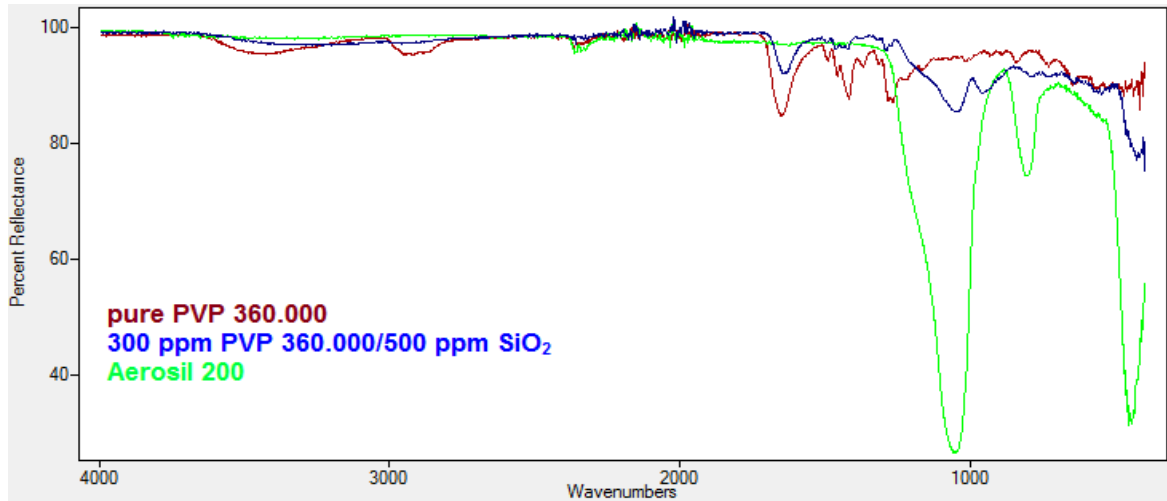




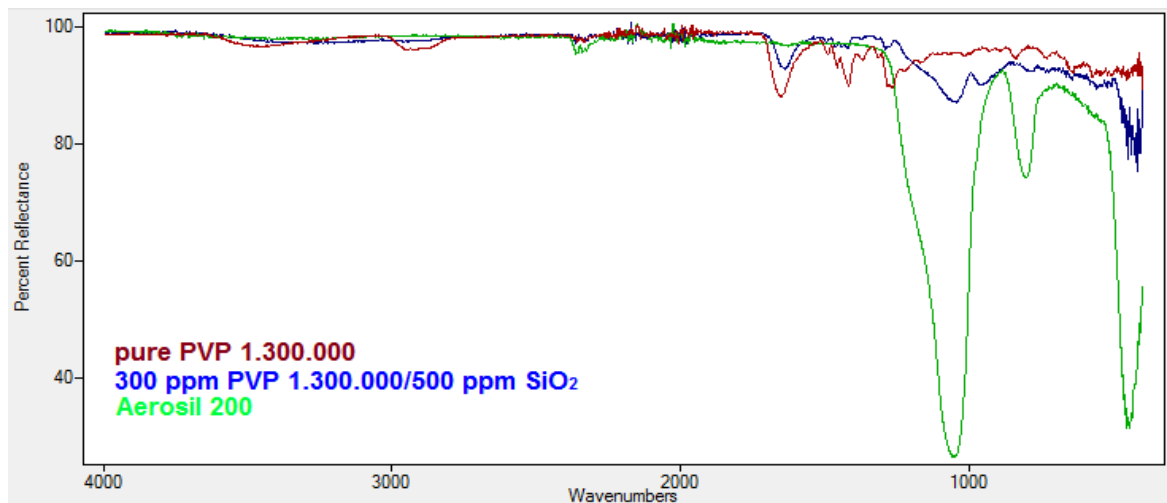
**Εικόνα Π.12:** Φάσματα FT-IR: με κόκκινο εμφανίζεται το φάσμα του PVP 40.000 σε καθαρή μορφή, με μπλέ το ίζημα του διοξειδίου του πυριτίου κατά την προσπάθεια σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος από το πολυμερές και με πράσινο του Aerosil 200.



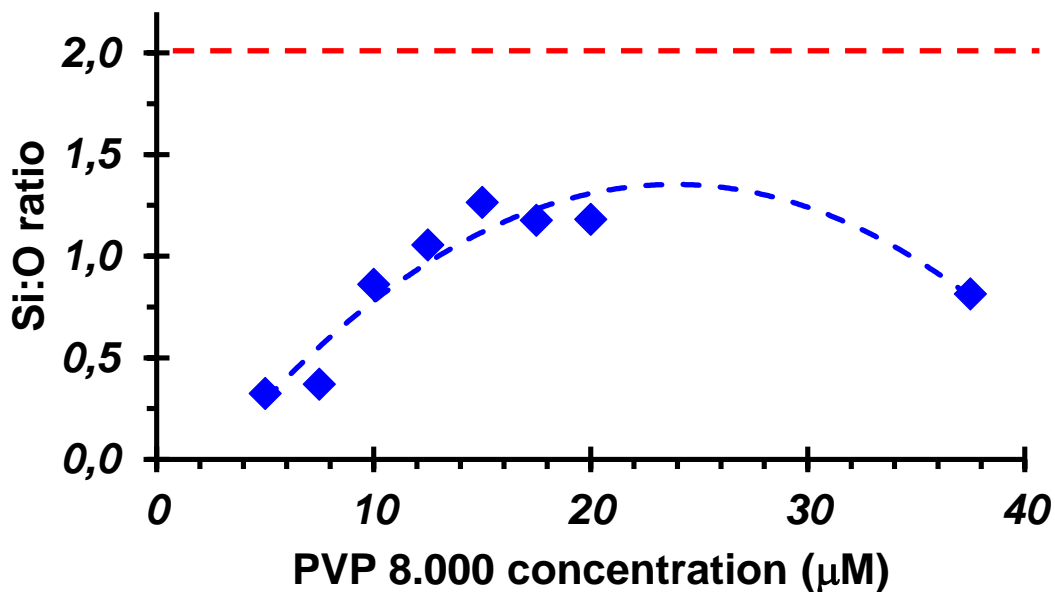
**Εικόνα Π.13:** Φάσματα FT-IR: με κόκκινο εμφανίζεται το φάσμα του PVP 58.000 σε καθαρή μορφή, με μπλέ το ίζημα του διοξειδίου του πυριτίου κατά την προσπάθεια σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος από το πολυμερές και με πράσινο του Aerosil 200.



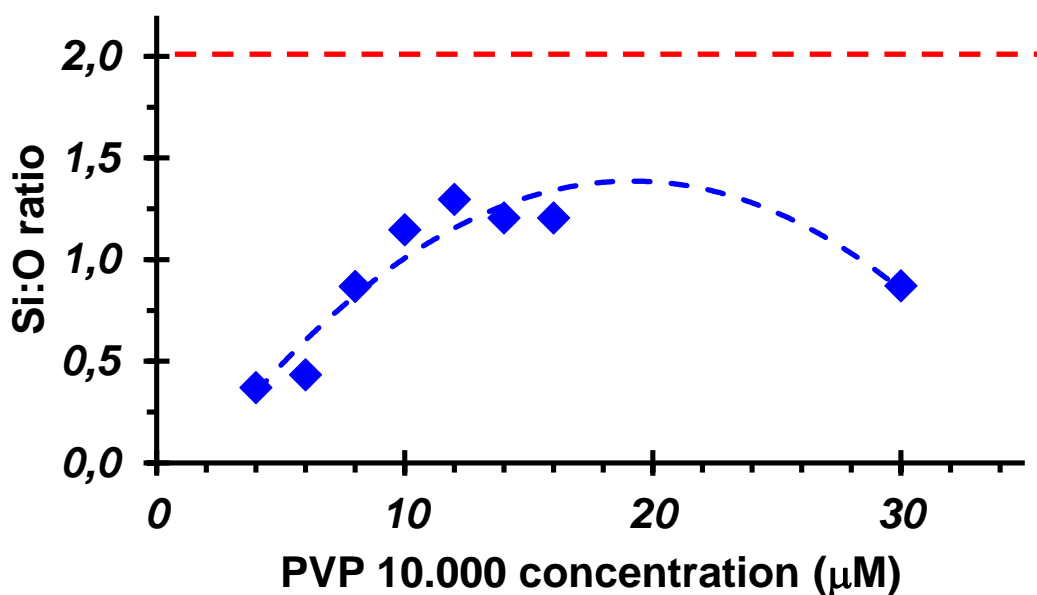
**Εικόνα Π.14:** Φάσματα FT-IR: με κόκκινο εμφανίζεται το φάσμα του PVP 360.000 σε καθαρή μορφή, με μπλέ το ίζημα του διοξειδίου του πυριτίου κατά την προσπάθεια σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος από το πολυμερές και με πράσινο του Aerosil 200.



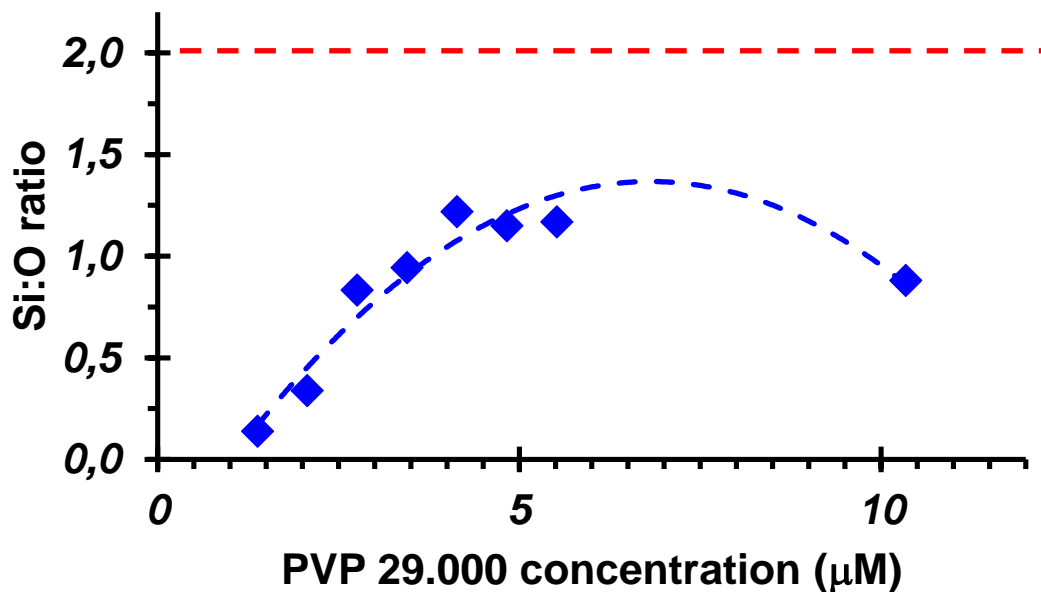
**Εικόνα Π.15:** Φάσματα FT-IR: με κόκκινο εμφανίζεται το φάσμα του PVP 1.300.000 σε καθαρή μορφή, με μπλέ το ίζημα του διοξειδίου του πυριτίου κατά την προσπάθεια σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος από το πολυμερές και με πράσινο του Aerosil 200.



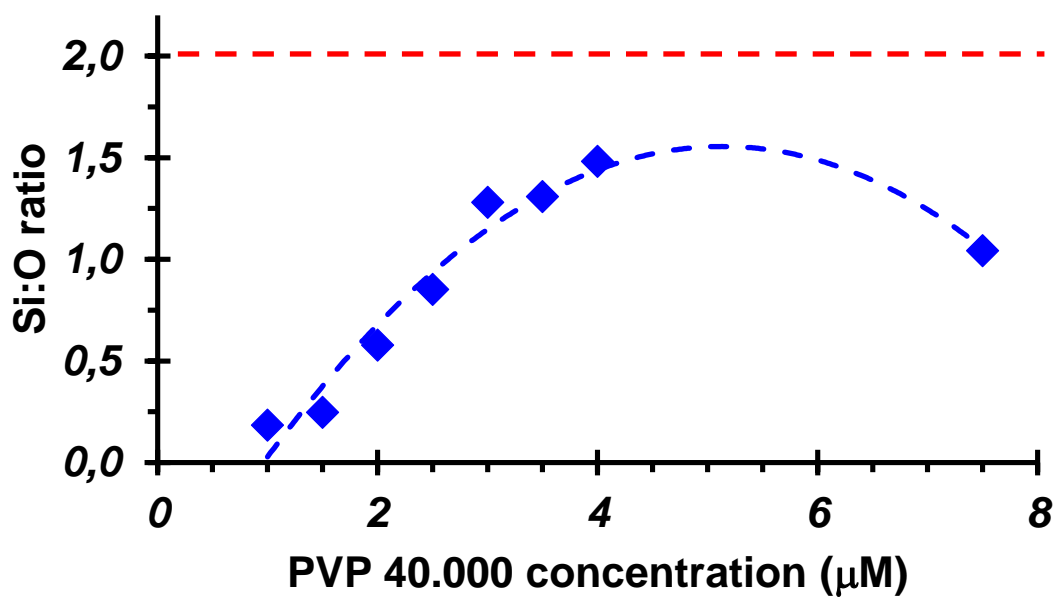
**Εικόνα Π.16:** Η εξάρτηση του μοριακού λόγου Si/O (Si από πυριτικό οξύ και O από το οξυγόνο του PVP για το PVP 8.000 μετά από 24 ώρες πολυμερισμού.



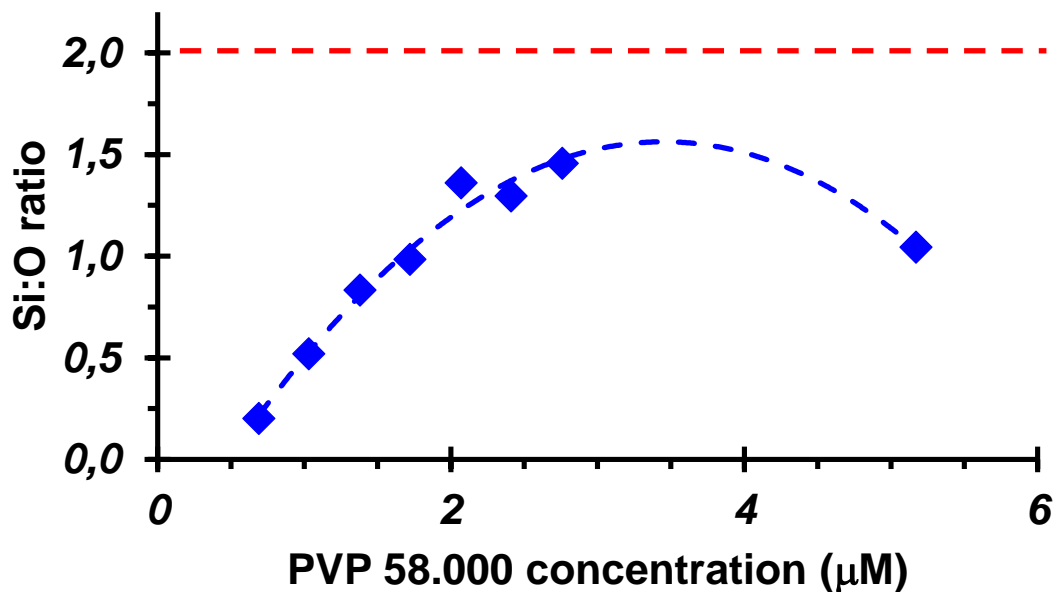
**Εικόνα Π.17:** Η εξάρτηση του μοριακού λόγου Si/O (Si από πυριτικό οξύ και O από το οξυγόνο του PVP για το PVP 10.000 μετά από 24 ώρες πολυμερισμού.



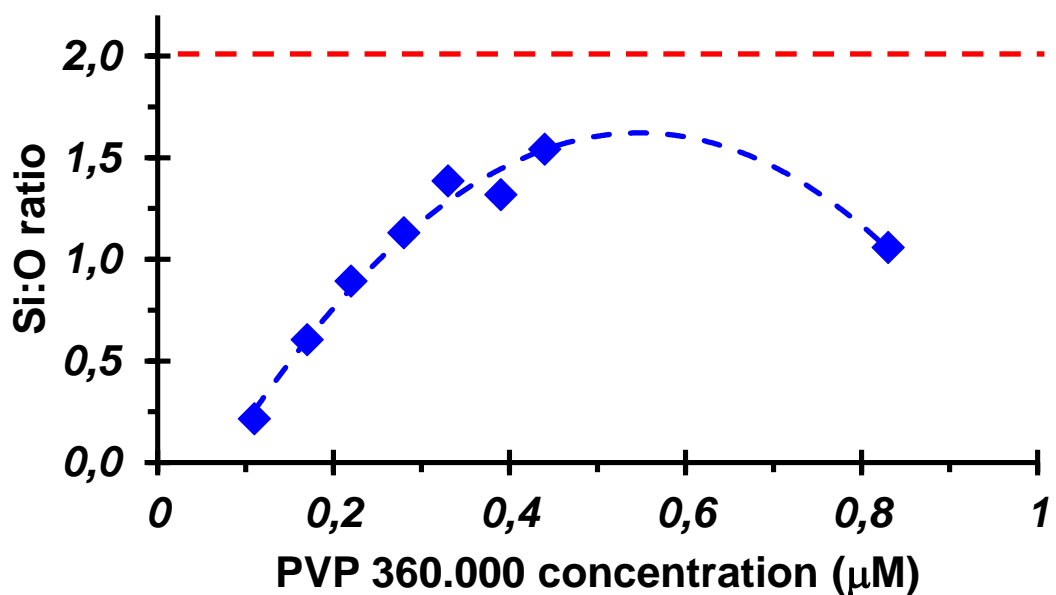
**Εικόνα Π.18:** Η εξάρτηση του μοριακού λόγου Si/O (Si από πυριτικό οξύ και O από το οξυγόνο του PVP για το PVP 29.000 μετά από 24 ώρες πολυμερισμού.



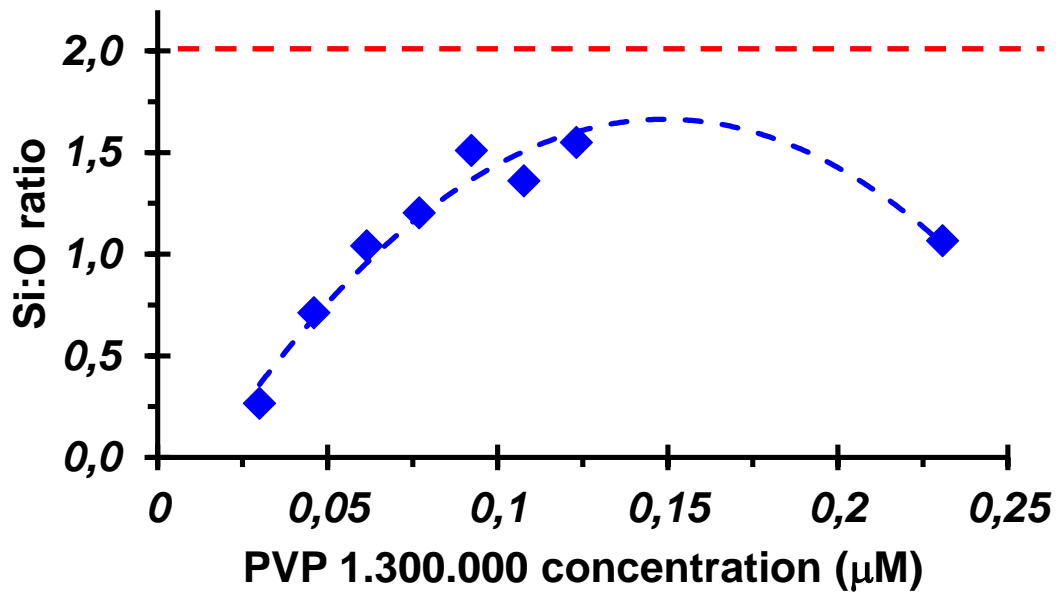
**Εικόνα Π.19:** Η εξάρτηση του μοριακού λόγου Si/O (Si από πυριτικό οξύ και O από το οξυγόνο του PVP για το PVP 40.000 μετά από 24 ώρες πολυμερισμού.



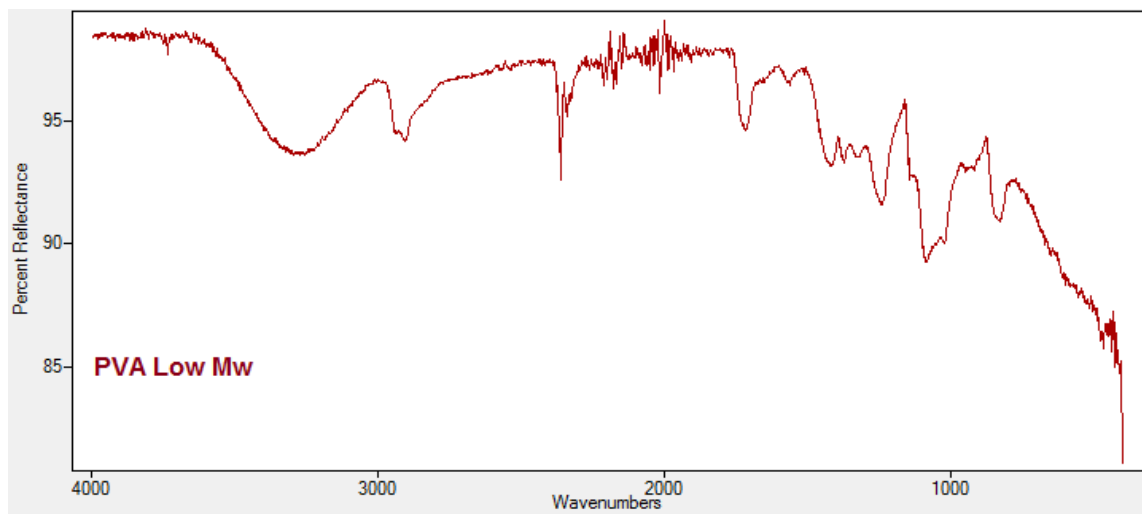
**Εικόνα Π.20:** Η εξάρτηση του μοριακού λόγου Si/O (Si από πυριτικό οξύ και O από το οξυγόνο του PVP για το PVP 58.000 μετά από 24 ώρες πολυμερισμού.



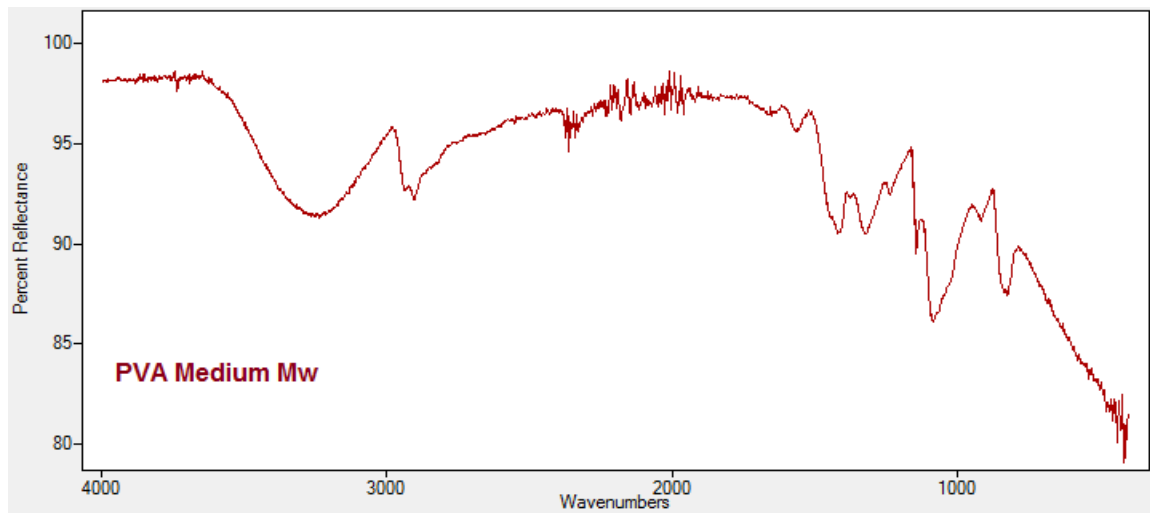
**Εικόνα Π.21:** Η εξάρτηση του μοριακού λόγου Si/O (Si από πυριτικό οξύ και O από το οξυγόνο του PVP για το PVP 360.000 μετά από 24 ώρες πολυμερισμού.



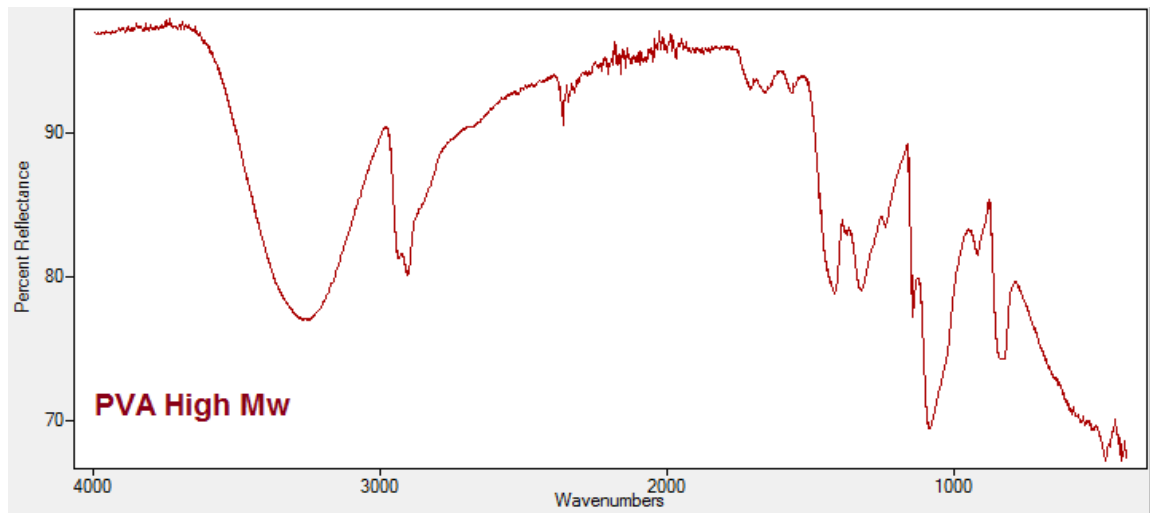
**Εικόνα Π.22:** Η εξάρτηση του μοριακού λόγου Si/O (Si από πυριτικό οξύ και O από το οξυγόνο του PVP για το PVP 1.300.000 μετά από 24 ώρες πολυμερισμού.



**Εικόνα Π.23:** Φάσμα FT-IR καθαρού PVP Low Mw.



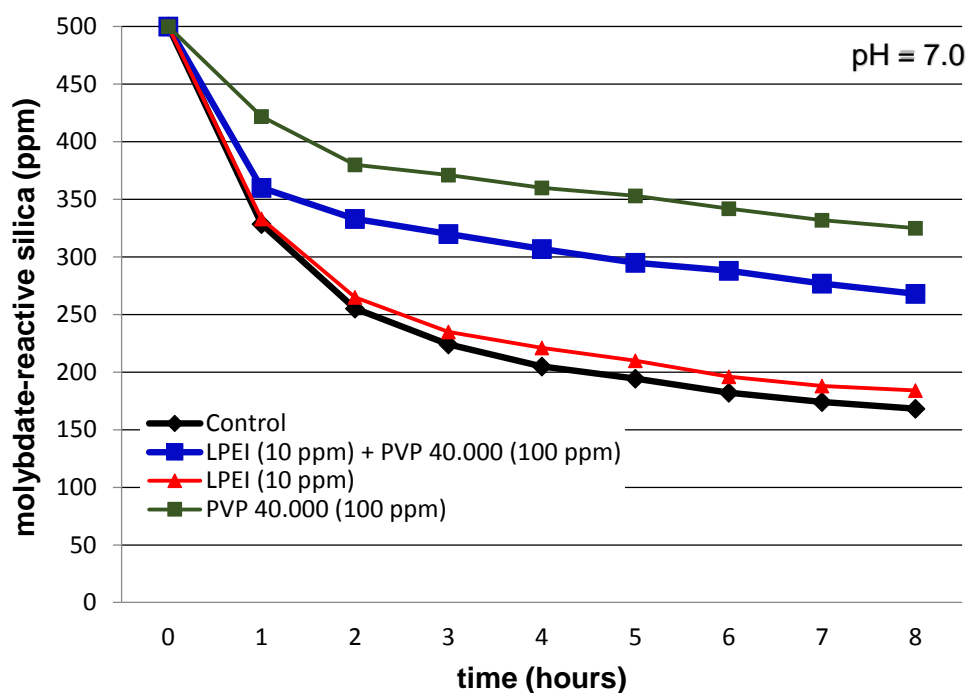
**Εικόνα Π.24:** Φάσμα FT-IR καθαρού PVP Medium Mw.



**Εικόνα Π.25:** Φάσμα FT-IR καθαρού PVP High Mw.

**Πίνακας Π.1:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία 10 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

<b>Time</b>	<b>Control</b>	<b>LPEI + PVP 40.000</b>	<b>LPEI (10 ppm)</b>	<b>PVP 40.000 (100 ppm)</b>
0h	500	500	500	500
1h	329	360	333	422
2h	255	333	265	380
3h	224	320	235	371
4h	205	307	221	360
5h	194	295	210	353
6h	182	288	196	342
7h	174	277	188	332
8h	168	268	184	325

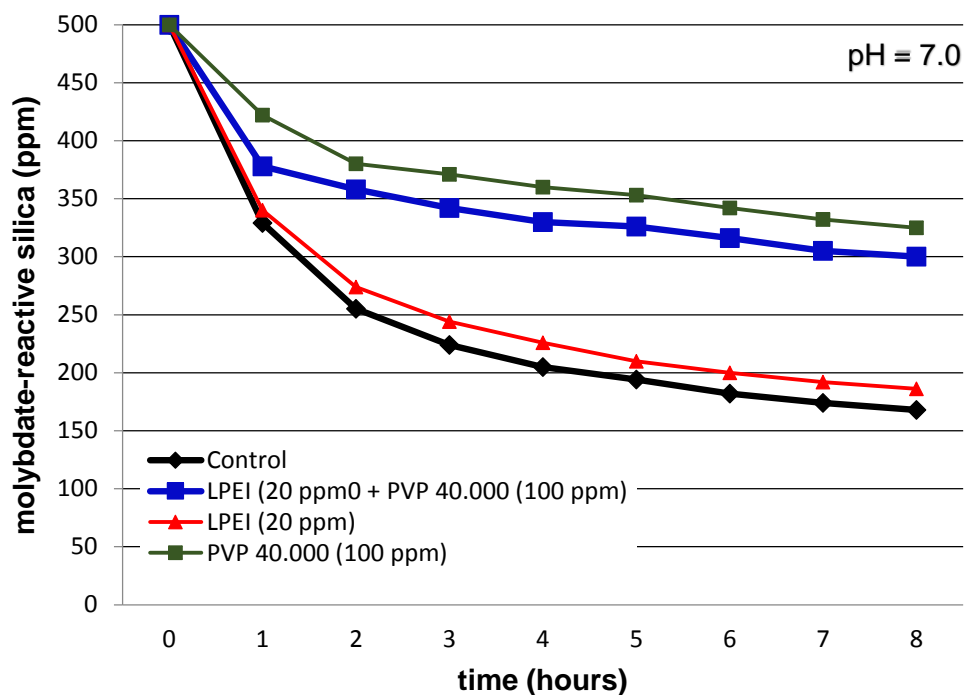


**Εικόνα Π.26:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος παρουσία 10 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

**Πίνακας Π.2:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία 20 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

<u>Time</u>	<u>Control</u>	<u>LPEI + PVP 40.000</u>	<u>LPEI (20 ppm)</u>	<u>PVP 40.000 (100 ppm)</u>
0h	500	500	500	500
1h	329	378	340	422
2h	255	358	274	380
3h	224	342	244	371
4h	205	330	226	360
5h	194	326	210	353
6h	182	316	200	342
7h	174	305	192	332
8h	168	300	186	325

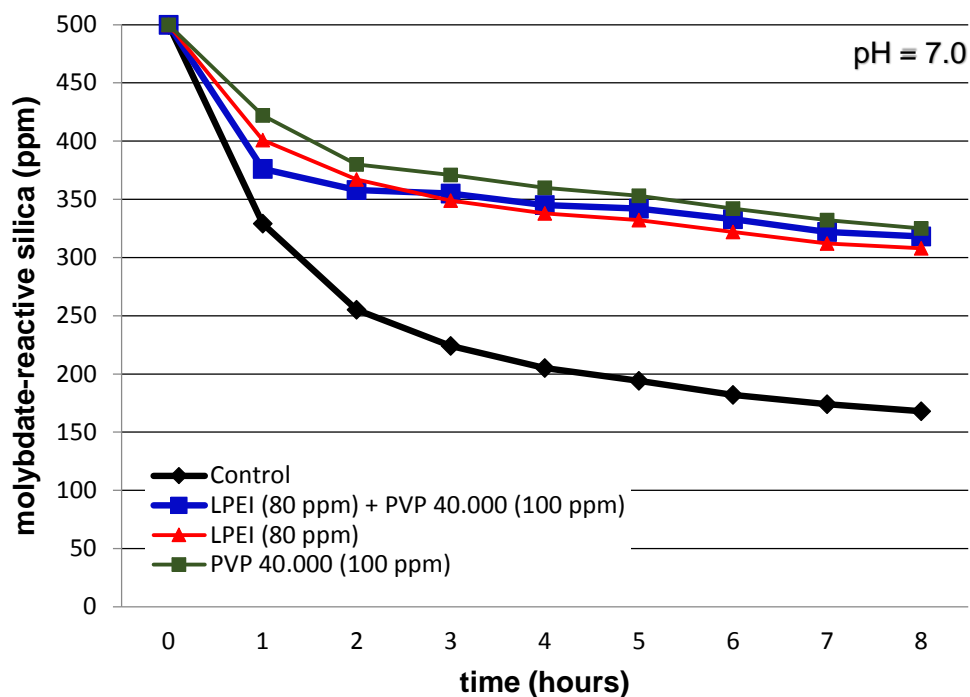




**Εικόνα Π.27:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος παρουσία 20 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

**Πίνακας Π.3:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία 80 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

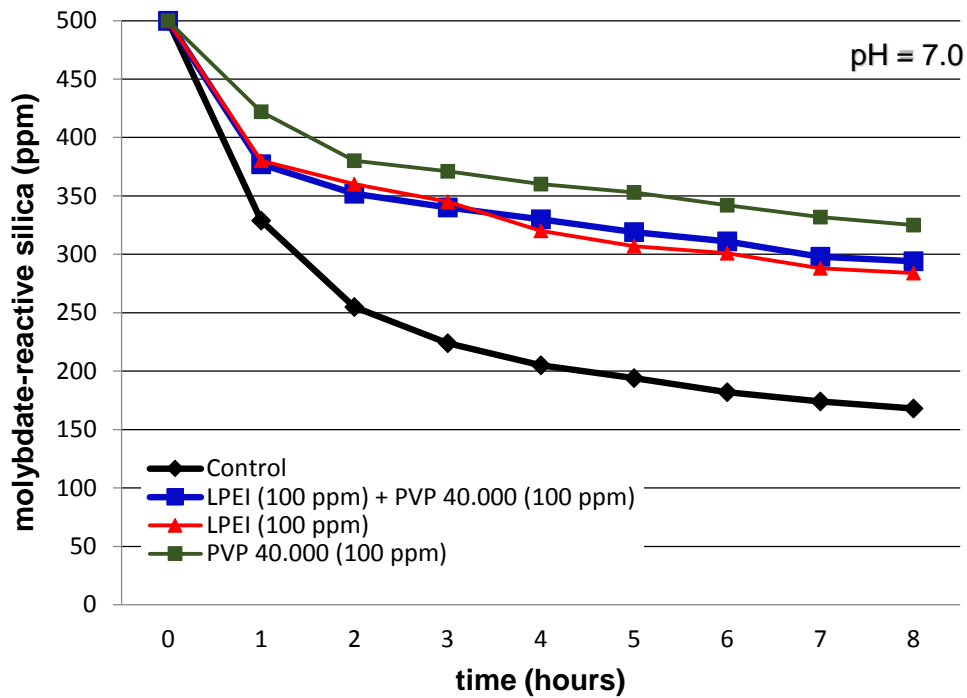
<u>Time</u>	<u>Control</u>	<u>LPEI + PVP 40.000</u>	<u>LPEI (80 ppm)</u>	<u>PVP 40.000 (100 ppm)</u>
0h	500	500	500	500
1h	329	376	401	422
2h	255	358	367	380
3h	224	355	349	371
4h	205	345	338	360
5h	194	342	332	353
6h	182	333	322	342
7h	174	322	312	332
8h	168	318	308	325



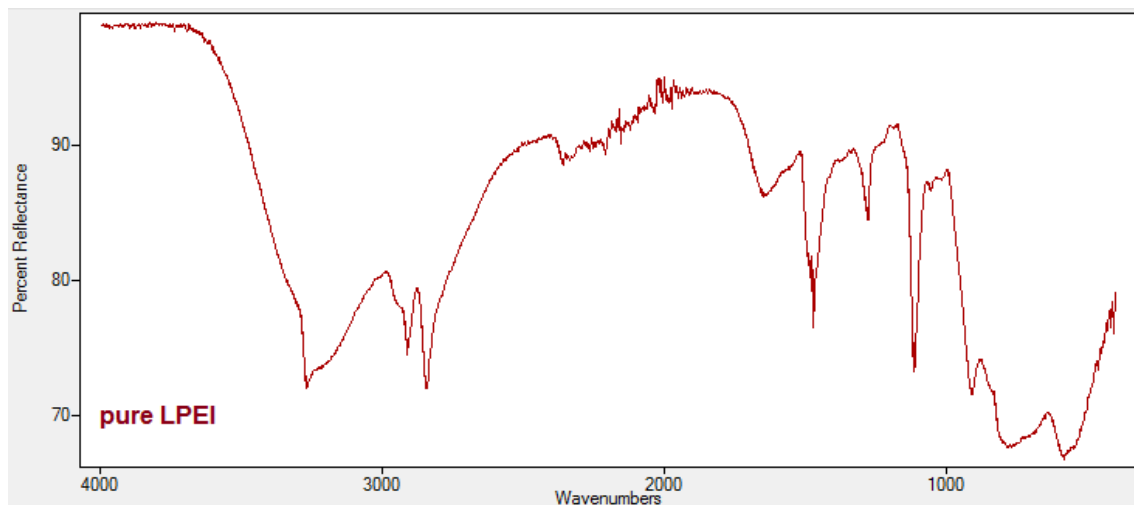
**Εικόνα Π.28:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος παρουσία 80 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

**Πίνακας Π.4:** Μέτρηση διαλυτού πυριτικού οξέος, εκφρασμένο σε ppm, σε αρχικά διαλύματα 500 ppm, παρουσία 100 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

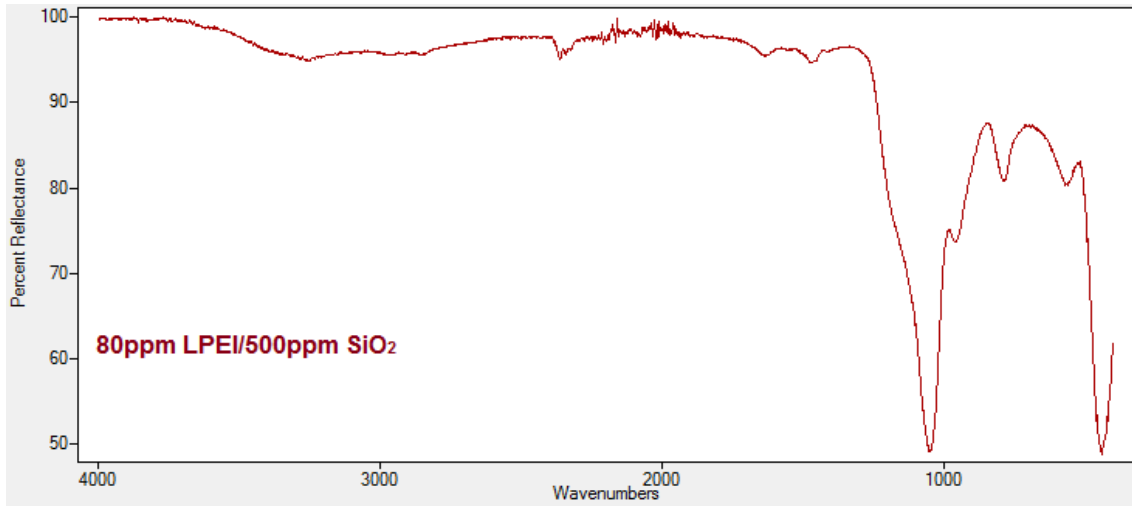
<u>Time</u>	<u>Control</u>	<u>LPEI + PVP 40.000</u>	<u>LPEI (100 ppm)</u>	<u>PVP 40.000 (100 ppm)</u>
0h	500	500	500	500
1h	329	377	380	422
2h	255	352	360	380
3h	224	340	345	371
4h	205	330	320	360
5h	194	319	307	353
6h	182	311	301	342
7h	174	298	288	332
8h	168	294	284	325



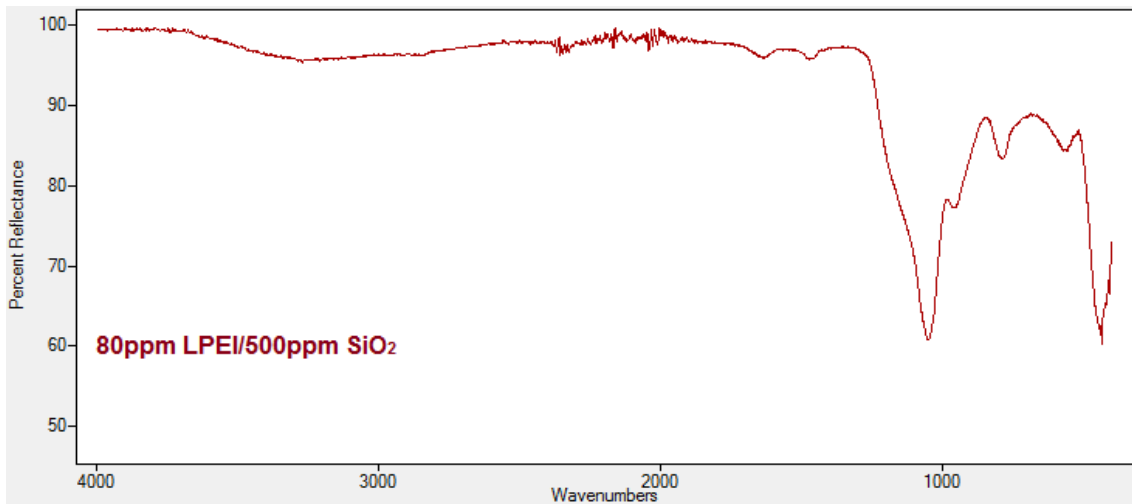
**Εικόνα Π.29:** Γραφική αναπαράσταση σταθεροποίησης διαλυτού πυριτικού οξέος παρουσία 100 ppm LPEI και 100 ppm PVP 40.000, σε pH = 7.0 κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.



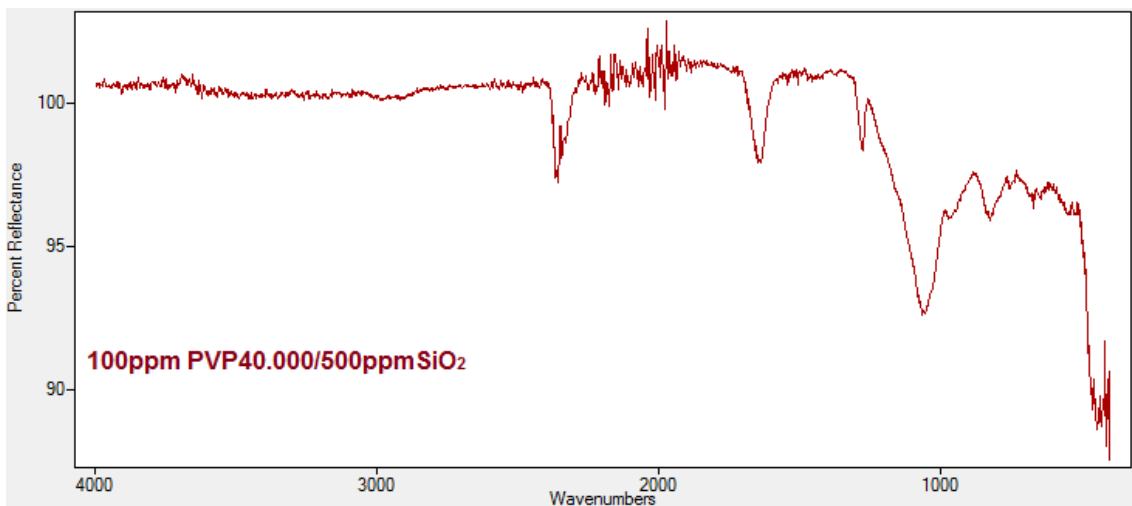
**Εικόνα Π.30:** Φάσμα FT-IR καθαρής μορφής LPEI.



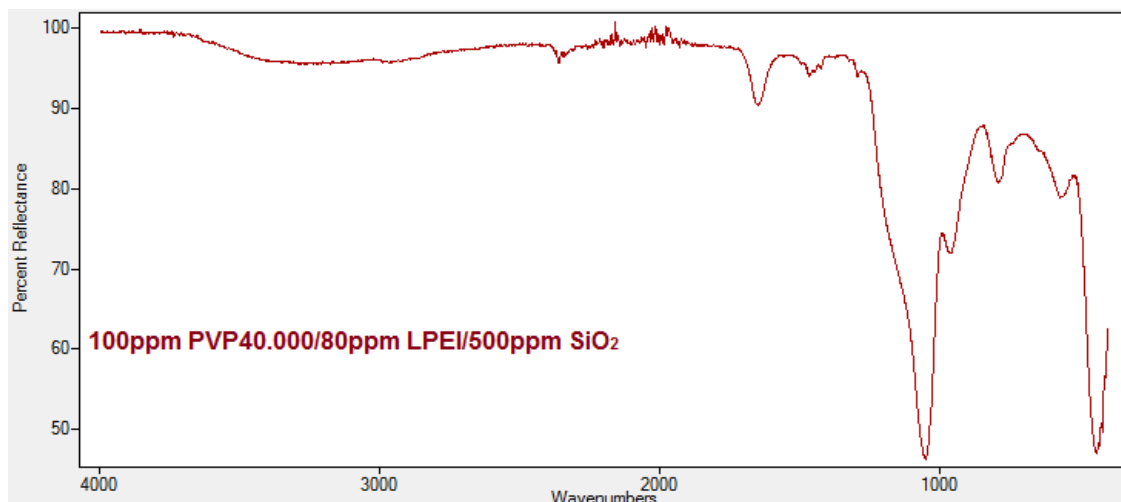
**Εικόνα Π.31:** Φάσμα FT-IR ιζήματος 80 ppm LPEI/500 ppm SiO<sub>2</sub> σε pH=7.00.



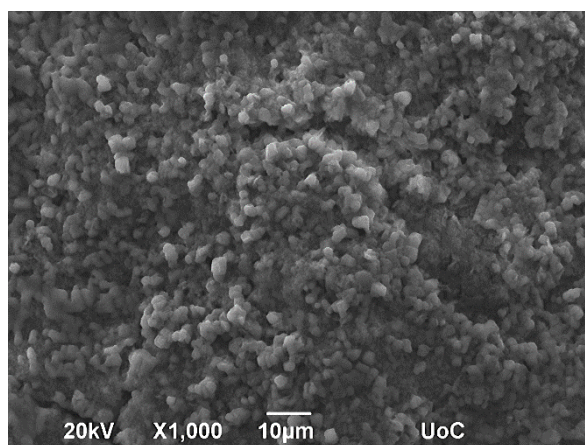
**Εικόνα Π.32:** Φάσμα FT-IR ιζήματος 80 ppm LPEI/500 ppm SiO<sub>2</sub> σε pH=8.5.



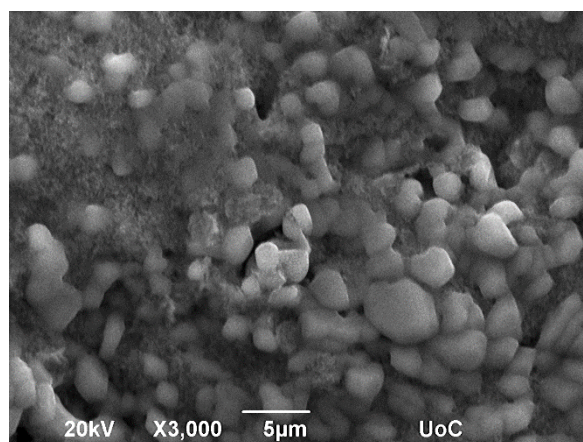
**Εικόνα Π.33:** Φάσμα FT-IR ιζήματος 100 ppm PVP 40.000/500 ppm SiO<sub>2</sub>.



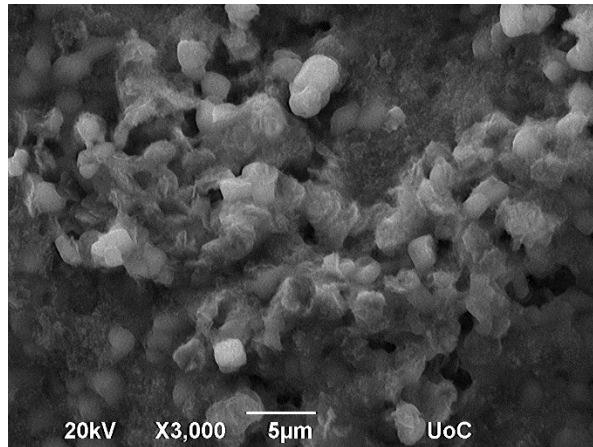
**Εικόνα Π.34:** Φάσμα FT-IR ιζήματος 100 ppm PVP 40.000/80 ppm LPEI/500 ppm SiO<sub>2</sub>.



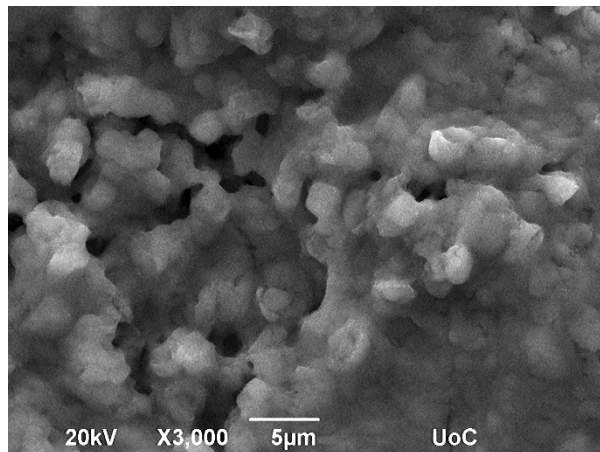
**Εικόνα Π.35:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 8 ώρες πολυμερισμού σε pH = 8.5 παρουσία 80 ppm LPEI.



**Εικόνα Π.36:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 24 ώρες πολυμερισμού σε pH = 8.5 παρουσία 80 ppm LPEI.



**Εικόνα Π.37:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 48 ώρες πολυμερισμού σε pH = 8.5 παρουσία 80 ppm LPEI.



**Εικόνα Π.38:** Οπτικές απεικονίσεις (SEM) ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου έπειτα από 72 ώρες πολυμερισμού σε pH = 8.5 παρουσία 80 ppm LPEI.