

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**«ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ SiO₂ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ
ΚΑΙ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ ΤΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΕΝΔΡΙΜΕΡΩΝ ΚΑΙ
ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ »**

ΝΕΟΦΩΤΙΣΤΟΥ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Δ. ΔΗΜΑΔΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 17-3-2005

«Σχηματισμός SiO₂ σε υδατικά συστήματα και παρεμπόδιση του με χρήση δενδριμερών και πολυμερών»

Νεοφώτιστου Ελευθερία

Περίληψη

Η απόθεση ανόργανων δυσδιάλυτων αλάτων όπως CaCO₃, BaSO₄, Mg(OH)₂, SiO₂, MgSiO₃, κ.α. σε κρίσιμες μεταλλικές επιφάνειες (σωληνώσεις, εναλλάκτες θερμότητας) συστημάτων νερού βιομηχανικών μονάδων, αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στην ομαλή λειτουργία ψυκτικών πύργων, καθώς προκαλεί αναποτελεσματική μεταφορά θερμότητας, μειωμένη ροή, δημιουργεί συνθήκες διάβρωσης. Σε υπερκορεσμένα νερά ως προς τα πυριτικά ιόντα, λαμβάνει χώρα πολυμερισμός τους με αποτέλεσμα την καταβύθιση/επικάθιση ενός ιδιαίτερα ανθεκτικού επιστρώματος SiO₂ σε μεταλλικές επιφάνειες του ψυκτικού συστήματος ανακυκλωμένου νερού. Οι αποθέσεις SiO₂ είναι ιδιαίτερα προβληματικές γιατί απομακρύνονται δύσκολα και με χρήση επικίνδυνων αντιδραστηρίων. Η χημική επεξεργασία των ψυκτικών νερών με τη χρήση χημικών προσθέτων με δενδριμερή ή πολυμερική δομή, τα οποία δρουν ως παρεμποδιστές στο σχηματισμό κολλοειδούς SiO₂ αποτελεί το σκοπό της παρούσας εργασίας. Η μελέτη των δενδριμερών πολυαμινοαμιδίων (PAMAM) ως παρεμποδιστές στον πολυμερισμού πυριτικών, λόγω των χαρακτηριστικών τους, επιφανειακές ομάδες (-NH₂ ή -COOH), εσωτερικοί κενοί χώροι, διάφορες γενεές (0.5-2.5-1.5 φέρουν -COOH άκρα και 1.0-2.0 με -NH₂ άκρα.) ερευνήθηκαν λεπτομερώς. Από το βαθμό παρεμπόδισης που προσφέρουν τα δενδριμερή διαπιστώθηκε, ότι αυτός εξαρτάται από τα δομικά χαρακτηριστικά κάθε δενδριμερούς, όπως γενεά, είδος τελικών ομάδων και δόση. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν την υπεροχή των δενδριμερών με -NH₂ επιφανειακές ομάδες σε σχέση με την περιορισμένη παρεμπόδιση των δενδριμερών ενδιάμεσων γενεών με -COOH ομάδες. Τα γραμμικά πολυμερή πολυ-αιθυλ-οξαζολίνης διαφόρων μοριακών βαρών, που περιέχουν αμιδικούς δεσμούς, όπως τα PAMAM ελέγχθηκαν ως παρεμποδιστές SiO₂.

Λέξεις «κλειδιά»: πολυμερισμός, απόθεση SiO₂, παρεμπόδιση, δενδριμερή PAMAM, STARBURST, πολυμερή πολυ-αιθυλ-οξαζολίνης.

“Formation of Silica (SiO₂) in Water Systems and Its Inhibition by Use of Dendrimers and Polymers”

Neofotistou Eleftheria

Abstract

Deposition of sparingly soluble inorganic salts such as CaCO₃, BaSO₄, Mg(OH)₂, SiO₂, MgSiO₃ etc, on critical metal surfaces (pipelines, heat exchangers) presents a severe problem for proper operation of cooling systems. The problems are related to inefficient heat transfer, reduced fluid flow, and metallic corrosion. In supersaturated waters with respect to silicate ions, condensation polymerization occurs leading to formation colloidal silica SiO₂ deposits. These are tenacious scale deposits and they require either manual cleaning or removal by hazardous chemicals. Formation and deposition of SiO₂ can be prevented or minimized by use of chemical additives, called scale inhibitors. This study is focused on silica formation and its inhibition by molecules that possess either dendrimeric or polymeric structure. Polyaminoamide (PAMAM) dendrimers as prospective silica inhibitors due to their attractive structural characteristics, such as surface terminal groups (-NH₂ or -COOH), interior cavities, variety of generations (0.5-1.5-2.5 with -COOH termini and 1.0 -2.0 with -NH₂ termini) are investigated in detail. The experimental results show that their inhibition performance depends on generation number, chemical nature of end groups and dosage levels. The results demonstrate the high inhibition efficiency of -NH₂ dendrimers in contrast to the low inhibition activity of the carboxylate PAMAM's. Linear poly(2-ethyl-2-oxazoline) polymers of a variety of molecular weights, which have amide groups, are also studied as SiO₂ inhibitors. These are also effective inhibitors of silicate polymerization.

Keywords: polymerization, deposition of SiO₂, inhibition, dendrimers PAMAM, STARBURST, poly(2-ethyl-2-oxazoline) polymers

Περιεχόμενα

1.ΘΕΩΡΙΑ.....	1
1.1 Βιομηχανικό ψυκτικό νερό – Λειτουργικά προβλήματα.....	1
1.2 Διαλυτότητα SiO ₂	3
1.3 Πολυμερισμός πυριτικού οξέος.....	6
1.4 Προσδιορισμός συγκέντρωσης διαλυτού SiO ₂	9
1.5 Απόθεση διοξειδίου του πυριτίου.....	10
1.6 Προσεγγίσεις για την αποτροπή απόθεσης άμορφου διοξειδίου του πυριτίου....	12
1.7 Πρόληψη απόθεσης SiO ₂ χωρίς προεπεξεργασία νερού.....	15
1.8 Ερευνητικός σκοπός.....	20
1.9 Δενδριμερή.....	21
2. ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ.....	27
2.1 Όργανα.....	27
2.2 Αντιδραστήρια.....	27
2.3 Παρασκευή διαλυμάτων.....	28
3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ.....	29
3.1 Παρασκευή διαλύματος αναφοράς.....	29
3.2 Έλεγχος παρεμποδιστών.....	29
3.3 Προσδιορισμός διαλυτού (δραστικού) SiO ₂	29
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	30
4.1.1 Δενδριμερή PAMAM.....	30
4.1.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιζημάτων PAMAM –SiO ₂	41
4.1.3 Συνέργεια δενδριμερών με ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες.....	44
4.1.3.1 Συνέργεια δενδριμερών με συμπολυμερές πολυακρυλαμίδιου/πολυακρυλικού (PAA-co-AA).....	44
4.1.3.2 Συνέργεια δενδριμερών PAMAM 1.0 και PAMAM 2.0 με πολυμερή πολυακρυλικού οξέος (PAA).....	52
4.1.3.3 Συνέργεια δενδριμερών PAMAM 1.0 και PAMAM 2.0 με το βιοπολυμερές καρβοξυμεθυλινουλίνη (καρβοξυλιωμένη ινουλίνη CMI).....	56
4.1.3.4 Συνέργεια δενδριμερών PAMAM 1.0 και PAMAM 2.0 με το πολυμερές πολυβινυλφωσφονικό οξύ.....	62
4.1.3.5 Συγκριτική παρουσίαση επίδρασης πολυηλεκτρολυτών στην απόδοση PAMAM 1.0 στις πρώτες 12h.....	65
4.1.3.6 Συγκριτική παρουσίαση επίδρασης πολυηλεκτρολυτών στην απόδοση PAMAM 2.0 στις πρώτες 12h.....	68
4.1.3.7 Συγκριτική παρουσίαση επίδρασης πολυηλεκτρολυτών στην απόδοση PAMAM 1.0 ή PAMAM 2.0 στις 24-48-72h.....	70
4.2 Πολυμερή πολυ(2-αίθυλο-2-οξαζολίνη) AQUAZOL.....	72
4.3 Διερεύνηση επίδρασης θετικού φορτίου προσθέτου – παρεμποδιστή στο σχηματισμό SiO ₂	78
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	80
6. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	81
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	82

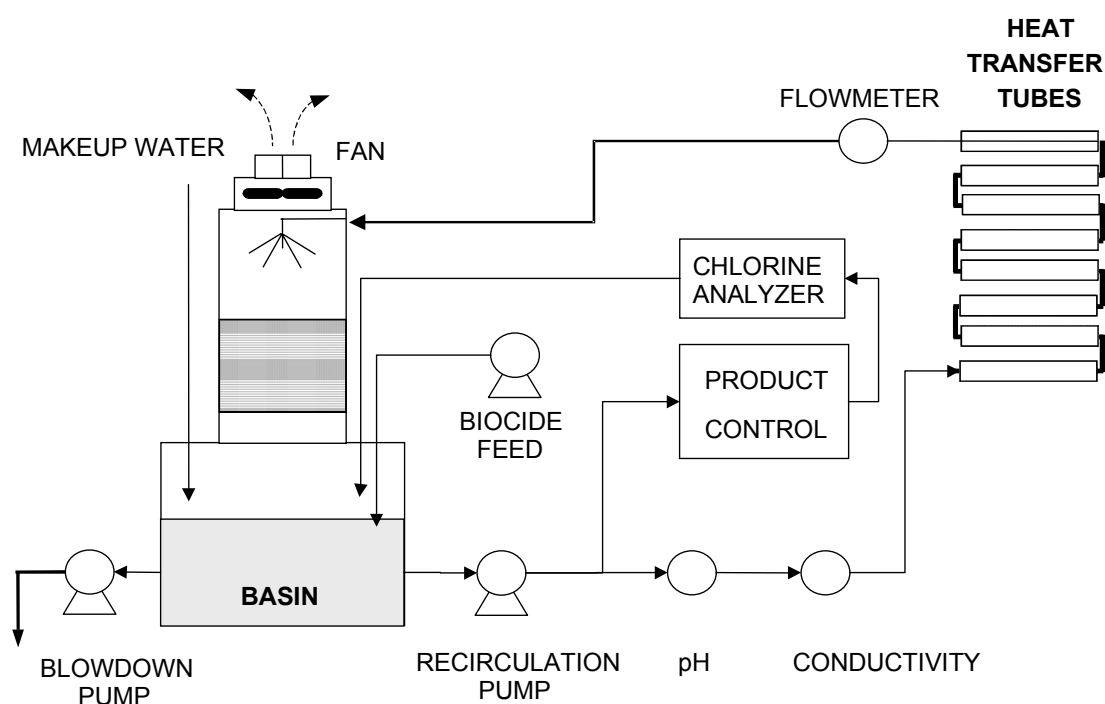
1. Θεωρία

1.1 Βιομηχανικό Ψυκτικό νερό – Λειτουργικά Προβλήματα

Το νερό αποτελεί για τη βιομηχανία το κυριότερο ψυκτικό μέσο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας στις θερμές διεργασίες, εξαιτίας της μεγάλης του θερμοχωρητικότητας [1] και του χαμηλού κόστους του. Το νερό απορροφά την θερμότητα που εκλύεται, ψύχοντας με αυτόν τον τρόπο, ενώ το ίδιο θερμαίνεται λόγω της ανταλλαγής θερμότητας που συμβαίνει.

Όμως, το θερμό πλέον νερό δεν μπορεί να διοχετευτεί άμεσα στο περιβάλλον, γιατί από τη μία θα προκαλέσει καταστροφή στο οικοσύστημα λόγω της υψηλής του θερμοκρασίας. Από την άλλη θα απαιτούνται διαρκώς νέες ποσότητες «φρέσκου» - ψυχρού νερού, για τη συνεχή λειτουργία της βιομηχανικής μονάδας. Αυτό όμως ανεβάζει το κόστος παραγωγής ιδιαίτερα σε περιοχές με περιορισμένα αποθέματα νερού.

Έτσι το νερό μετά την ψύξη ανακυκλώνεται με τη βοήθεια ψυκτικού πύργου (cooling tower) και επαναχρησιμοποιείται (Εικόνα 1)



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση βιομηχανικού ψυκτικού πύργου.

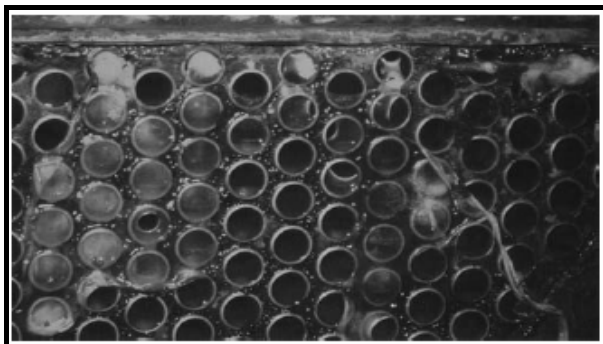
Το θερμό νερό εισέρχεται στον πύργο και οδηγείται στην κορυφή του πύργου από όπου και ψεκάζεται με τη μορφή σταγονιδίων στο ειδικά διαμορφωμένο εσωτερικό του πύργου (tower fill) [2,3]. Εκεί ψύχεται δια μέσου μερικής εξάτμισης και καταλήγει σε δεξαμενή συγκέντρωσης (basin). Στη συνέχεια, αφού προστεθεί φρέσκο νερό (make-up water) για να

αναπληρώσει το νερό που χάνεται με την εξάτμιση, οδηγείται ξανά στη «θερμή» διαδικασία, όπου επαναλαμβάνεται η διαδικασία της ψύξης.

Η συνεχής εξάτμιση και προσθήκη φρέσκου νερού επιφέρει τον υπερκορεσμό του νερού σε ιόντα όπως ασβέστιο (Ca^{2+}), μαγνήσιο (Mg^{2+}), ανθρακικά (CO_3^{2-}), φωσφορικά (PO_4^{3-}), θειικά (SO_4^{2-}), πυριτικά (SiO_4^{4-}) κ.λ.π. Τα υψηλά επίπεδα αυτών των ιόντων επιφέρουν την καταβύθιση δυσδιάλυτων ανόργανων αλάτων λόγω του μικρού γινομένου διαλυτότητας τους, πάνω σε κρίσιμες επιφάνειες, δημιουργώντας στρώματα ανθεκτικών ιζημάτων. Τα άλατα που καταβυθίζονται είναι κύρια ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3 , και στις τρεις μορφές του καλσίτη, βατερίτη και αραγονίτη), άμορφο διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), πυριτικό άλας του μαγνησίου (MgSiO_3), υδροξείδιο του μαγνησίου ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), Θεικό Βάριο (BaSO_4), Θεικό ασβέστιο (CaSO_4), θεικό στρόντιο (SrSO_4), κ.α.

Ο σχηματισμός ανεπιθύμητων αλάτων προξενεί σοβαρά λειτουργικά προβλήματα. Η ιζηματογένεση στις σωληνώσεις επιφέρει μείωση στη διάμετρό τους με αποτέλεσμα να μειώνεται η ροή του νερού και να αυξάνεται η αντίστροφη πίεση (back pressure). Το ίζημα που σχηματίζεται επάνω στους εναλλάκτες θερμότητας, λειτουργεί ως μονωτικό στρώμα, με συνέπεια να παρεμποδίζεται η ανταλλαγή θερμότητας. Επιπλέον τα στρώματα των ιζημάτων δημιουργούν συνθήκες έναρξης διαδικασιών διάβρωσης κάτω από αυτά (under deposit corrosion), με τελικό αποτέλεσμα την καταστροφή των μεταλλικών επιφανειών.

Ακόμα επειδή το βιομηχανικό νερό [4] είναι πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών, έτσι μπορούν να πολλαπλασιαστούν γρήγορα και να επιφέρουν τεράστια προβλήματα (εικόνα 2). Η ανεξέλεγκτη ανάπτυξη μικροοργανισμών καταλήγει στην απόθεση πάνω στους εναλλάκτες, παρεμποδίζοντας τη ροή και την ψύξη. Επιφάνειες που έχουν καλυφθεί από αποικίες μικροοργανισμών μπορούν να δράσουν ως θέσεις απόθεσης ανόργανων αλάτων.



Εικόνα 2:
Μικροβιακή ανάπτυξη στις σωληνώσεις
εναλλάκτη θερμότητας

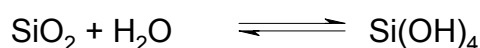
Συγκεντρωτικά τα λειτουργικά προβλήματα στο βιομηχανικό νερό αποδίδονται σε τρεις πηγές: την ιζηματογένεση (deposits), τη διάβρωση (corrosion) και τις μικροβιακές εναποθέσεις (biofouling).

1.2 Διαλυτότητα SiO₂

Το πυρίτιο είναι το δεύτερο στοιχείο σε αφθονία μετά το οξυγόνο στο φλοιό της γής σε περιεκτικότητα 25,7% κατά βάρος και ενώνεται σταθερά με το οξυγόνο ως διοξείδιο SiO₂. Με τα τεράστια ποσά SiO₂ στο περιβάλλον είναι αναμενόμενο η ύπαρξή του στα νερά μέσω της διαλυτοποίησης των πυριτικών πετρωμάτων [5], με το περιεχόμενο των διαλυμάτων σε διοξείδιο του πυριτίου να εκφράζεται σε ppm SiO₂. Ο γενικός όρος SiO₂, συμπεριλαμβάνει την κρυσταλλική, την άμορφη, την ενυδατωμένη και την υδροξυλιωμένη μορφή στην οποία είναι δυνατό να βρεθεί [6].

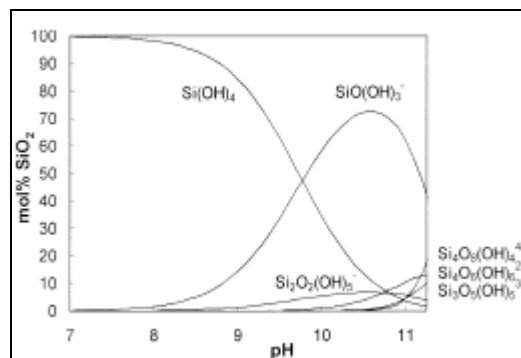
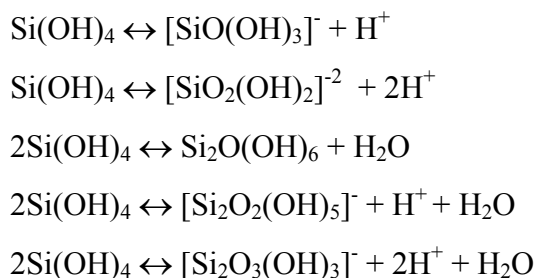
Κάθε μορφή SiO₂ έχει διαφορετική διαλυτότητα. Πιο συγκεκριμένα το κρυσταλλικό που συνήθως είναι στη μορφή χαλαζία, τριδυμίτη ή χριστοβαλίτη έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό της τάξης των 6ppm SiO₂ [7]. Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, γενικός χαρακτηρισμός για κάθε δομή που στερείται κρυσταλλικής διαμόρφωσης, έχει υψηλότερη διαλυτότητα που κυμαίνεται μεταξύ 100 - 180 ppm SiO₂.

Η διαδικασία διαλυτοποίησης του SiO₂ και των πυριτικών αλάτων στο νερό είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και καλύπτεται από πολλές χημικές ισορροπίες. Αυτό που συμβαίνει είναι υδρόλυση δεσμών πυριτίου – οξυγόνου με αποτέλεσμα την απελευθέρωση πυριτικού οξέος. Η παρακάτω χημική αντίδραση αναπαριστά γενικά την διαλυτοποίηση:



Το πυριτικό οξύ Si(OH)₄, που περιέχει ένα μόνο άτομο πυριτίου, ονομάζεται και ορθοπυριτικό οξύ ή μονοπυριτικό οξύ ή μονομερές πυριτικό οξύ, αποτελεί τη διαλυτή μορφή του SiO₂. Το Si(OH)₄ έχει τετραεδρική δομή με τα υδροξύλια να τοποθετούνται στις κορυφές του τετράεδρου. Το μονοπυριτικό οξύ, είναι ασθενές οξύ με σταθερές ιονισμού pKa 9.9, 11.8 και 12. Αν και είναι άφθονο στα φυσικά νερά μπορεί εύκολα να παρασκευαστεί μέσω οξίνισης εμπορικού κρυσταλλικού πυριτικού νατρίου ή καλίου, τα μόνα ευδιάλυτα πυριτικά άλατα. Το πυριτικό οξύ σε φυσιολογικές τιμές pH είναι μη ιονισμένο, σε pH 8.5 το 10% του πυριτικού οξέος είναι ιονισμένο, ενώ καθώς το pH πλησιάζει το 10, το 50% είναι ιονισμένο.

Τα διαλυτά πυριτικά είδη που υπάρχουν στα διαλύματα περιγράφονται από τις επόμενες ισορροπίες



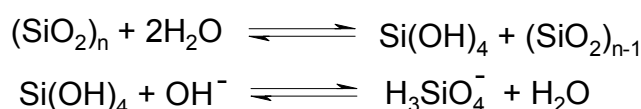
εικόνα 3

[8]

Το κυριότερο υδρολυτικό είδος του πυριτίου που υπάρχει στα φυσικά νερά με pH χαμηλότερο του 9 είναι το Si(OH)_4 [9,10]. Αν και το διμερές πυριτικό οξύ σχηματίζεται, εντούτοις ποτέ δεν υπερβαίνει το 5% του συνολικού Si στα κορεσμένα διαλύματα SiO_2 .

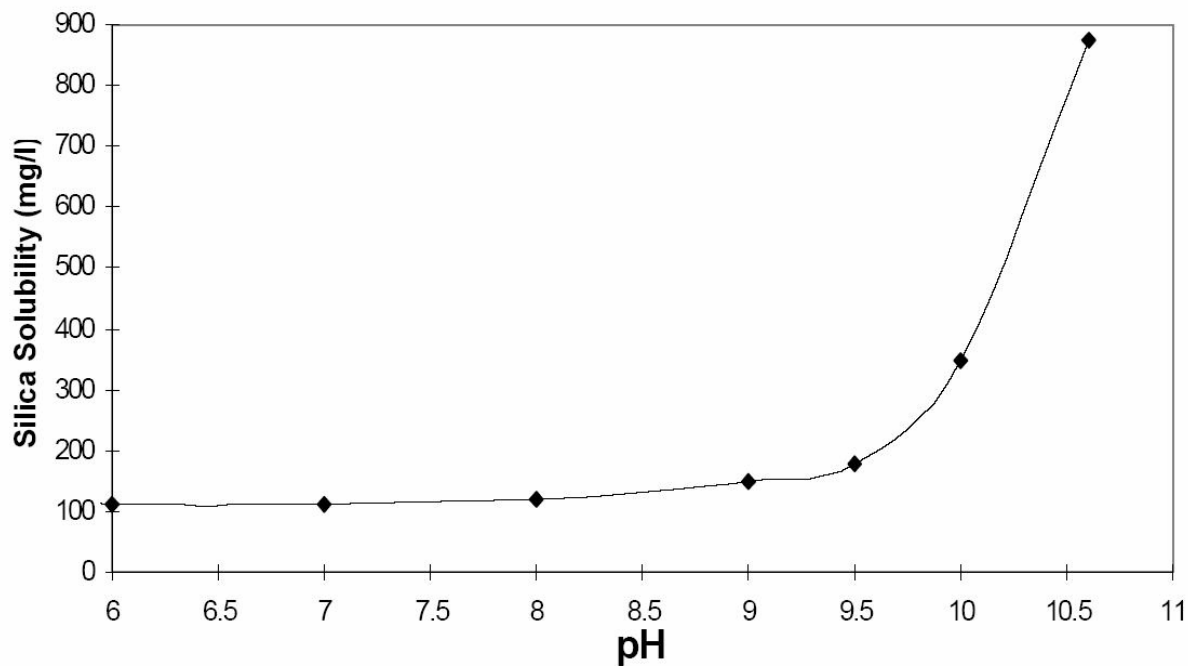
Η διαλυτότητα του SiO_2 εξαρτάται έντονα από δύο παράγοντες: τη θερμοκρασία και το pH. Το SiO_2 χαρακτηρίζεται ως αλάτι κανονικής διαλυτότητας, γιατί η διαλυτότητά του αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας σε αντίθεση με τα άλατα ανθρακικό ασβέστιο και πυριτικό άλας του μαγνησίου που παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες (άλας αντιστρεπτής διαλυτότητας) και σχετίζονται με αποθέσεις στα ψυχρότερα μέρη του συστήματος.

Όσον αφορά την επίδραση του pH στη διαλυτότητα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή παραμένει σταθερή για pH μεταξύ 6 έως 8 και ότι τείνει να αυξηθεί σε pH 8.5 [11]. Η υψηλή διαλυτότητα που παρατηρείται σε υψηλά pH οφείλεται στο γεγονός ότι στην αλκαλική περιοχή σχηματίζονται και πυριτικά ιόντα εκτός από τα μονομερή πυριτικά, τα οποία είναι σε ισορροπία με τη στερεά φάση [11,13].

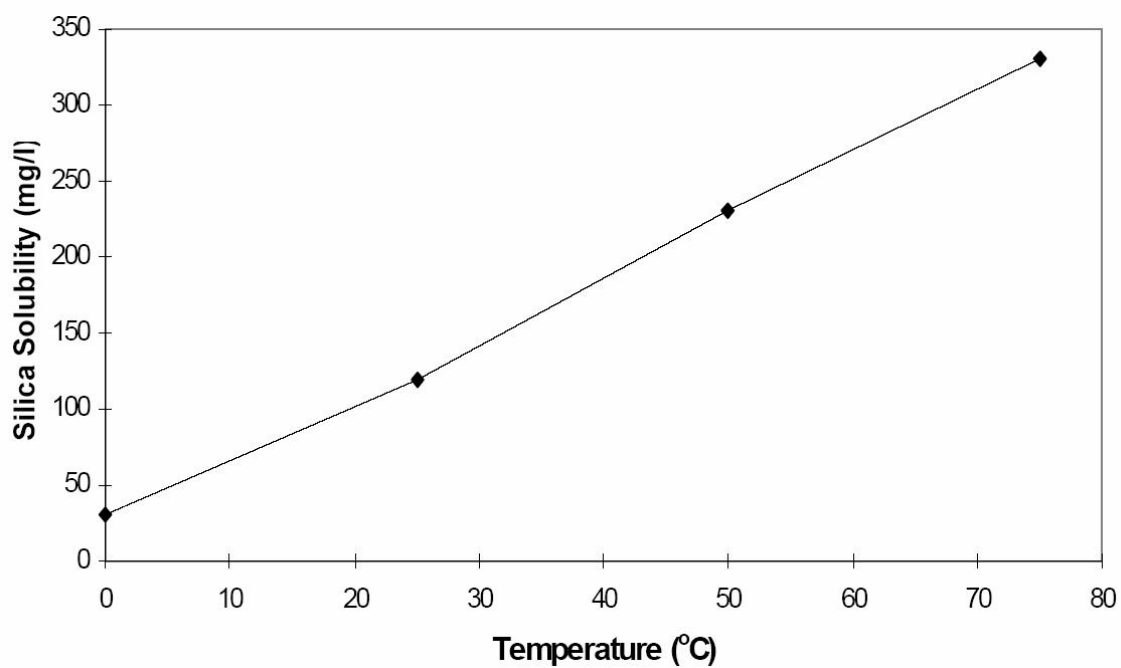


Έτσι σε pH μεγαλύτερα του 10.6 το στερεό άμορφο διοξείδιου του πυριτίου διαλύεται προς το σχηματισμό διαλυτών πυριτικών μορφών και δεν απομένει στερεή φάση στην ισορροπία.

Η εξάρτηση της διαλυτότητας του SiO_2 από το pH και τη θερμοκρασία παρουσιάζονται στις επόμενες εικόνες 4 και 5 [12].



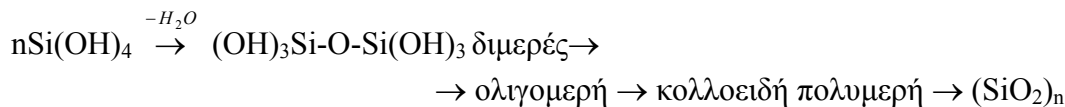
εικόνα 5: Επίδραση pH στη διαλυτότητα του SiO_2



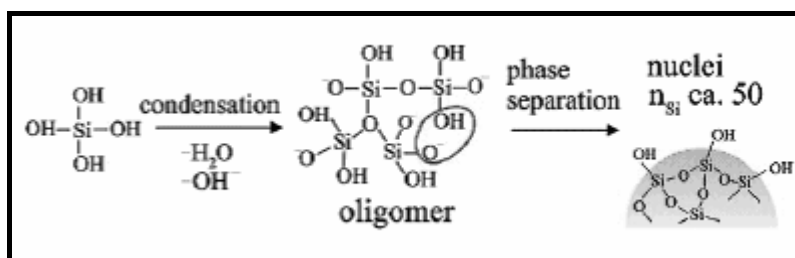
εικόνα 6: Επίδραση θερμοκρασίας στη διαλυτότητα του SiO_2

1.3 Πολυμερισμός πυριτικού οξέος

Το πυριτικό οξύ έχει μεγάλη τάση προς πολυμερισμό με αφυδάτωση, όπου σχηματίζονται άνυδροι δεσμοί Si-O-Si (εικόνα 6)



Επομένως το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2 , silica) είναι το τελικό και πιο σταθερό προϊόν σε κανονικές συνθήκες πολυμερισμού πυριτικών. Τα μόρια του SiO_2 συμβολίζονται με τον μοριακό τύπο $(\text{SiO}_2)_n$ όπου n είναι μη πεπερασμένος αριθμός που υποδηλώνει τις αόριστες διαστάσεις στο άμορφο διοξείδιο του πυριτίου [14,14b].



Εικόνα 6:
πορεία
πολυμερισμού
πυριτικών
ανιόντων

Κατά τον πολυμερισμό των πυριτικών ιόντων προκύπτει πληθώρα δομικών μοτίβων(εικόνα 6): γραμμικά πολυμερή, διακλαδισμένες και διασταυρούμενες πολυμερικές αλυσίδες, δακτύλιοι διαφόρων μεγεθών. Στις δομές που δημιουργούνται οι δεσμοί Si-O-Si σχηματίζονται με τυχαίο τρόπο [15].

Ο πολυμερισμός των πυριτικών λαμβάνει χώρα σε υπερκορεσμένα νερά, δηλαδή σε νερά που έχουν συγκέντρωση μεγαλύτερη από $2 \times 10^{-3}\text{M SiO}_2$. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις το πυριτικό οξύ παραμένει σε μονομερή μορφή στο νερό για μεγάλα χρονικά διαστήματα στους 25°C . Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα μονομερή πυριτικά οξέα πολυμερίζονται, συνήθως γρήγορα, αρχικά προς το σχηματισμό πολυπυριτικών οξέων χαμηλού μοριακού βάρους και στη συνέχεια προς μεγαλύτερα πολυμερικά είδη τριων διαστάσεων, τα οποία είναι κolloειδή. Τα κolloειδή σωματίδια μπορούν επίσης να σχηματιστούν με τη συνένωση πυριτικών με οργανικές ενώσεις ή με άλλα ανόργανα σύμπλοκα, συνήθως οξειδία αργιλίου ή ασβεστίου [7].

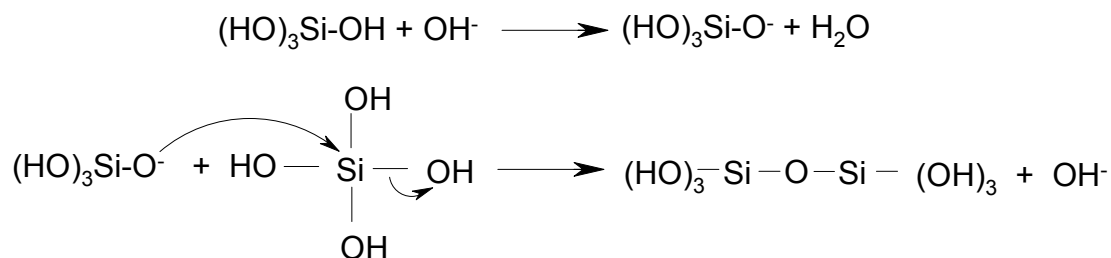
Τα πυριτικά πολυμερίζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε στο πολυμερές που σχηματίζεται να υπάρχει μέγιστος αριθμός δεσμών Si-O-Si και ελάχιστος ο αριθμός των ελεύθερων ομάδων Si-OH, γι' αυτό μετά την έναρξη του πολυμερισμού, γρήγορα σχηματίζονται δακτύλιοι. Μετά τη συμπίκνωση τεσσάρων μονομερών πυριτικών το ολιγομερές που έχει δημιουργηθεί αναδιπλώνεται, παίρνοντας μια κυκλική κλειστή μορφή [6,12], η οποία αυτοσυμπυκνώνεται, δημιουργώντας εσωτερικούς δεσμούς, άρα μια πιο συμπαγή δομή, αλλά συγχρόνως

προστίθενται νέα μονομερή, με αποτέλεσμα να αυξάνει το μέγεθος. Στο εσωτερικό, λοιπόν, του πολυμερούς τα υδροξυλιωμένα πυρίτια ($\equiv\text{Si-OH}$) που υπάρχουν είναι λίγα, ενώ στην επιφάνεια υπάρχουν περισσότερα.

Σε $\text{pH} > 7$, οι επιφανειακές σιλανόλες των σωματιδίων είναι SiO_2 είναι ιονισμένες, άρα είναι αρνητικά φορτισμένα, οπότε απωθούνται μεταξύ τους. Έτσι τα σωματίδια δεν συγκρούονται, αλλά λειτουργούν ως πυρήνες ανάπτυξης μεγαλύτερων σωματιδίων λόγω συμπύκνωσης μονομερών Si(OH)_4 σ'αυτά και όχι λόγω συσσωμάτωσης τους [12]. Σε χαμηλά pH τα σωματίδια SiO_2 φέρουν πολύ μικρό ιονικό φορτίο, επομένως υπάρχει περίπτωση να συγκρουστούν, να συνενωθούν προς μεγαλύτερες μονάδες υψηλότερου μοριακού βάρους και τελικά να καταβυθιστούν.

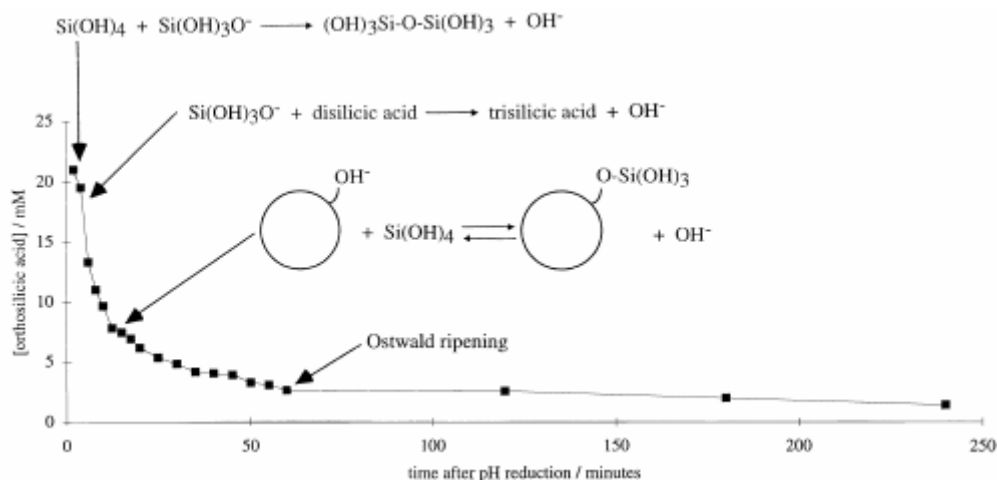
Ο πολυμερισμός του SiO_2 συμβαίνει όταν η συγκέντρωση των μονοπυριτικών οξέων στα υδατικά διαλύματα ξεπεράσει το όριο διαλυτότητας του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Η περίσσεια μονομερών στο διάλυμα σταδιακά μειώνεται προς το σχηματισμό πολυμερών.

Η αντίδραση πολυμερισμού του πυριτικού οξέος σε pH μεγαλύτερου του 2 είναι βασικά καταλυόμενη και ακολουθεί SN_2 μηχανισμό [2], κατά τον οποίο (σχήμα 1) μια ιονισμένη σιλανόλη (Si-O^-) προσβάλλει το άτομο πυριτίου ενός μονομερούς μη ιονισμένου πυριτικού οξέος (Si(OH)_4)



Σχήμα 1: Μηχανισμός πολυμερισμού

Από κινητική άποψη, η αντίδραση σχηματισμού του διμερούς πυριτικού οξέος είναι το καθοριστικό στάδιο στον πολυμερισμό και σε κλίμακα pH 5-10 το στάδιο είναι πρώτης τάξης. Από τη στιγμή που σχηματίζεται το διμερές ταχύτατα σχηματίζονται τα τριμερή, τετραμερή, κλπ., γιατί οι σταθερές ιονισμού των πολυμερικών ειδών είναι μεγαλύτερες από εκείνη του μονομερούς, για αυτό το μονομερές αντιδρά πολύ γρήγορα με διμερή και μεγαλύτερα oligομερή από ότι με άλλα μονομερή. Τα μικρά σωματίδια SiO_2 είναι περισσότερο διαλυτά από τα μεγαλύτερα και από τη στιγμή που δεν δημιουργούνται σωματίδια τριων διαστάσεων ίδιου μεγέθους, τα μικρότερα σωματίδια και τα μονομερή προστίθενται στα μεγαλύτερα, διαδικασία γνωστή ως ωρίμανση κατά Ostwall (Ostwall ripening) (εικόνα 7) [16].



Εικόνα 7: Πορεία μείωσης διαλυτού SiO_2 σε συνθήκες πολυμερισμού

Από το μηχανισμό της αντίδρασης πολυμερισμού είναι σαφές ότι αναγκαία προϋπόθεση για να ξεκινήσει ο πολυμερισμός είναι ο μερικός ιονισμός του πυριτικού οξέος.

Ο ρυθμός της αντίδρασης πολυμερισμού καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος [17]. Ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνει καθώς το pH αυξάνει από το 6 στο 8, όμως περαιτέρω αύξηση σε $\text{pH} > 8$ καταλήγει σε χαμηλότερο ρυθμό πολυμερισμού. Η αύξηση στην ταχύτητα πολυμερισμού για pH από 6 σε 8 οφείλεται στα περισσότερα ιόντα υδροξυλίου που υπάρχουν πλέον στο διάλυμα, καθώς το pH αυξάνει. Όμως ο πολυμερισμός επιταχύνεται από την ύπαρξη περισσότερων OH^- , για αυτό σε αυτή την περιοχή pH ενισχύεται ο πολυμερισμός. Ακόμα σε pH 6-8 στο διάλυμα υπάρχουν ιονισμένα και μη μόρια πυριτικού οξέος, που πρέπει να υπάρχουν για να αρχίσει ο πολυμερισμός, για αυτό ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνεται. Σε $\text{pH} > 8$ ο περιορισμός του πολυμερισμού οφείλεται στην ελαφρά αυξημένη διαλυτότητα που εμφανίζει το SiO_2 σε αυτό το pH και στην απουσία μη ιονισμένων μονομερών πυριτικών. Σε $\text{pH} > 9$ ο ρυθμός πολυμερισμού μειώνεται ακόμα περισσότερο, γιατί η διαλυτότητα του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου είναι ακόμα μεγαλύτερη.

Σε pH 2-3 ο πολυμερισμός προχωρά εξαιρετικά αργά και η αντίδραση πολυμερισμού καταλύεται από H^+ . Οι μεταβολές που παρατηρούνται σε pH 2-3 συμβαίνουν μετά από ώρες, ενώ οι ίδιες μεταβολές ολοκληρώνονται μέσα σε λεπτά ή δευτερόλεπτα σε pH 8-9 [12,13]

Η αλατότητα (salinity) είναι ένας παράγοντας που επιβραδύνει το ρυθμό πολυμερισμού. Όταν αυξάνεται η συγκέντρωση άλατος στο νερό μειώνεται η συγκέντρωση του πυριτικού οξέος στην ισορροπία, συνακόλουθα μειώνεται η ταχύτητα πολυμερισμού [18].

1.4 Προσδιορισμός συγκέντρωσης διαλυτού SiO₂

Η συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ εκφράζεται συνήθως σε ppm SiO₂. Ο προσδιορισμός του διαλυτού SiO₂ γίνεται με τη μέθοδο φασματοφωτομετρική μέθοδο των μολυβδοπυριτικών (silicomolybdate). Η μέθοδος στηρίζεται στην ποσοτική μέτρηση του κίτρινου χρώματος που παράγεται από την αντίδραση MoO₄⁻ με τα πυριτικά, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Επειδή στο διάλυμα μπορεί να υπάρχουν φωσφορικά ιόντα τα οποία αντιδρούν με τα MoO₄⁻, παράγοντας κίτρινο χρώμα, μετά από ορισμένα λεπτά προστίθεται οξαλικό οξύ, προκειμένου να διασπάσει τα μολυβδοφωσφορικά σύμπλοκα, αφήνοντας άθικτα τα μολυβδοπυριτικά, εξαλείφοντας έτσι την παρεμβολή στο χρώμα που δημιουργούν τα φωσφορικά. Στη συνέχεια φασματοφωτομετρικά μετράται η ένταση του χρώματος (452nm), που είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των πυριτικών.

Τα πυριτικά ιόντα που αντιδρούν και παράγουν το έγχρωμο σύμπλοκο χαρακτηρίζονται ως ενεργά. Τα είδη που πυριτικών που δίδουν θετική αντίδραση είναι μονομερή, τα οποία αντιδρούν μέσα σε 2min, τα διμερή πυριτικά σε χρόνο 10min. Ακόμα στον όρο ενεργό SiO₂ δεν είναι σαφές ποια ολιγομερή είδη περιλαμβάνονται αλλά πιθανότατα και τα τριμερή, τετραμερή. Να σημειωθεί ότι το κολλοειδές SiO₂ δεν αντιδρά και χαρακτηρίζεται ως μη ενεργό. Έτσι το προς ανάλυση δείγμα διηθείται με φίλτρο 0.45μm, ώστε στο διήθημα που λαμβάνεται να περιέχονται μόνο τα διαλυτά – ενεργά είδη.

Το συνολικό SiO₂ που υπάρχει στο διάλυμα (ενεργό και μη ενεργό), μπορεί να μετρηθεί με τεχνικές όπως ατομική απορρόφηση ή εκπομπή. Η περιεκτικότητα σε κολλοειδές SiO₂ προσδιορίζεται έμμεσα από τη διαφορά συνολικού μείον το διαλυτό SiO₂.

1.5 Απόθεση διοξειδίου του πυριτίου

Η απόθεση διοξειδίου του πυριτίου (silica, SiO₂) είναι ένα σοβαρό πρόβλημα στα συστήματα ψύξεως που χρησιμοποιούν νερό με υψηλά ποσά πυριτικών. Τα προβλήματα απόθεσης είναι ακόμα πιο έντονα, όταν υπάρχουν[2] ιόντα ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου, φωσφορικά, ανθρακικά, θειικά, καθώς και αυτά μπορούν να καθιζάνουν αλλά και να επιδεινώσουν την απόθεση του SiO₂.

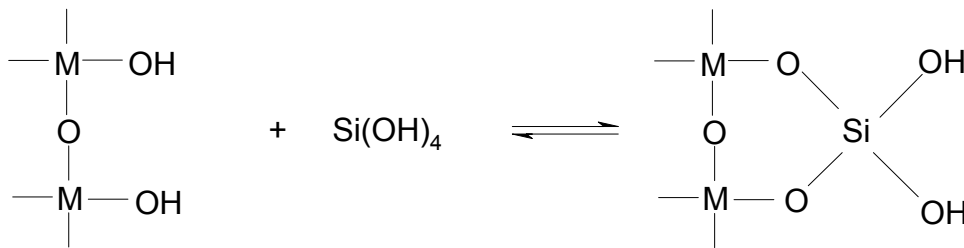
Η διαλυτότητα του άμορφου SiO₂ είναι μια σημαντική παράμετρος για την διαχείριση του νερού στα ψυκτικά συγκροτήματα, για αυτό παρακολουθείται στενά πως μεταβάλλεται η συγκέντρωσή του. Σε πολλά μέρη του κόσμου Μεξικό, Αριζόνα, Τέξας, Νέο Μεξικό, νότια Ευρώπη, Ιαπωνία, το χρησιμοποιούμενο νερό για τις βιομηχανικές εφαρμογές περιέχει υψηλά επίπεδα διαλυμένου διοξειδίου του πυριτίου, εκφρασμένο ως ppm SiO₂. Οι υψηλές συγκεντρώσεις προέρχονται από τη διαλυτοποίηση των πετρωμάτων στα υπόγεια νερά. Η διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου στα φυσικά νερά κυμαίνεται [19] μεταξύ 1- 30 ppm, στα υπόγεια νερά 20-100 ppm και στα υφάλμυρα νερά πάνω από 1000 ppm. Το υψηλό περιεχόμενο σε διαλυτό SiO₂ επιβάλλει περιορισμούς στην ανακύκλωση του νερού στους ψυκτικούς πύργους, γιατί με τη μερική εξάτμιση που συμβαίνει αυξάνεται η συγκέντρωση σε πυριτικά, έτσι προσεγγίζεται το γινόμενο διαλυτότητας, οπότε γίνεται πιθανότερη η απόθεση ιζήματος άμορφου SiO₂.

Το SiO₂ χαρακτηρίζεται ως ανθεκτικό ίζημα και η απομάκρυνση του είναι ιδιαίτερα δύσκολη και με υψηλό κόστος [20,21]. Προκειμένου να απομακρυνθεί είναι επιβεβλημένος ο τερματισμός της διαδικασίας, ώστε να πραγματοποιηθεί ο καθαρισμός, οποίος επιτυγχάνεται είτε με μηχανικό τρόπο με απόξυση, μια ιδιαίτερα επίπονη μέθοδος είτε με χημικό τρόπο, όπου σκληρά – επικίνδυνα χημικά αντιδραστήρια, όπως NH₄F·HF, είναι αναγκαία για την διαλυτοποίησή του. Σε αρκετές περιπτώσεις είναι αδύνατη η απομάκρυνση του ιζήματος αυτού, με συνέπεια την επιβεβλημένη αντικατάσταση του εξοπλισμού. Τόσο η διακοπή της διεργασίας όσο και η αναγκαστική αλλαγή του εξοπλισμού επιφέρουν μεγάλες οικονομικές απώλειες για τη βιομηχανία.

Η απόθεση άμορφου διοξειδίου του πυριτίου στα υπερκορεσμένα νερά συμβαίνει μέσω τριών τρόπων:

(α) Απόθεση πάνω σε στερεή επιφάνεια (deposition): Όποια επιφάνεια διαθέτει ελεύθερες ομάδες OH, τότε τα πυριτικά [SiO₄H_{4-x}]^{x-} συμπυκνώνονται με τα υδροξύλια αυτά. Αν η επιφάνεια είναι MOH, όπου M είναι μέταλλο, τότε η αντίδραση συμπύκνωσης ευννοείται

ακόμα περισσότερο και η αντίδραση που συμβαίνει μπορεί να περιγραφεί ως εξής (σχήμα 2)[12, 7]:



Σχήμα 2: Απόθεση πυριτικού οξέος σε επιφάνεια MOH

Μέσω αυτής της διαδικασίας όλη η επιφάνεια καλύπτεται από ένα λεπτό φιλμ διοξειδίου του πυριτίου, πάνω στο οποίο ακολούθως συμπυκνώνονται πυριτικά ιόντα του διαλύματος. Η μεταλλική επιφάνεια, ιδιαίτερα αν είναι διαβρωμένη λειτουργεί ως πυρήνας απόθεσης και αυτή η διαδικασία συμπύκνωσης των μονομερών πυριτικών πάνω σε επιφάνεια χαρακτηρίζεται ετερογενής πυρήνωση (heterogenous nucleation). Εκτός από τις μεταλλικές περιοχές ετερογενής απόθεσης πυριτικών συμβαίνει και πάνω σε ιζήματα που έχουν ήδη σχηματισθεί στις μεταλλικές επιφάνειες. Επίσης σημεία ετερογενούς συγκέντρωσης αποτελούν και τα ιόντα Al^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} που υπάρχουν στο διάλυμα, τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα πυριτικά και στη συνέχεια νέα πυριτικά συμπυκνώνονται με τα πυριτικά που είναι ενωμένα με τα ιόντα αυτά.

(β) Καταβύθιση κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στο διάλυμα (bulk precipitation)): Στα πρώτα στάδια πολυμερισμού του πυριτικού οξέος σχηματίζονται ολιγομερή (minipolymers), τα οποία αυτοσυμπυκνώνονται και συμπυκνώνονται με άλλα μόρια μονοπυριτικών περαιτέρω, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται τριων διαστάσεων πολυμερή, τα κολλοειδή σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά συγκρούονται μεταξύ τους, δημιουργώντας σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους, τα οποία λόγω βάρους καταβυθίζονται [15]. Επειδή τα κολλοειδή σωματίδια SiO_2 σχηματίζονται μέσα στο διάλυμα με συνεχή προσθήκη νεων μορίων πυριτικού οξέος, ο τρόπος δημιουργίας τους ονομάζεται μοριακή απόθεση ή ομογενής πυρήνωση (molecular deposition). [12, 22]

(γ) βιογενής απόθεση (biogenic deposition): Πρωτογενείς ζώντες οργανισμοί, όπως τα διάτομα (diatoms), μπορούν να απομακρύνουν πυριτικά ιόντα από ιδιαίτερα αραιά διαλύματα και να τα ενσωματώσουν ως στερεό SiO_2 , με πολύ ακριβείς και ελεγχόμενες δομές πολύπλοκου σχεδίου, που προσεγγίζουν σχεδόν την τελειότητα μοριακών διαστάσεων. Πρέπει να σημειωθεί ότι μικροοργανισμοί sessile που υπάρχουν με τη μορφή βιοϋμενίων (biofilm) πάνω στους εναλλάκτες θερμότητας μπορούν να παγιδεύουν κολλοειδές SiO_2 , το

οποίο αποτίθεται ως άμορφο SiO_2 . Επιπλέον το διαλυτό SiO_2 έχει παρατηρηθεί ότι εμφανίζει μεγάλη συγγένεια προς εξωκυτάρια πολυμερή όπως πολυσακχαρίτες, εξαιτίας του πλήθους των υδροξυλομάδων που διαθέτουν [11, 24-27].

1.6 Προσεγγίσεις για την αποτροπή απόθεσης άμορφου SiO_2

Ο πολυμερισμός των πυριτικών και συνεπώς η απόθεση άμορφου διοξειδίου του πυριτίου είναι στενά συνδεδεμένα με το pH του διαλύματος, όπου και τα δύο αναστέλλονται σε πολύ όξινο ή πολύ βασικό pH. Δυστυχώς όμως, η καθίζηση του SiO_2 δεν μπορεί να αποτραπεί με ρύθμιση του pH, γιατί με αύξηση του pH κοντά στο 10.6, αφενός περιοχή μέγιστης διαλυτότητας SiO_2 , αφετέρου αν υπάρχουν ιόντα Mg^{2+} , καθιζάνει αλάτι πυριτικού μαγνησίου [15]. Με αυτή τη διαδικασία αποτρέπεται ο σχηματισμός του ενός άλατος, αλλά ευνοείται ο σχηματισμός ενός άλλου, επίσης δυσδιάλυτου.

Ακόμα η επιλογή υψηλού pH δεν είναι η ενδεδειγμένη πρώτον διότι τα οξείδια σιδήρου(υδροξείδια) που τυχόν υπάρχουν, θα προάγουν την απόθεση SiO_2 μέσω διαδικασίας ετερογενούς απόθεσης. Δεύτερον σε αλκαλικό pH ενισχύεται η απόθεση ασβεστίου και φωσφορικών (π.χ. φωσφορικό ασβέστιο).

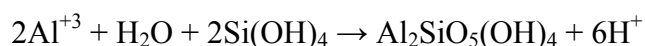
Από την άλλη, η μείωση του pH (με παροχή οξέος στο ψυκτικό σύστημα) δεν εξαλείφει το πρόβλημα, γιατί το μεταθέτει από το πυριτικό μαγνήσιο στο άμορφο SiO_2 . Επιπλέον, αν το pH λειτουργίας είναι ιδιαίτερα χαμηλό, δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες γρήγορης διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών, με τελικό αποτέλεσμα την καταστροφή τους.

Ένας τρόπος αποφυγής υπερκορεσμού του νερού σε πυριτικά ιόντα είναι το ψυκτικό σύστημα να λειτουργεί με χαμηλούς κύκλους συγκέντρωσης. Δηλαδή το νερό να μην ανακυκλώνεται για ψύξη πολλές φορές, για να επαναχρησιμοποιηθεί, αλλά μετά από ορισμένες επαναψύξεις να απορρίπτεται. Η επιλογή αυτής της λύσης δημιουργεί την ανάγκη μεγάλων ποσοτήτων νερού, πράγμα πολύ δαπανηρό για τις βιομηχανίες.

Η χρήση ισχυρής ανιοανταλλακτικής βασικής ρητίνης συμβάλει στην απομάκρυνση του πυριτικού οξέος από το διάλυμα. Τα μονομερή $\text{Si}(\text{OH})_4$ ιονίζονται προς H_3SiO_4^- από τα ιόντα OH^- που υπάρχουν στην επιφάνεια της ρητίνης, μετά τα πυριτικά απορροφούνται από τη ρητίνη και στη συνέχεια απομακρύνονται από τη στήλη προκειμένου να αναγεννηθεί η στήλη [12]. Η χρήση πορώδους ρητίνης επιτρέπει την απορρόφηση κolloειδούς SiO_2 , το οποίο απομακρύνεται από την ρητίνη με οξύ, ενώ η στήλη εξισορροπείται με αλκάλια. Η αποκατάσταση των στηλών προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθούν είναι δαπανηρή διαδικασία, γεγονός που περιορίζει την επιλογή τους για την απομάκρυνση των πυριτικών.

Τα πυριτικά θα μπορούσαν να απομακρυνθούν με αντίστροφη ώσμωση. Όμως με τη μέθοδο αυτή το πρόβλημα του υπερκορεσμού και εν συνεχεία της απόθεσης μεταφέρεται από τον εναλλάκτη θερμότητας στην ημιπερατή μεμβράνη της συσκευής της αντίστροφης ώσμωσης, που χωρίζει το καθαρό νερό από το ακατέργαστο. Από τη στιγμή που η μεμβράνη καλύπτεται με SiO₂ είναι αδύνατος ο καθαρισμός της [28].

Είναι γνωστό ότι τα πυριτικά μπορούν να απομακρυνθούν από το νερό με την προσθήκη κατάλληλων προσθέτων, κυρίως άλατα αργιλίου, σε περίσσεια. Τα ιόντα αργιλίου Al⁺³ μπορούν να αντιδράσουν με Si(OH)₄ σχηματίζοντας ενώσεις αργιλίου – πυριτικών [29].



Επιπλέον τα πολυμερή πυριτικών μπορούν να απομακρυνθούν από το διάλυμα με συναρμογή τους με πολυσθενή μεταλλικά ιόντα. Η ένωση των κolloειδών με τα κατιόντα είναι αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής έλξης, καθώς σε pH>7 τα κolloειδή SiO₂ είναι αρνητικά φορτισμένα, λόγω ιονισμού των επιφανειακών σιλανολών ($\equiv\text{Si-O}^-$) [6]. Εκτός από ιόντα αργιλίου και ιόντα σιδήρου Fe⁺³ συμβάλλουν στη δέσμευση διαλυτού SiO₂ [30].



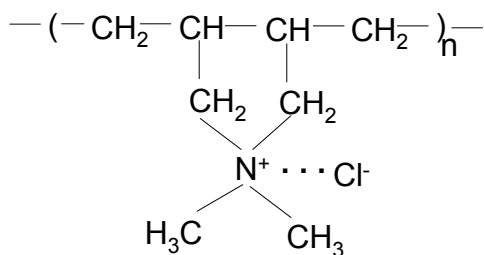
Τα ιόντα σιδήρου μπορούν να αντιδράσουν και με κolloειδές SiO₂ μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, όπως το Al³⁺ σχηματίζοντας ελάχιστα διαλυτά στερεά.

Τα ιζήματα όμως που σχηματίζονται και στις δύο περιπτώσεις είναι λεπτόκοκκα, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η απομόνωση των ιζημάτων, γιατί τα στερεά καθιζάνουν αργά και η διήθηση είναι χρονοβόρα.

Κατά την επεξεργασία του νερού με lime (CaO) αν προστεθεί Mg(OH)₂ ή MgCl₂ τα πυριτικά καταβυθίζονται ως πυριτικό αλάτι του μαγνησίου και το ίζημα που παράγεται απομακρύνεται με διήθηση. Ο συνδυασμός αλάτων αργιλίου μαζί με lime, μπορεί να απομακρύνει σημαντικά ποσά πυριτικών, χωρίς να δημιουργούνται προβλήματα στη διήθηση ή στις συνθήκες καθίζησης. Επιπλέον η χρήση άλατος Zn⁺² μαζί με lime μπορεί να δεσμεύσει SiO₂ [31-33].

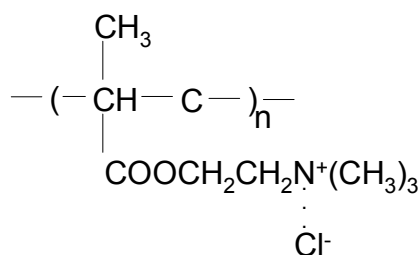
Τα αντιδραστήρια που έχουν μελετηθεί για την καταβύθιση του SiO₂ που υπάρχει στο διάλυμα περιέχουν κάποιο κατιόν όπως Al, Mg, Ca και άλλα, επειδή το SiO₂ στα υγρά είναι αρνητικά φορτισμένο. Επιπλέον έχει βρεθεί ότι αντιδραστήρια που περιέχουν θετικά φορτισμένο άτομο αζώτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δέσμευση του SiO₂. Τα

συγκεκριμένα αντιδραστήρια είναι πολυμερούς δομής και δεν περιέχουν μεταλλικά ιόντα αλλά έχουν αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικά (σχήμα 3 και 4) [34].



Σχήμα 3:

aril-type: dimethyl aril ammonium chloride



Σχήμα 4:

estel-type: dimethyl amino rhytle methyle chloride methacryliate

Τα κατιοντικά, μη μεταλλικά αντιδραστήρια είναι περισσότερο λειτουργικά για την απομάκρυνση κολλοειδούς SiO₂, όπως αποδεικνύουν τα πειραματικά αποτελέσματα σε διαλύματα μονομερών και σε κολλοειδή διαλύματα SiO₂.

Η αποτροπή απόθεσης άλλων ανόργανων δυσδιάλυτων αλάτων είναι ένας έμμεσος τρόπος αντιμετώπισης της καθίζησης SiO₂. Τα ανόργανα άλατα δρουν ως πυρήνας/μήτρα απόθεσης των πυριτικών τόσο των μονομερών όσο και των κολλοειδών.

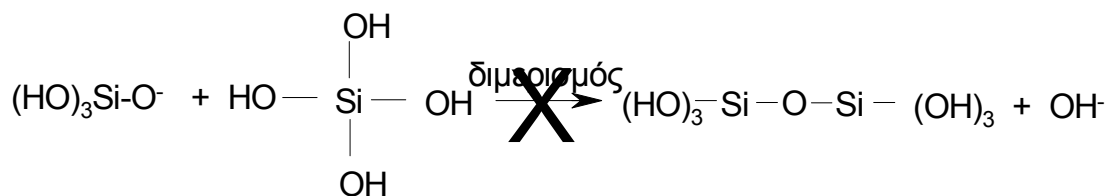
Αν και η προεπεξεργασία νερού (pretreatment) με φυσικούς τρόπους (μαγνητικά, ηλεκτροστατικά, υπέρηχοι) μελετούνται εντατικά για την παρεμπόδιση σχηματισμού ίζημάτων, ως μια ελκυστική και απλή προσέγγιση, εν τούτοις δεν είναι απόλυτα αποδεκτή, εξαιτίας της έλλειψης επιστημονικής εξήγησης για το μηχανισμό παρεμπόδισης της απόθεσης, με αντικρουόμενα αποτελέσματα και ασυνεπή αποτελεσματικότητα. [35].

Η χρήση μονάδας από-κορεσμού (de-saturation unit) μπορεί να αποτελέσει λύση στον υπερκορεσμό των νερών σε πυριτικά. Κατά τη μέθοδο αυτή προστίθενται στο νερό σωματίδια SiO₂ (granular) πάνω στα οποία αποτίθεται μονομερή Si(OH)₄ και έτσι απομακρύνονται από το διάλυμα. Η προσθήκη κόκκων SiO₂ μαζί με ιόντα σιδήρου χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση άλλων μορφών διοξειδίου του πυριτίου, πολυμερή και κολλοειδή [6].

1.7 Πρόληψη απόθεσης SiO₂ χωρίς προεπεξεργασία νερού

Η αποτροπή απόθεσης άμορφου διοξειδίου του πυριτίου χωρίς προεπεξεργασία αλλά κατά τη διάρκεια της διεργασίας, μπορεί να επιτευχθεί με παρεμπόδιση και διασπορά. Οι δύο αυτές παρεμβάσεις δρουν σε διαφορετικά επίπεδα της διαδικασίας πολυμερισμού που επιφέρει την απόθεση.

Κατά την παρεμπόδιση στο νερό προστίθενται ουσίες οι οποίες παρεμβαίνουν στην αντίδραση συμπύκνωσης παρεμποδίζοντάς την. Έτσι σχηματίζονται μόνο ολιγομερή, ενώ τα περισσότερα πυριτικά παραμένουν ελεύθερα διαλυτά στο διάλυμα. Η παρεμπόδιση είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική όταν επιτυγχάνεται στα πρώτα στάδια, ειδικότερα αν επιτυγχάνει να σταματήσει το σχηματισμό του διμερούς, που αποτελεί το καθοριστικό στάδιο στον πολυμερισμό (σχήμα 5).



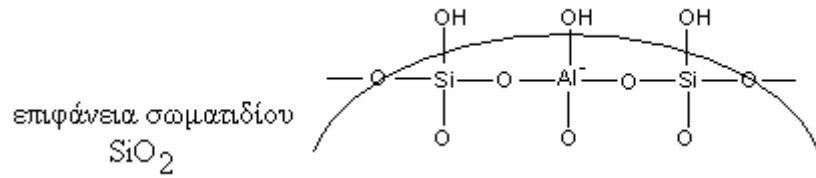
σχήμα 5: Στάδιο διμερισμού πυριτικού οξέος

Η παρεμποδιστική δράση ενώσεων οφείλεται στην ικανότητά τους να συμπυκνώνονται με τα πυριτικά, δίδοντας σύμπλοκα παρεμποδιστή – πυριτικών που είναι περισσότερο διαλυτά. Τέτοια περίπτωση είναι το βορικό όξύ [2]. Όμως η αύξηση της διαλυτότητας με ενώσεις βορίου είναι περιορισμένη, γιατί η χρήση μεγάλων ποσοτήτων σκευασμάτων βορίου είναι δαπανηρή και το βόριο έχει τοξικές επιδράσεις στο περιβάλλον, έτσι δεν μπορεί να αποβάλλεται το ψυκτικό νερό, αν είναι υψηλής περιεκτικότητας σε βόριο.

Στις γεωθερμικές διαδικασίες, το νερό κατεργάζεται με αλάτι KBF₄ όπου παρατηρείται 83% παρεμπόδιση. Το τετραφθοροβορικό υδρολύεται σε υψηλές θερμοκρασίες προς BF₃OH⁻ και F⁻. Τα ιόντα BF₃OH⁻ συμπλέκονται με τα πυριτικά και τα πολυπυριτικά, παράγοντας ανιοντικά είδη πιο διαλυτά. Τα ιόντα φθορίου επίσης μπορούν να σχηματίσουν με τα πυριτικά ενώσεις που δεν καθιζάνουν. Όμως η χρήση αλάτων φθορίου περιορίζεται από το σχηματισμό του παραπροϊόντος CaF₂ που καθιζάνει και δημιουργεί όλα τα λειτουργικά προβλήματα των εναποθέσεων που έχουν προαναφερθεί [30].

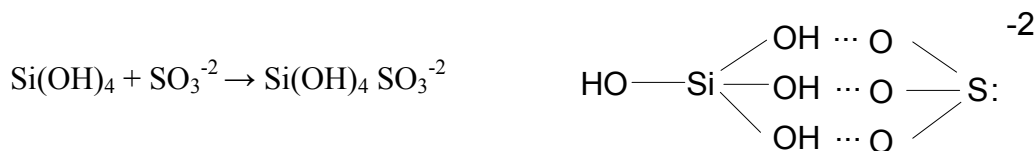
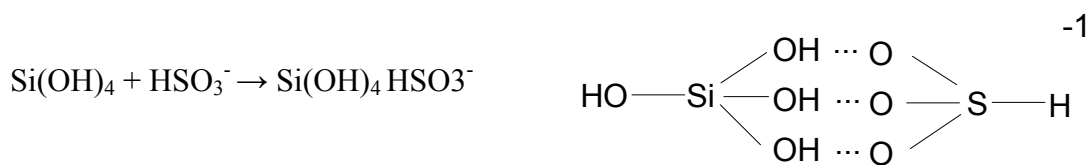
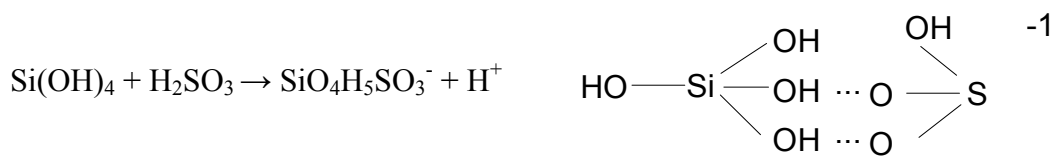
Η προσθήκη αλάτων αργιλίου έχει διαπιστωθεί ότι δρα παρεμποδιστικά στον πολυμερισμό των πυριτικών ιόντων στις πρώτες ώρες. Τα ιόντα αργιλίου σε συγκεντρώσεις 0 – 26 ppm Al και σε pH 7 περιορίζουν τον πολυμερισμό των πυριτικών ιόντων στις πρώτες πέντε ώρες,

γιατί τα ιόντα αργιλίου ενώνονται με τα πολυπυριτικά, αντικαθιστώντας κέντρα πυριτίου στην τρισδιάστατη δομή του SiO_2 . με τη συναρμογή του αργιλίου με τα σωματίδια SiO_2 , σχηματίζονται αρνητικά φορτισμένα αλουμινο – πυριτικά σύμπλοκα.



Εξαιτίας της άπωσης που αναπτύσσεται, λόγω του αρνητικού φορτίου που δημιουργείται από τις θέσεις αλουμίνιου-πυριτικών, αποτρέπεται η αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ των σωματιδίων.[36-39]

Η χρήση θειώδους οξέος, H_2SO_3 , για τη ρύθμιση του pH στα γεωθερμικά νερά, εμφανίζει επιτυχημένη αναστολή στην απόθεση άμορφου SiO_2 , γιατί πρώτον επιβραδύνει την αντίδραση πολυμερισμού των πυριτικών και δεύτερον σχηματίζει με το πυριτικό διαλυτά σταθερά σύμπλοκα. Το οξύ μειώνει την συγκέντρωση OH^- , που καταλύει την αντίδραση πολυμερισμού, επομένως ελαττώνοντας τα ιόντα υδροξυλίου μειώνεται ο ρυθμός συμπύκνωσης. Τα πιθανά προϊόντα από την αντίδραση του πυριτικού οξέος με το θειώδες οξύ και τα θειώδη ιόντα είναι [40].

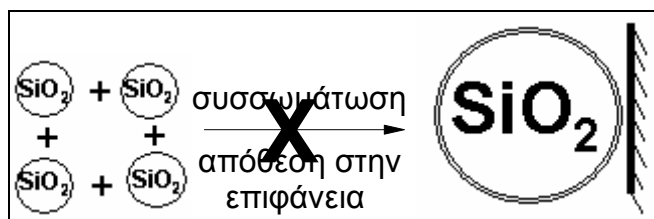


Οι παρεμποδιστές που προστίθενται προσροφώνται /ενώνονται πάνω στο ίζημα που έχει αποθεθεί, παρεμποδίζοντας την παραπέρα απόθεση, γιατί τροποποιούν την επιφάνεια, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του κρυσταλλικού ιζήματος CaCO_3 . Το ίζημα του SiO_2 είναι άμορφο υλικό, με αποτέλεσμα να μην είναι αποτελεσματικοί κλασικοί παρεμποδιστές που χρησιμοποιούνται στα κρυσταλλικά ιζήματα, π.χ HEDP (1-υδροξυαιθυλενοδιεν-1,1

διφωσφονικό οξύ), PBTC (2 φωσφονο βουτανικό 1,3,4 τρικαρβοξυλικό οξύ), AMP (άμινο τρις-μεθυλο φωσφονικό οξύ). Όμως αυτού του τύπου οι παρεμποδιστές συμβάλλουν έμμεσα στην παρεμπόδιση απόθεσης ιζήματος SiO_2 , γιατί αναστέλλουν το σχηματισμό ανόργανων αλάτων που λειτουργούν ως θέσεις συγκέντρωσης στερεού διοξειδίου του πυριτίου [2,11].

Συμπολυμερή (copolymers) τα οποία περιέχουν πυριτικές ομάδες μπορούν να δράσουν ως παρεμποδιστές. Τα πολυμερή αυτά περιέχουν μέθοξυ-πυριτικές ομάδες οι οποίες στο διάλυμα υδρολύονται προς σιλανόλες (Si-OH), οι οποίες συμπυκνώνονται με τα πυριτικά και τα πολυπυριτικά, παρεμποδίζοντας την προσθήκη νέων μονομερών αλλά και την αντίδραση μεταξύ πολυμερών πυριτικών. Επιπλέον αν τα συμπολυμερή περιέχουν πολλές ανιοντικές ομάδες, καθίστανται αποτελεσματικότερα, γιατί αφού συμπυκνωθούν με τα σωματίδια SiO_2 , οι ανιοντικές ομάδες τους απωθούνται, διατηρώντας έτσι τα σωματίδια στο διάλυμα [41].

Με την προσέγγιση της διασποράς προστίθενται πολυμερή, τα οποία αποτρέπουν τα κολλοειδή SiO_2 να συσσωματωθούν μεταξύ τους προς μεγαλύτερα και να καταβυθιστούν πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες (Σχήμα 6). Χρονικά η διασπορά εντοπίζεται μετά από την παρεμπόδιση.



σχήμα 6: Αναπαράσταση αποτροπή συσσωμάτωσης σωματιδίων SiO_2

Η μέγιστη διασπορά επιτυγχάνεται, εφόσον το πολυμερές προσροφηθεί στην επιφάνεια του κολλοειδούς σωματιδίου SiO_2 δια μέσου συγκεκριμένων χημικών ομάδων του πολυμερούς, αφήνοντας ελεύθερες ανιοντικές ομάδες οι οποίες σχηματίζουν ηλεκτροστατικό ή στερεο - χημικό σύνορο που εμποδίζει την συσσωμάτωση των κολλοειδών SiO_2 . Επομένως ένα πολυμερές πρέπει να προσδεθεί ισχυρά στην επιφάνεια του σωματιδίου και συγχρόνως να διατηρεί καλή υδρόφιλη αλληλεπίδραση με το νερό, με σκοπό να επιτυγχάνεται η μέγιστη αναδίπλωση της πολυμερικής αλυσίδας και κατά συνέπεια την απόθεση των σωματιδίων. Η ενισχυμένη διασπορά των σωματιδίων ελαχιστοποιεί την τάση τους να καθιζάνουν στις μεταλλικές επιφάνειες [42].

Αν το πολυμερές αλληλεπιδράσει ισχυρά με το κολλοειδές είναι δυνατό να συγκαταβυθιστεί, επιδεινώνοντας το φαινόμενο της απόθεσης. Ένας τρόπος αποφυγής αυτής της δυσκολίας είναι οι λειτουργικές ομάδες του πολυμερούς να είναι συνδυασμός δύο ειδών, ένα μέρος να είναι ισχυρές που συνδέονται με το κολλοειδές και ένα μέρος ασθενείς ή

αδρανείς ομάδες που θα εμφανίζουν μέτρια ή καθόλου αλληλεπίδραση. Ο μηχανισμός προσρόφησης είναι διαδικασία δύο βημάτων: φυσιορόφηση και χημειορόφηση.

Στη φυσιορόφηση, το πολυμερές μόριο αποβάλλει νερό, αυξάνοντας την υδροφοβικότητά του. Εξαιτίας της αυξημένης λιποφιλίας των μορίων πολυμερούς εμφανίζουν μεγάλη τάση για προσρόφηση πάνω σε επιφάνειες.

Στη χημειορόφηση το πολυμερές δημιουργεί δεσμούς με το κolloειδές σωματίδιο.

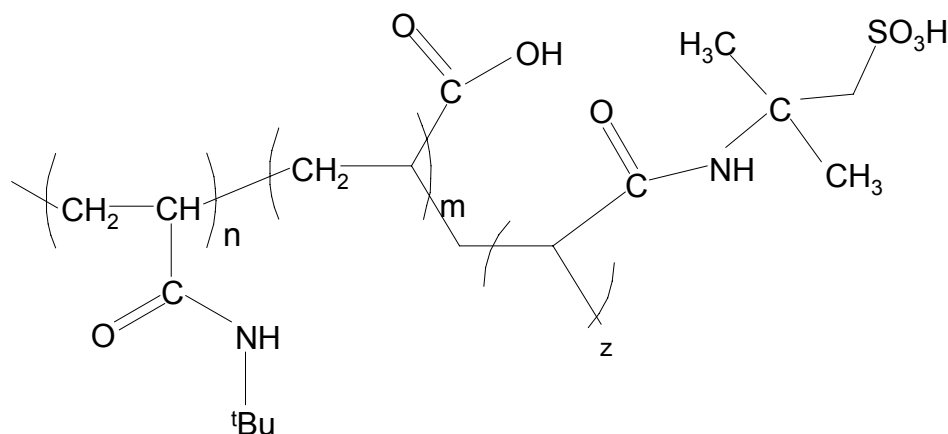
Η διασπορά των κolloειδών σωματιδίων συμβαίνει μέσω ηλεκτροστατικής και στερικής άπωσης [28]. Η προσρόφηση του πολυμερούς διασποράς στην επιφάνεια του σωματιδίου αυξάνει το φορτίο της επιφάνειας, οπότε αυξάνεται η απωστική δύναμη μεταξύ των σωματιδίων. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται η ηλεκτροστατική άπωση. Επιπλέον στο κolloειδές σωματίδιο SiO_2 δεν προσροφάται σε όλο του το μήκος του πολυμερούς, καθώς περιέχει ομάδες που δεν ενώνονται με το κolloειδές, έτσι μεγάλα τμήματα του μένουν μακριά από το σωματίο. Η μη πλήρης προσρόφηση του πολυμερούς, συμβάλει στην απομάκρυνση του επιπέδου στο οποίο βρίσκεται το φορτίο αρκετά \AA μακριά, αυξάνοντας τη σταθερότητα του συστήματος. Τα τμήματα πολυμερούς που είναι μακριά από την επιφάνεια συντελούν στη στερεοχημική άπωση (steric repulsion).

Η χρήση πολυμερών στην επεξεργασία ψυκτικού νερού έχει εξαπλωθεί τις τελευταίες δεκαετίες. Πολλοί τύποι συνθετικών πολυμερών έχουν παρασκευαστεί για να βοηθήσουν στην λειτουργία των ψυκτικών συστημάτων σε έντονες συνθήκες, αυξημένη συγκέντρωση ιόντων μετά από πολλούς κύκλους. Οι πολλές ανακυκλώσεις επιφέρουν αύξηση στις συγκεντρώσεις των ιόντων, ευνοώντας το σχηματισμό ιζημάτων. Πολλές φορές η αποτελεσματικότητα ενός πολυμερούς διασποράς δεν καθορίζεται μόνο από το είδος των χημικών ομάδων που περιέχει αλλά και από το μοριακό του βάρος. Πολυμερή όπως το πολυακρυλαμίδιο, πολυακρυλικό, πολυμηλικό (polymaleic), αλλά και συμπολυμερή όπως ακρυλικό/2-ύδροξυ-3αλλυλοξυ-1-προπανοσουλφονικό οξύ συμπολυμερές έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διασπορά σωματιδίων SiO_2 . Από αυτά μόνο το ουδέτερο πολυακρυλαμίδιο λειτούργησε αποτελεσματικά και η χρήση του έχει προταθεί για την επεξεργασία νερού σε ψυκτικά συστήματα [43].

Σε άλλη μελέτη αναφέρεται ότι σε νερό με $\text{pH} > 9$ και με υψηλό περιεχόμενο σε πυριτικά, ο συνδυασμός μίγματος φωσφονικών και του συμπολυμερούς ακρυλικού οξέος με 2-ακρυλαμιδο-2μεθοξυπροπαν-σουλφονικό οξύ μπορεί αποτελεσματικά να επεκτείνει τα λειτουργικά όρια για το SiO_2 από 150 σε 300 ppm [44]. Η εφαρμογή τυποποιημένων προϊόντων που περιέχουν ύδροξυ-φωσφονο-οξικό οξύ και ένα συμπολυμερές ακρυλικού

οξέος με αλλυλο-ύδροξυ- προπυλ-σουλφονικο-αιθέρα ως μέσο διασποράς έχει καταγραφεί [44α].

Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στη διασπορά είναι συνήθως ανιοντικά τρι-πολυμερή (terpolymers) και έχουν μοριακό βάρος μεταξύ 1000-20.000. Για παράδειγμα, το πολυμερές Acumer 5000



πιστεύεται ότι επιτυγχάνει διασπορά κολλοειδούς SiO_2 δια μέσου προσρόφησης της ομάδας $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{tBu})$ πάνω στο σωματίδιο SiO_2 αφήνοντας έτσι τις ανιοντικές ομάδες $-\text{COO}^-$ και $-\text{SO}_3^-$ ελεύθερες για να συμμετέχουν στις απωστικές στεροχημικές αλληλεπιδράσεις με γειτονικά σωματίδια SiO_2 . Τα ανιοντικά πολυμερή λειτουργούν σχηματίζοντας αρνητικά φορτισμένα σύνολα με τα σωματίδια που επιδιώκουν να διασπείρουν, τα οποία απωθούν και συνεχίζουν να αιωρούνται στο διάλυμα [45].

Τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως μέσο διασποράς δεν είναι πάντα αμιγώς πολυμερή, αλλά μίγματα πολυμερών με άλλες ενώσεις, όπως το Hypersperse SI 300 και το Permatreat 510, μίγματα πολυμερών και φωσφονικών. Άλλα προϊόντα που έχουν μελετηθεί είναι το Acumer 5000, ένα πολυπολυμερές (multi-polymer), το Aquafeed EX-105, είναι ανιοντικός πολυηλεκτρολύτης [46].

Το πολυάμινο πολυαίθερ-μεθυλενοφωσφονικό είναι ένα πολλά υποσχόμενο πολυμερές γιατί ταυτόχρονα μπορεί να ελέγξει την απόθεση πολλών ανόργανων ιζημάτων ανθρακικό ασβέστιο, θειικό ασβέστιο, θειικό βάριο, υδροξείδιο του μαγνησίου, άμορφο SiO_2 και πυριτικά άλατα [47].

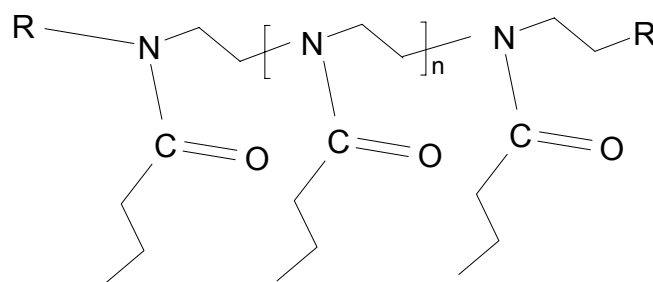
1.8 Ερευνητικός σκοπός παρούσας εργασίας

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στη μελέτη μορίων ως προσθέτων στην αποτελεσματική αποτροπή σχηματισμού κολλοειδούς SiO₂ δια μέσου πολυμερισμού συμπύκνωσης διαλυτών πυριτικών. Στην εργασία αυτή η μελέτη επικεντρώθηκε σε μόρια που δρουν ως παρεμποδιστές και όχι ως προσθετά διασποράς.

Η επιλογή των δενδριμερών (PAMAM) με βάση τον πολυαμινοαμιδικό σκελετό τους (βλέπε §1.9) ως πιθανοί παρεμποδιστές κολλοειδούς SiO₂ έγινε με βάση τα εξής κριτήρια:

1. επιφανειακές ομάδες (-NH₂ ή -COOH)
2. εσωτερικοί κενοί χώροι
3. δομική ποικιλία (διάφορες γενεές)

Επειδή τα PAMAM περιέχουν αμιδικούς δεσμούς θέλαμε να ελέγξουμε άλλα πολυμερή που να έχουν αυτή τη δομική μονάδα, όπως τα πολυμερή πολυ-αιθυλ-οξαζολίνης, διαθέσιμα με το εμπορικό όνομα AQUASOL -X, τα οποία και αυτά περιέχουν αμιδικούς δεσμούς.



Τα πολυμερή AQUAZOL υπάρχουν σε διάφορα μοριακά βάρη 5-50-200-500 kDa και είναι ουδέτερα πολυμερή.

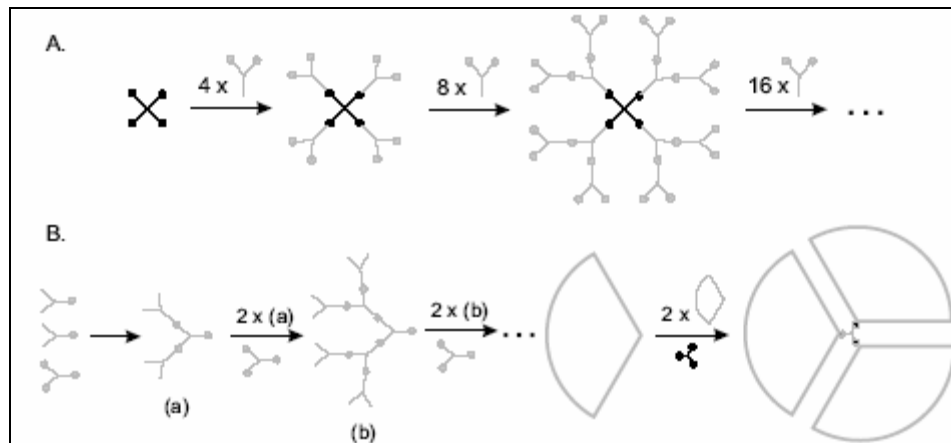
Εκτός από τα παραπάνω μόρια μελετήθηκαν και άλλες ενώσεις μικρού μεγέθους και πολυμερών διαφορετικού τύπου από τις προαναφερόμενες.

Αλλά η έρευνα επικεντρώθηκε στα PAMAM και AQUAZOL - X, γιατί αυτά τα πρόσθετα είναι στα βιοαποικοδομήσιμα, αφού με υδρόλυση των αμιδικών δεσμών μπορούν να διασπαστούν. Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη για προστασία του περιβάλλοντος γίνεται ολοένα πιο επιτακτική, οπότε η χρησιμοποίηση βιοαποικοδομήσιμων προσθέτων προς αντικατάσταση των φωσφορικών πολυανιόντων και των πολυακρυλικών πολυμερών και παραγώγων τους, μη αποδομήσιμες ενώσεις, είναι πλέον αυτοσκοπός.

1.9 Δενδριμερή

Τα δενδριμερή είναι σφαιρικά μακρομόρια κατασκευασμένα γύρω από ένα πυρήνα και ανακαλύφθηκαν πρώτα στις αρχές του 1980 από τον Tomalia [48] και τους συνεργάτες του. Τα δενδριμερή γενικά μπορούν να παρασκευαστούν είτε με τη συγκλίνουσα μέθοδο (convergent) είτε με την αποκλίνουσα μέθοδο (divergent). Στις δύο μεθόδους υπάρχει θεμελιώδης διαφορά στην ιδέα κατασκευής (εικόνα 8) [50,54,55].

Στην αποκλίνουσα μέθοδο (A), το δενδριμερές κατασκευάζεται προς τα έξω γύρω από ένα μόριο πυρήνα με λειτουργικές ομάδες. Ο πυρήνας αντιδρά με μονομερή μόρια, που περιέχουν μια δραστική και δύο αδρανείς ομάδες, όπου παράγεται το δενδριμερές πρώτης γενεάς. Έπειτα ενεργοποιούνται οι ομάδες στο νέο μόριο, ώστε να μπορεί να αντιδράσει με νέα μονομερή. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για να παρασκευαστούν διάφορες γενεές. Έτσι το δενδριμερές χτίζεται με διαδοχικά βήματα. Η αποκλίνουσα προσέγγιση είναι αποτελεσματική για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων, αλλά υπάρχει το πρόβλημα παραπροϊόντων, λόγω των ημιτελών αντιδράσεων των τερματικών ομάδων. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με χρήση μεγάλης περίσσειας των αντιδραστηρίων, αλλά αυτό προκαλεί δυσκολίες στην απομόνωση του τελικού προϊόντος.

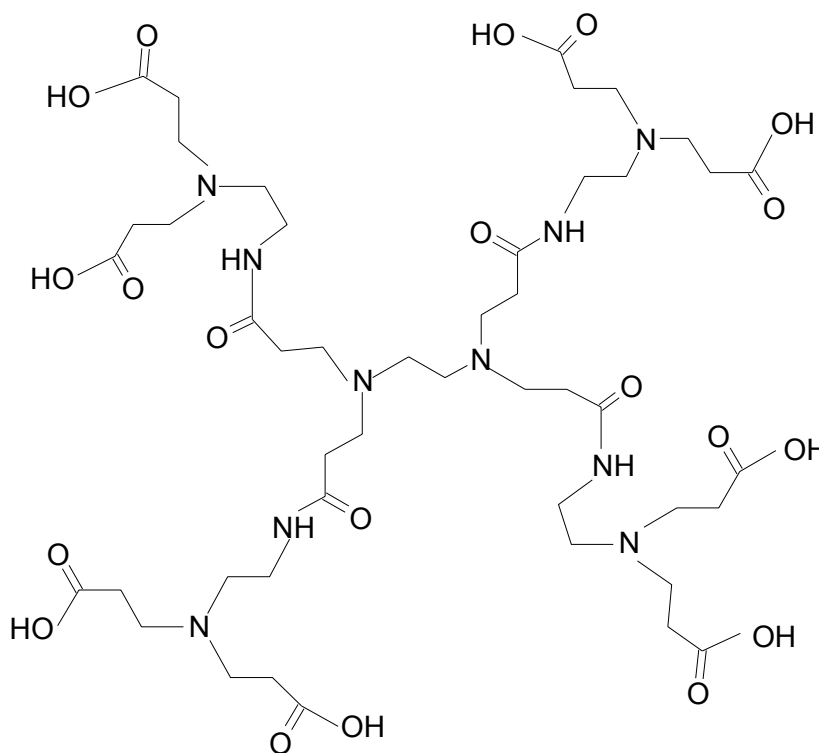


Εικόνα 8: Συνθετικές μέθοδοι δενδριμερών, (A) αποκλίνουσα μέθοδος, (B) συγκλίνουσα μέθοδος

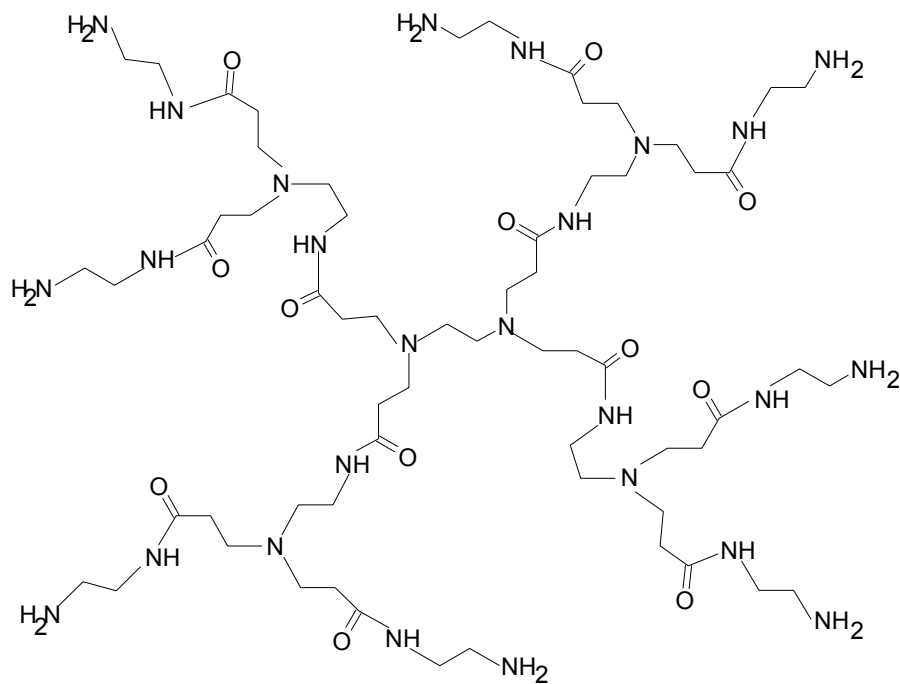
Η συγκλίνουσα μέθοδος (B) αναπτύχθηκε για την αντιμετώπιση των αδυναμιών της αποκλίνουσας μεθόδου. Στην συγκλίνουσα συνθετική πορεία, το δενδριμερές κατασκευάζεται ξεκινώντας από τις τελικές ομάδες και προχωρά προς το εσωτερικό. Όταν οι κλάδοι είναι αρκετά μεγάλοι ενώνονται πάνω σε ένα μόριο πυρήνα με πολλές λειτουργικές ομάδες. Η συγκλίνουσα προσέγγιση έχει πολλά πλεονεκτήματα και είναι εύκολο να απομονωθεί το τελικό προϊόν. Με την συγκεκριμένη μέθοδο δεν μπορούν να

παρασκευαστούν δενδριμερή μεγάλων γενεών, εξαιτίας στερικών προβλημάτων κατά την αντίδραση των κλάδων με τον πυρήνα.

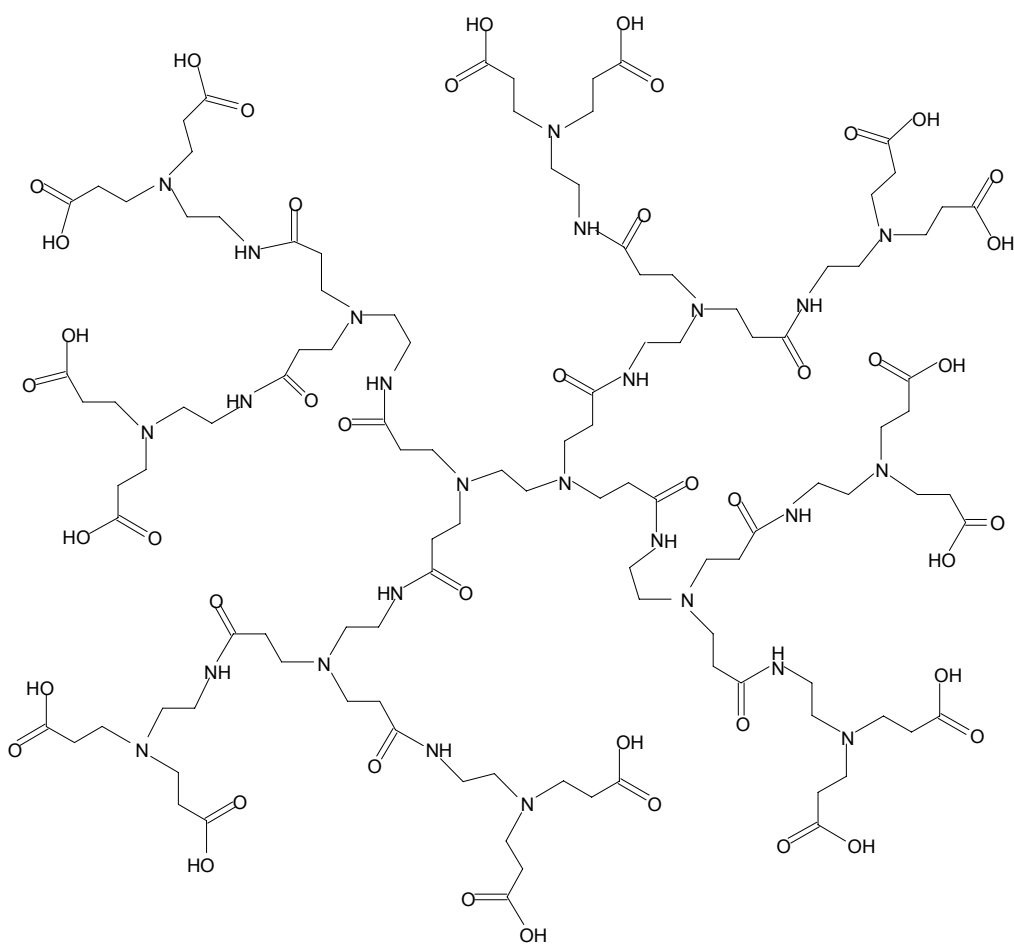
Ο Tomalia συνέθεσε τα PAMAM (πολυαμινοαμίδια) με την αποκλίνουσα μέθοδο [49]. Η μεθοδολογία αυτή περιλαμβάνει δύο στάδια που επαναλαμβάνονται. Στα δενδριμερή που μελετώνται ο πυρήνας είναι μόριο αιθυλενοδιαμίνης (πολλαπλότητα πυρήνα 4), το οποίο υφίσταται τα δύο βήματα που είναι: (α) εξαντλητική αλκυλίωση των πρωτοταγών αμινών (προσθήκη Michael) με μεθυλ-ακρυλικό και (β) προσθήκη περίσσειας μορίων αιθυλενοδιαμίνης, όπου δημιουργούνται αμιδικοί δεσμοί μεταξύ των εστερομάδων και των αμινομάδων, ενώ παράγονται πρωτοταγείς άμινο τελικές ομάδες, ώστε να αρχίσει στη συνέχεια ένας νέος κύκλος των δύο βημάτων. Ο πρώτος κύκλος αντιδράσεων δημιουργεί το δενδριμερές γενεάς μηδέν (0). Τα PAMAM είναι, επίσης, γνωστά ως “starburst” πολυμερή και τα εσωτερικά σημεία διακλάδωσης είναι τριτοταγή άτομα αζώτου με μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων. Η γενεά του δενδριμερούς υποδηλώνει το βαθμό ανάπτυξης, διακλάδωσης και το είδος των τελικών ομάδων. Τα PAMAM ενδιαμέσων γενεών 0.5 – 1.5 – 2.5 κλπ έχουν –COOH τελικές ομάδες, ενώ οι γενεές 1.0 – 2.0 κλπ έχουν –NH₂ τελικές ομάδες.



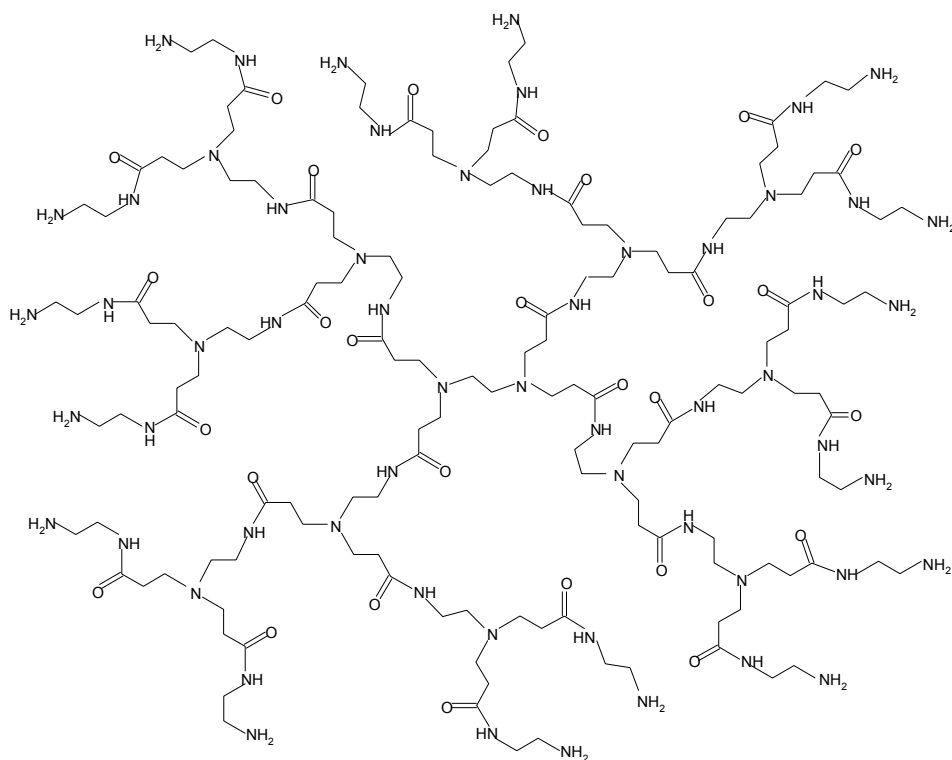
Εικόνα 9: PAMAM 0.5



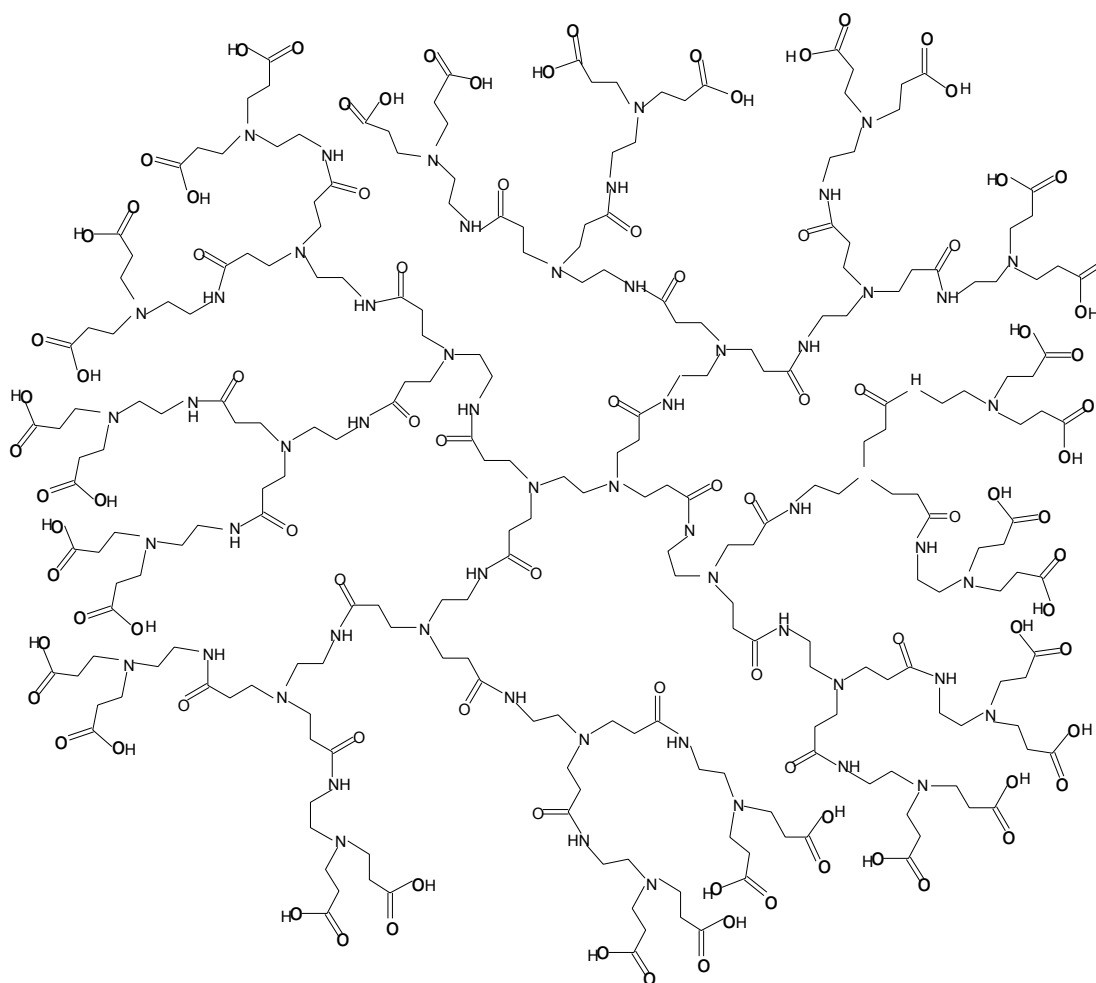
Εικόνα 10:PAMAM 1.0



Εικόνα 11:PAMAM 1.5

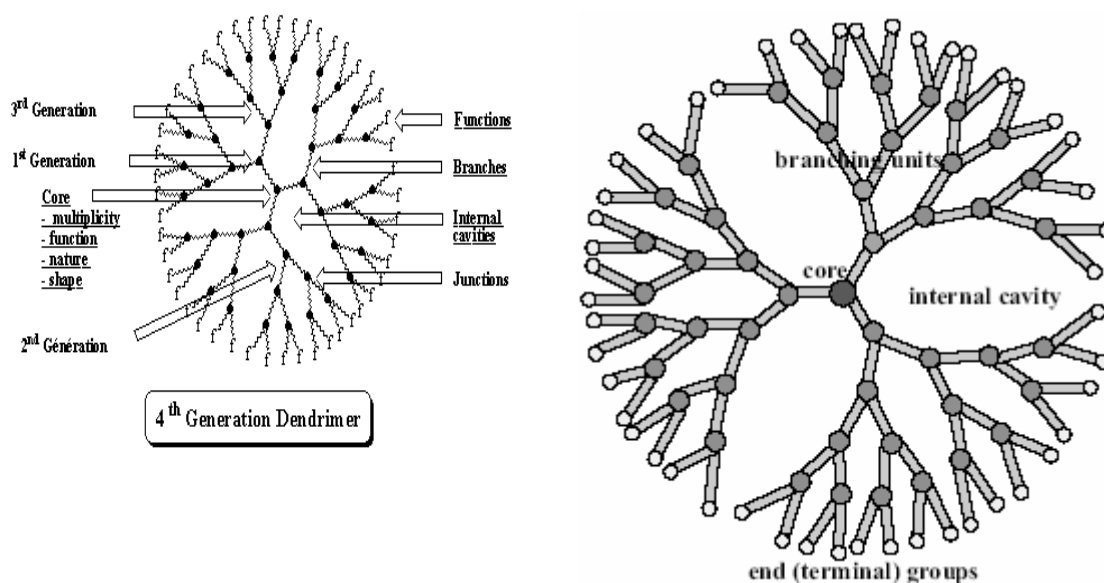


Εικόνα 12:PAMAM 2.0



Εικόνα 13:PAMAM 2.5

Οι δενδριμερείς δομές αποτελούνται από τον πυρήνα, τα σημεία διακλάδωσης και εσωτερικούς κενούς χώρους (εικόνα 14). Όσο όμως αυξάνει η γενεά στα δενδριμερή πληθαίνουν οι διακλαδώσεις και οι επιφανειακές ομάδες, το μόριο του δενδριμερούς γίνεται περισσότερο σφαιρικό και πιο συμπαγές γιατί μειώνεται ο κενός εσωτερικός χώρος. Όταν ο βαθμός διακλάδωσης του δενδριμερούς πλησιάσει ένα κρίσιμο αριθμό, το δενδριμερές δεν μπορεί να μεγαλώσει άλλο λόγω έλλειψης χώρου. Το φαινόμενο ονομάζεται “starburst effect”[51] και στην σύνθεση των δενδριμερών PAMAM παρατηρείται μετά τη δέκατη γενεά.



Εικόνα 14: Γενική δομή δενδριμερών

Τα δενδριμερή έχουν ορισμένες μοναδικές ιδιότητες λόγω του σφαιρικού τους σχήματος, την ύπαρξη των εσωτερικών κοιλοτήτων που έχουν και των λειτουργικών επιφανειακών ομάδων που διαθετούν.

Μια ενδιαφέρουσα ιδιότητά τους είναι η ικανότητα να διατηρούν μόρια ή νανοσωματίδια στους εσωτερικούς τους χώρους. Τα δενδριμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αποθήκες μεταλλικών ατόμων (Cu, Ag, Au, Pt, Pd, ...) ή ανόργανων ενώσεων (CuS, Cu₂S, CdS, Ag₂S,...) δημιουργώντας νανοδομές [52,53].

Ο συνδιασμός της μεγάλης επιφάνειας και της διαλυτότητάς που έχουν τα δενδριμερή τα καθιστά χρήσιμους νανοκαταλύτες [56-57]. Τα πολυμερή αυτά συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα ομογενών και ετερογενών καταλυτών. Οι ομογενείς καταλύτες προφέρουν την καλή προσέγγιση στις ενεργές περιοχές αλλά είναι δύσκολος ο διαχωρισμός τους από το μίγμα αντίδρασης. Οι ετερογενείς καταλύτες εύκολα απομακρύνονται από το διάλυμα αλλά

η αντίδραση περιορίζεται από την περιορισμένη μεταφορά μάζας. Τα δενδριμερή διαθέτουν μια επιφάνεια με πολλές λειτουργικές ομάδες και όλες οι καταλυτικές θέσεις είναι πάντα εκτεθειμένες άμεσα στο μίγμα αντίδρασης. Τα δενδριμερή μπορούν εύκολα να ανακτηθούν με υπερ-διηθήση.

Εκτός από τις παραπάνω εφαρμογές των δενδριμερών υπάρχουν και βιοχημικές εφαρμογές τους. Τα δενδριμερή έχουν βρει εφαρμογή στα μοριακά διαγνωστικά για καρδιολογικές εξετάσεις [50]. Πρωτεΐνες που υπάρχουν στο δείγμα αίματος προσδένονται σε ανοσοσφαιρίνες οι οποίες είναι ακινητοποιημένες σε δενδριμερή. Τα αποτελέσματα δείχνουν αν υπάρχει πρόβλημα στον καρδιακό μυ. Αυτή η μέθοδος μειώνει σημαντικά το χρόνο εξέτασης, από να υπάρχουν τυχαία στο διάλυμα οι ανοσοσφαιρίνες. Επιπλέον η συγκέντρωση ανοσοσφαιρινών σε δενδριμερή βελτιώνει την ακρίβεια και την ευαισθησία της διαδικασίας ανοσοανίχνευσης.

Μια άλλη εφαρμογή των δενδριμερών είναι η στοχευμένη και ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων και άλλων θεραπευτικών παραγόντων. Τα μόρια τοποθετούνται στο κενό χώρο των δενδριμερών, αλλά είναι δυνατή η πρόσδεση τους και στις επιφανειακές τους ομάδες. Η χρήση των δενδριμερών με αυτόν τον τρόπο συναντάται στη χημειοθεραπεία.

Η θεραπευτική αποτελεσματικότητα κάθε φαρμάκου σχετίζεται με την καλή διαλυτότητά του σε υδατικό περιβάλλον. Υπάρχουν πολλά σκευάσματα τα οποία έχουν ισχυρή θεραπευτική ενεργότητα αλλά επειδή δεν διαλύονται σε αποδεκτούς φαρμακευτικούς διαλύτες δεν χρησιμοποιούνται για θεραπευτικούς σκοπούς. Τα υδατοδιαλυτά δενδριμερή μπορούν να ενσωματώσουν υδρόφοβα θεραπευτικά μόρια και να τα μετατρέψουν σε διαλυτά με αυτό τον έμμεσο τρόπο [58-59].

Τα δενδριμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μεταφορείς, ως ξενιστές (vectors) στη γονιδιακή θεραπεία. Οι ξενιστές μεταφέρουν τα γονίδια διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών στον πυρήνα. Δενδριμερή PAMAM έχουν μελετηθεί ως μεταφορείς γενετικού υλικού. Πιο συγκεκριμένα αυτά που έχουν άμινο τελικές ομάδες αλληλεπιδρούν με τις φωσφορικές ομάδες των νουκλεϊκών οξέων [60-61].

2. Όργανα και Υλικά

2.1 Όργανα

Τα φάσματα IR καταγράφηκαν σε FT-IR Perkin – Elmer FT 1760. Οι μετρήσεις του διαλυτού SiO₂ πραγματοποιήθηκαν με το φασματοφωτόμετρο HACH 890.

2.2 Αντιδραστήρια

Πυριτικό αλάτι νατρίου (Na₂SiO₃·5H₂O), μολυβδαινικό αμμώνιο ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), οξαλικό οξύ (H₂C₂O₄·2H₂O), υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) είναι προϊόντα της EM Science (Merck).

Δενδριμερή PAMAM γενεών 0.5 – 1.0 – 1.5 – 2.0 – 2.5 είναι διαθέσιμα από την Aldrich, σε υγρή μορφή, ως διαλύματα 20% w/v σε μεθανόλη εκτός του PAMAM 2.5 που είναι 10% w/v σε μεθανόλη.

Πολυμερές πολυακρυλικού οξέος (PAA) MW~2,000 και συμπολυμερές ακρυλαμίδιο με ακρυλικό οξύ Poly(acrylamide-co-acrylic acid) MW ~200,000 είναι διαθέσιμα από την εταιρεία Aldrich.

Το πολυμερές πολυακρυλικό όξύ (PAA) MW~450,000 που χρησιμοποιήθηκε είναι προϊόν της εταιρείας Polysciences, Inc., U.S.A.

Τα πολυμερή poly(2-ethyl – 2 – oxazoline), διαθέσιμα με το εμπορικό όνομα AQUAZOL αποκτήθηκαν από την εταιρία Polymer Chemistry Innovations, Inc. σε διάφορα μοριακά βάρη των 5-50-200-500 kDa

Υδροχλωρικό οξύ περιεκτικότητας 37% ήταν της Riedel de Haen.

Το βρωμιούχο κάλιο για την παρασκευή των δισκίων IR ήταν από Fluka.

Το πολυμερές της καρβοξυμεθυλινουλίνης (CMI , Dequest PB 11615) 25%w/w παραχωρήθηκε από την εταιρεία την Solutia Inc. (Belgium)

Το πολυμερές polyvinylphosphonate MW ~ 20,000 είναι προϊόν της Polysciences, Inc., U.S.A.

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων ήταν απιονισμένο.

Τα διαλύματα πριν τον προσδιορισμό του περιεχομένου τους σε διαλυτό SiO₂ φιλτράρονταν με φίλτρα 0.45 μm που προσαρμίζονται σε σύριγγα (Acrodisc Syringe Filters)

2.3 Παρασκευή διαλυμάτων

Διάλυμα περιεκτικότητας 500 ppm SiO_2 παρασκευάστηκε με διάλυση 4.4 gr $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ σε 2.5 L νερού. Τα stock διαλύματα των παρεμποδιστών και των πολυμερών ήταν συγκέντρωσης 1% (10,000 ppm) και παρασκευάστηκαν είτε με κατάλληλη αραίωση με νερό στην περίπτωση που το πρόσθετο ήταν υγρό είτε διαλύοντας 0.1 gr του στερεού σε 10 ml νερού.

Για το αναλυτικό test προσδιορισμού της συγκέντρωσης του διαλυτού SiO_2 παρασκευάστηκαν τα επόμενα διαλύματα:

(α) 10 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ διαλύθηκαν σε 100 ml νερού και το pH του διαλύματος ρυθμίζονταν μεταξύ 7-8 με NaOH, για την αποφυγή καταβύθισης κρυστάλλων του.

(β) HCl 1+1 παρασκευάστηκε με ανάμιξη ορισμένου όγκου 37 % HCl με ίσο όγκο νερού

(γ) 8.75 g οξαλικού οξέος διαλύθηκαν σε 100 ml νερού.

Όλα τα διαλύματα διατηρούνταν σε πλαστικά δοχεία πολυαιθυλενίου (polyethylene) (τα γυάλινα δοχεία δεν χρησιμοποιήθηκαν για να αποφευχθεί η πιθανή διαλυτοποίηση (leach-out) SiO_2 που μπορεί να συμβεί).

3. Πειραματική Πορεία

3.1 Παρασκευή διαλύματος αναφοράς (control)

100 ml από αρχικό (stock) διάλυμα των 500 ppm SiO₂ τοποθετήθηκαν σε πλαστικό δοχείο με μαγνητικό αναδευτήρα. Το pH του διαλύματος βρέθηκε ~ 11.6. και ρυθμίστηκε στο 7.0 ± 0.1 με χρήση HCl και NaOH(η μεταβολή στον τελικό όγκο ήταν περίπου 3%). Έπειτα το πλαστικό δοχείο σκεπάστηκε αεροστεγώς με πλαστική μεμβράνη. Το διάλυμα παρέμενε σε ηρεμία. Το περιεχόμενο του διαλύματος σε διαλυτό SiO₂ ελέγχονταν με την silicomolybdate μέθοδο σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, κάθε δύο ώρες για τις πρώτες δώδεκα ώρες ή μετά από 24 – 48 – 72 ώρες, μετά την μείωση του pH στο 7.0

3.2 Έλεγχος Παρεμποδιστών

Σε πλαστικά δοχεία που περιέχουν μαγνητικό αναδευτήρα τοποθετούνται από 100 ml διαλύματος 500 ppm SiO₂. Σε κάθε δοχείο προστίθεται διαφορετικός όγκος προσθέτου (stock 10,000 ppm) προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση του προσθέτου. Οι συγκεντρώσεις που ελέγχονται κυμαίνονται από 20-40-60-80 ppm και οι όγκοι του προσθέτου που προστίθενται είναι 200-400-600-800 μl αντίστοιχα. Κατόπιν ρυθμίζεται το pH στο 7.0 σε κάθε περίπτωση, τα δοχεία σκεπάζονται αεροστεγώς και αφήνονται σε ηρεμία. Κάθε δύο ώρες για τις πρώτες δώδεκα ώρες ή μετά από 24 – 48 – 72 ώρες, μετά την μείωση του pH στο 7.0 προσδιορίζεται η συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ σε κάθε διάλυμα.

3.3 Προσδιορισμός διαλυτού (δραστικού) SiO₂

Το διαλυτό SiO₂ μετρήθηκε με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο silicomolybdate. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή 2 ml φιλτραρισμένου δείγματος, με 0.45 μm φίλτρο σύριγγας, από το διάλυμα που μελετάται αραιώνονται στα 25 ml με νερό μέσα στην κυψελίδα, οπτικής διαδρομής 1 cm. 1 ml διαλύματος μολυβδαινικού και 0.5 ml 1 + 1 HCl προστίθενται στην κυψελίδα που περιέχει το προς μέτρηση δείγμα. Το μίγμα αναμιγνύεται καλά και αφήνεται στην ηρεμία για 10 min. Μετά την έλευση του χρόνου αυτού 1 ml διαλύματος οξαλικού οξέος προστίθεται, το μίγμα ανακινείται καλά και αφήνεται πάλι για 2 min. Μετά το δεύτερο χρονικό διάστημα το φασματοφωτόμετρο μηδενίζεται χρησιμοποιώντας για τυφλό νερό και μετράται η απορρόφηση του προς ανάλυση δείγματος στα 452 nm ως «ppm διαλυτού SiO₂». Οι συγκεντρώσεις που μπορούν να ανιχνευθούν είναι 0-75.0 ppm. Για να υπολογιστεί η συγκέντρωση στο αρχικά μελετούμενο διάλυμα, το αποτέλεσμα που λαμβάνεται πρέπει να πολλαπλασιαστεί με τον κατάλληλο συντελεστή αραιώσης (x13.75).

4. Αποτελέσματα – Συζήτηση

4.1.1 Δενδριμερή – PAMAM

Τα δενδριμερή PAMAM που χρησιμοποιήθηκαν διέθεταν $-COOH$ ή $-NH_2$ τελικές ομάδες, όπου διέφεραν στο πλήθος των επιφανειακών ομάδων και στο μοριακό βάρος.

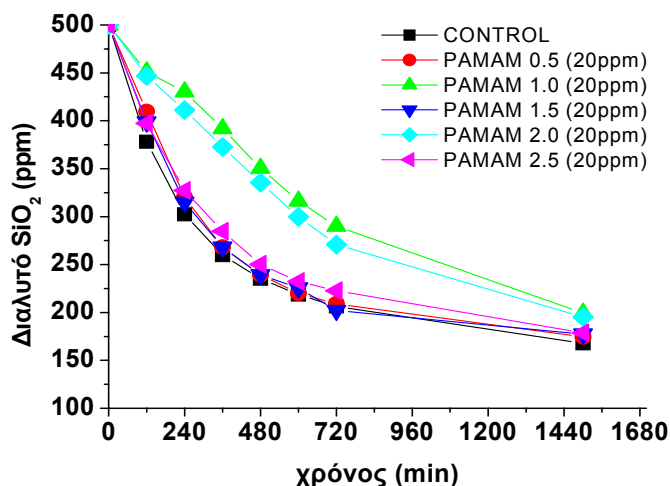
Γενιά (generation)	Τελική χημική ομάδα	Πλήθος χημικών ομάδων ανά μόριο	Μοριακό βάρος
0.5	$-COOH$	8	436,28
1	$-NH_2$	8	1.429,85
1.5	$-COOH$	16	2935
2	$-NH_2$	16	3.256
2.5	$-COOH$	32	6.267

Διάφορες συγκεντρώσεις τους μελετήθηκαν ως προς τα επίπεδα διαλυτού SiO_2 που μπορούν να διατηρήσουν στο διάλυμα σε συνθήκες πολυμερισμού.

Στον πίνακα 1 και στην εικόνα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στα 20 ppm δενδριμερούς, όπου το διαλυτό SiO_2 έχει μετρηθεί κάθε 2h στις πρώτες 12h

πίνακας1: Διαλυτό SiO_2 μετά από προσθήκη PAMAM διαφόρων γενεών σε δόση 20 ppm

χρόνος (min)	Διαλυτό SiO_2 (ppm)					
	CONTROL	PAMAM 0.5	PAMAM 1.0	PAMAM 1.5	PAMAM 2.0	PAMAM 2.5
0	500	500	500	500	500	500
120	378	410	451	399	447	397
240	303	320	430	315	411	327
360	260	268	392	268	373	285
480	235	239	351	239	336	250
600	219	220	316	226	300	232
720	206	209	290	202	271	223
1500	168	175	199	177	195	179



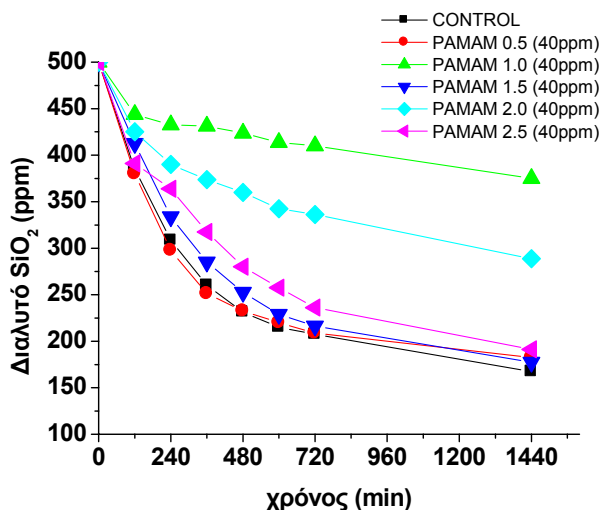
Εικόνα 1: Αύξηση διαλυτότητας SiO₂ από PAMAM διαφόρων γενεών στα 20 ppm.

Στο διάλυμα αναφοράς (control) παρατηρείται απότομη πτώση του διαλυτού SiO₂ από τα 500 ppm στα 378 ppm, 2h μετά τη ρύθμιση του pH στο 7, ενώ μετά από 24h πολυμερισμού το διαλυτό SiO₂ καταλήγει στα 168 ppm. Η προσθήκη 20 ppm δενδριμερούς για όλα τα είδη καταφέρνει να διατηρήσει το διαλυτό SiO₂ κοντά στα 400 ppm μετά τις πρώτες 2h. Αλλά για τα PAMAM 0.5 – 1.5 – 2.5 στις επόμενες ώρες παρατηρείται αρκετά μεγάλη μείωση που καταλήγει σχεδόν στο ίδιο επίπεδο διαλυτού SiO₂ με το control. Αντίθετα τα PAMAM 1.0 και 2.0 στη συγκέντρωση των 20 ppm στις πρώτες 12h εμφανίζουν παρόμοια (συγκρίσιμη) απόδοση και πολλή καλύτερη από το διάλυμα χωρίς πρόσθετο, αφού διατηρούν επιπρόσθετα 85 ppm και 65 ppm αντίστοιχα. Όμως καταλήγουν σε τελική συγκέντρωση διαλυτού SiO₂ λίγο παραπάνω από το control, το PAMAM 1.0 στα 199 ppm (31 ppm περισσότερο από το control) και το PAMAM 2.0 στα 195 ppm (27 ppm παραπάνω). Παρακάτω θα εξηγηθεί διεξοδικά το φαινόμενο της πτώσης της απόδοσης αυτών των δενδριμερών.

Η παρακολούθηση στη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού SiO₂ μετά από προσθήκη 40 ppm δενδριμερούς έδειξε ότι σε αυτή την συγκέντρωση τα PAMAM 0.5 και 1.5 δεν παρουσιάζουν σημαντική απόδοση σε σχέση με το control (πίνακας 2, εικόνα2).

πίνακας 2: Διαλυτό SiO₂ μετά από προσθήκη PAMAM διαφόρων γενεών σε δόση 40 ppm

χρόνος (min)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)					
	CONTROL	PAMAM 0.5	PAMAM 1.0	PAMAM 1.5	PAMAM 2.0	PAMAM 2.5
0	500	500	500	500	500	500
120	385	380	444	413	425	391
240	309	298	433	334	390	364
360	260	251	431	285	374	318
480	231	233	424	253	360	280
600	215	220	414	229	343	258
720	208	209	410	216	336	236
1440	168	183	375	178	289	191



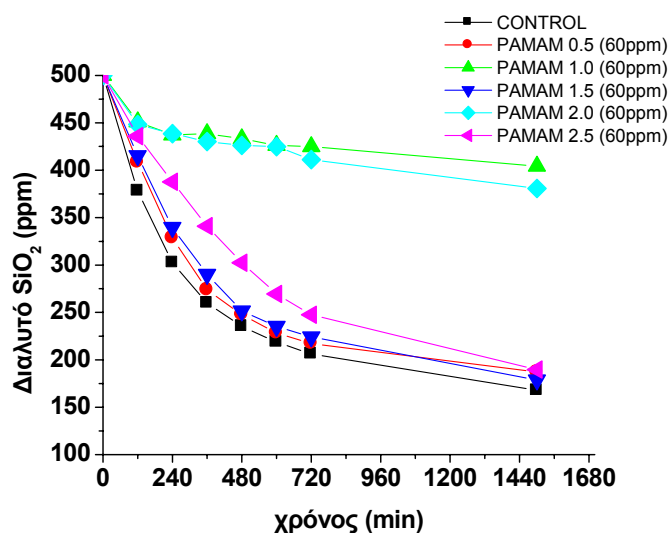
Εικόνα 2: Αύξηση
διαλυτότητας SiO₂ από
PAMAM διαφόρων γενεών
στα 40 ppm.

Το PAMAM 2.5 παρουσιάζει χαμηλή δραστηριότητα στην παρεμπόδιση σχηματισμού SiO₂, διατηρώντας διαλυτά 191 ppm, 23 ppm παραπάνω από το control. Σε αντίθεση με την περιορισμένη αποτελεσματικότητα των PAMAM με -COOH τελικές ομάδες τα PAMAM 1.0 και 2.0 παρεμποδίζουν το πολυμερισμό των πυριτικών πολύ πιο αποτελεσματικά. Πιο συγκεκριμένα το PAMAM 2.0 εμφανίζει υπεροχή συγκρινόμενο με το control ήδη από τα πρώτα στάδια αφήνοντας 425 ppm SiO₂ να παραμένουν διαλυτά. Η μείωση του διαλυτού SiO₂ είναι πιο αργή σε σχέση το control, που υποδεικνύει την αποτελεσματικότητα του PAMAM 2.0, αφήνοντας τελικά 289 ppm SiO₂ διαλυτό μετά από 24h, 121 υψηλότερα από το control. Το PAMAM 1.0 είναι ακόμα πιο αποτελεσματικός παρεμποδιστής από ότι το PAMAM 2.0. Στο χρονικό διάστημα από δύο έως δώδεκα ώρες η συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ διατηρείται σχεδόν σταθερή, η μείωση που παρατηρείται από το ένα δίωρο στο επόμενο είναι συγκρατημένη, έτσι η πτώση περιορίζεται σημαντικά, καταλήγοντας στις 24h να παραμείνουν 375 ppm, πολύ παραπάνω από το control (168 ppm) 207 ppm.

Στην περίπτωση προσθήκης 60 ppm δενδριμερούς (πίνακας 3, εικόνα3)

πίνακας 3: Διαλυτό SiO ₂ μετά από προσθήκη PAMAM διαφόρων γενεών σε δόση 60 ppm						
Διαλυτό SiO ₂ (ppm)						
χρόνος (min)	CONTROL	PAMAM 0.5	PAMAM 1.0	PAMAM 1.5	PAMAM 2.0	PAMAM 2.5
0	500	500	500	500	500	500
120	378	408	451	415	448	436
240	303	329	437	340	439	388
360	260	274	439	290	430	341
480	235	248	433	252	426	303
600	219	228	426	235	425	270
720	206	217	425	224	411	248
1500	168	187	404	179	381	190

το PAMAM 0.5 παρουσιάζει κάποια σημαντική δραστικότητα ως προς το control στις πρώτες 4h περίπου 30 ppm περισσότερο, ενώ με το πέρασμα των ωρών αυτή η μικρή διαφορά περιορίζεται, καταλήγοντας στις 25h να διατηρεί 19 ppm διαλυτού SiO₂ περισσότερο από το control. Επίσης το PAMAM 1.5 στις πρώτες 6h δίδει μέσο όρο 35 ppm παραπάνω από το control, στις επόμενες έξι ώρες η υπεροχή του μειώνεται στο μισό (17 ppm), ενώ στις 25h η διαφορά από το control μειώνεται περαιτέρω στα 11ppm. Η προσθήκη 60 ppm PAMAM 2.5 συμβάλει σε αυξημένα ποσά διαλυτού SiO₂ στις πρώτες 12h και ειδικότερα 58 – 85 – 81- 68 -51 -42 ppm παραπάνω από το διάλυμα αναφοράς. Όμως στις 25h το διαλυτό SiO₂ που υπάρχει στο διάλυμα με 60 ppm PAMAM 2.5 είναι 179 ppm, μόλις 22 ppm πάνω από το control.



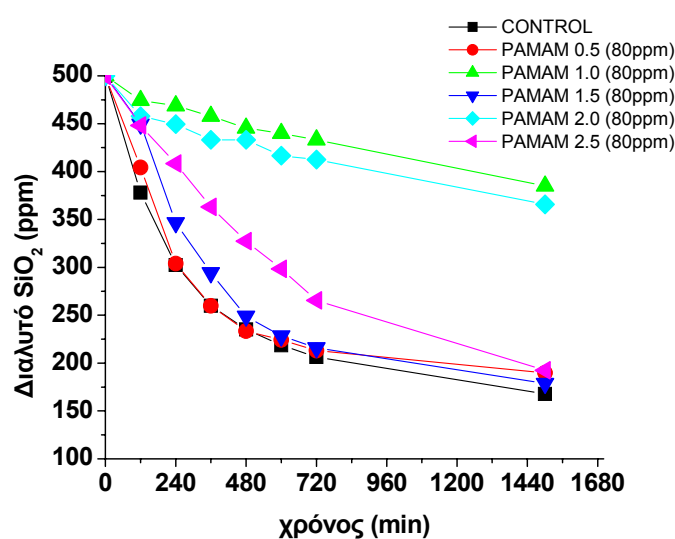
Εικόνα 3: Αύξηση διαλυτότητας SiO₂ από PAMAM διαφόρων γενεών στα 60 ppm.

Οι αποδόσεις των PAMAM 1.0 και 2.0 στα 60 ppm στις πρώτες 12h σχεδόν ταυτίζονται, στις 25h το PAMAM 1.0 διατηρεί 404 ppm ενώ το PAMAM 2.0 381 ppm SiO₂. Αυτό που πρέπει να τονιστεί είναι και το δύο μόρια διατηρούν σταθερά υψηλότερα επίπεδα διαλυτού SiO₂ από το control, σημειώνονται διαφορές που ξεπερνούν τα 200 ppm (στις 10h).

Κατά την προσθήκη 80 ppm δενδριμερών (πίνακας 4, εικόνα 4), η συμπεριφορά του PAMAM 0.5 είναι ανάλογη με τις προηγούμενες συγκεντρώσεις που ελέγχθησαν, ελάχιστη δραστικότητα στον περιορισμό του πολυμερισμού των πυριτικών.

πίνακας 4: Διαλυτό SiO_2 μετά από προσθήκη PAMAM διαφόρων γενεών σε δόση 80 ppm

χρόνος (min)	Διαλυτό SiO_2 (ppm)					
	CONTROL	PAMAM 0.5	PAMAM 1.0	PAMAM 1.5	PAMAM 2.0	PAMAM 2.5
0	500	500	500	500	500	500
120	378	404	474	450	458	448
240	303	304	469	347	450	408
360	260	260	458	294	433	363
480	235	234	446	249	433	327
600	219	224	440	228	417	298
720	206	213	433	216	413	265
1500	168	190	385	179	366	193



Εικόνα 4: Αύξηση διαλυτότητας SiO_2 από PAMAM διαφόρων γενεών στα 80 ppm.

Το PAMAM 1.5 διαφοροποιείται από το control στις πρώτες 6h, από εκεί και μετά σχεδόν ταυτίζεται. Το PAMAM 2.5 ενώ μεταξύ των 2-10h διατηρεί υψηλά επίπεδα διαλυτού SiO_2 , τα οποία βέβαια εμφανίζουν πτωτική πορεία, στις 12h έχουν υποχωρήσει αρκετά, πλησιάζοντας τις τιμές του control, ενώ καταλήγουν στα 193 ppm στις 25h. Τα PAMAM 1.0 και 2.0 δίνουν μια σχεδόν γραμμική αργή μείωση του διαλυτού SiO_2 . Στη συγκέντρωση των 80 ppm το PAMAM 1.0 διατηρεί την καλύτερη παρεμποδιστική ικανότητα που έχει από το PAMAM 2.0 και στις προηγούμενες συγκεντρώσεις. Η διαφορά στο διαλυτό SiO_2 μεταξύ των PAMAM με $-\text{NH}_2$ τελικές ομάδες από το control παραμένει τεράστια, στην περίπτωση του PAMAM 1.0 η μικρότερη διαφορά μετράται στις πρώτες 2h που είναι 96 ppm, στις 4h και 6h σχεδόν διπλασιάζεται (166 ppm και 198 ppm αντίστοιχα), ενώ στις επόμενες ώρες είναι πάνω από 210 ppm. Η διαφορά που έχει το PAMAM 2.0 από το control στις πρώτες 2h είναι 70 ppm, η οποία διπλασιάζεται στις 4h (147 ppm), διαφορά που αυξάνεται στις

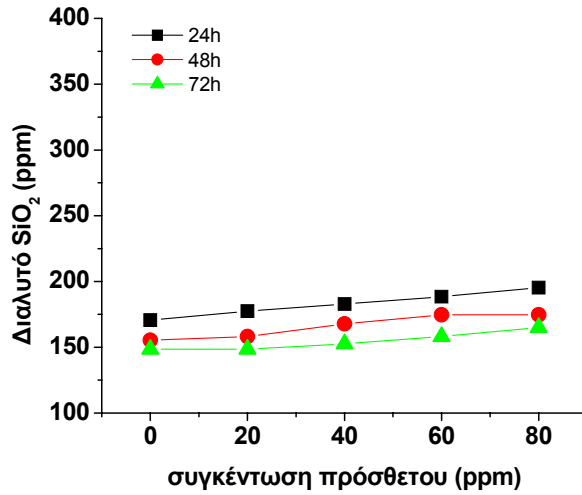
επόμενες μετρήσεις στις 6h είναι 173 ppm, στο χρονικό διάστημα 8 – 25h σταθεροποιείται στα 200 ppm.

Από τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν στις πρώτες 12h πολυμερισμού διαπιστώνεται η διαφορετική συμπεριφορά των PAMAM με $-COOH$ τερματικές ομάδες από αυτήν των δενδριμερών με $-NH_2$. Τα αποτελέσματα δείχνουν τη σαφή μεγαλύτερη παρεμποδιστική ικανότητα των PAMAM 1.0 και PAMAM 2.0 από τα καρβοξυλικά δενδριμερή. Σε συγκέντρωση 20 ppm η μεγάλη αποτελεσματικότητα των PAMAM 1 και 2 διατηρείται μόνο στις πρώτες 12h, ενώ στις 25h δεν υπάρχει σε τόσο μεγάλο βαθμό, όπως καταγράφεται στις επόμενες συγκεντρώσεις. Το PAMAM 0.5 σε καμία από τις δοκιμαζόμενες συγκεντρώσεις δεν εμφάνισε αξιοσημείωτη δράση. Το PAMAM 1.5 παρουσιάζει ίδια συμπεριφορά με το PAMAM 0.5, ελαφρά αυξάνει η αποτελεσματικότητά του μόνο στις πρώτες 6h, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση που προστίθεται. Το PAMAM 2.5 εμφανίζει την καλύτερη παρεμπόδιση από τα καρβοξυλικά δενδριμερή ήδη από τη συγκέντρωση των 20 ppm, σε μικρό βαθμό. Αύξηση στη συγκέντρωσή του δενδριμερούς που προστίθεται συνοδεύεται με αντίστοιχη αύξηση στο διαλυτό SiO_2 που υπάρχει στο διάλυμα, στις πρώτες μόνο δώδεκα ώρες.

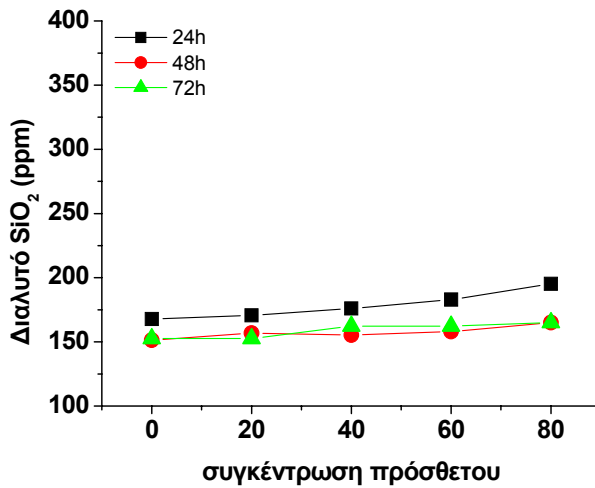
Η επίδραση της δόσης του παρεμποδιστή στο πολυμερισμό των πυριτικών μελετήθηκε και σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Οι δόσεις του παρεμποδιστή κυμαίνονταν από 20-80 ppm και το διαλυτό SiO_2 μετρήθηκε μετά από 24, 48, 72h.

πίνακας 5: Διαλυτό SiO_2 μετά από προσθήκη PAMAM 0.5-1.5-2.5 σε διάφορες δόσεις στις 24-48-72h

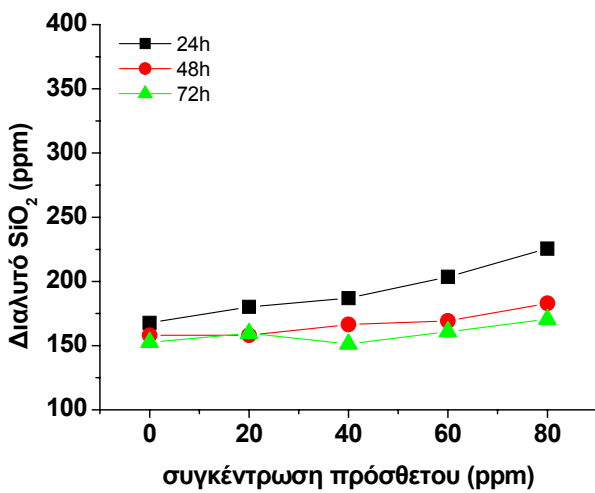
		Διαλυτό SiO_2 (ppm)			
		δόση (ppm)	24h	48h	72h
PAMAM 0.5		0	171	155	149
		20	177	158	149
		40	183	168	153
		60	188	175	158
		80	195	175	165
PAMAM 1.5		0	168	151	153
		20	171	157	153
		40	176	155	162
		60	183	158	162
		80	195	165	165
PAMAM 2.5		0	168	158	153
		20	180	158	160
		40	187	166	151
		60	204	169	161
		80	226	183	171



Εικόνα 5: Γραφική παράσταση δόσης απόκρισης για το PAMAM 0.5



Εικόνα 6: Γραφική παράσταση δόσης απόκρισης για το PAMAM 1.5



Εικόνα 7: Γραφική παράσταση δόσης απόκρισης για το PAMAM 2.5

Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται στα δοσοεξαρτούμενα πειράματα για τα PAMAM 0.5 – 1.5 – 2.5 ακολουθούν σε γενικές γραμμές την ίδια τάση. Σε δόση 20 ppm όλα τα καρβοξυλικά PAMAM είναι αναποτελεσματικά να παρεμποδίσουν το σχηματισμό SiO_2 , συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που δίδουν με εκείνα του control, το οποίο στις 24h έχει ~170 ppm, ενώ στις 48 και 72h σταθεροποιείται στα 150 ppm. Σε 24h δόση 40 ppm η παρεμποδιστική ικανότητα ελαφρώς βελτιώνεται. Παρόμοια οριακή βελτίωση καταγράφεται στη δόση των 60 ppm. Τέλος στα 80 ppm δενδριμερούς η συγκέντρωση του διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου σημειώνει μικρή άνοδο σε σχέση με αυτήν που μετράται στα 60 ppm.

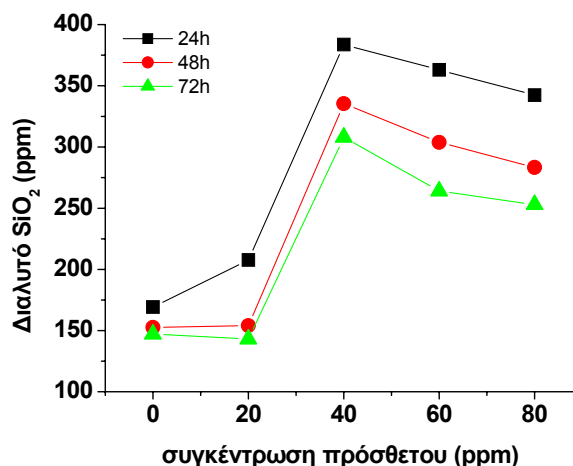
Τα δενδριμερή με τελικές $-\text{COOH}$ ομάδες σε ουδέτερο pH είναι αρνητικά φορτισμένα. Επίσης στο ίδιο pH τα πυριτικά ιόντα και τα προϊόντα πολυμερισμού (κολλοειδή μικροσωματίδια SiO_2) είναι αρνητικά φορτισμένα. Οι ανιοντικοί παρεμποδιστές παρουσιάζουν αξιόλογη δραστηριότητα στην αναστολή του πολυμερισμού πυριτικών μόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ανιοντικά πρόσθετα (μικρά μόρια ή πολυμερή) γενικά δεν είναι αποτελεσματικοί παρεμποδιστές σχηματισμού SiO_2 [67]. Με βάση αυτό είναι απίθανο η όποια παρεμποδιστική δραστηριότητα που δείχνουν τα $-\text{COOH}$ δενδριμερή να οφείλεται στις επιφανειακές $-\text{COOH}$ ομάδες. Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι αυτή οφείλεται στη σταθεροποίηση είτε μονομερών είτε ολιγομερών πυριτικών ανιόντων στο εσωτερικό του δενδριμερούς.

Σε αντίθεση με την μέτρια έως μηδαμινή απόδοση των $-\text{COOH}$ δενδριμερών, όταν χρησιμοποιούνται $-\text{NH}_2$ δενδριμερή, διαπιστώνεται ότι μπορούν να περιορίσουν τον πολυμερισμό πυριτικών σε μεγάλο ποσοστό.

πίνακας 6: Διαλυτό SiO_2 μετά από προσθήκη PAMAM 1.0 σε διάφορες δόσεις στις 24-48-72h

		Διαλυτό SiO_2 (ppm)			
		δόση (ppm)	24h	48h	72h
PAMAM 1.0		0	169	153	147
		20	208	154	143
		40	384	336	308
		60	363	304	264
		80	342	283	253

Ειδικότερα για το PAMAM 1.0 σε δόση 20 ppm παρατηρείται μερική παρεμπόδιση στο σχηματισμό SiO_2 μετά από 24h (39 ppm περισσότερο από το control), η οποία ελαχιστοποιείται μετά από 48h και 72h. Διπλασιάζοντας την συγκέντρωση του PAMAM 1.0



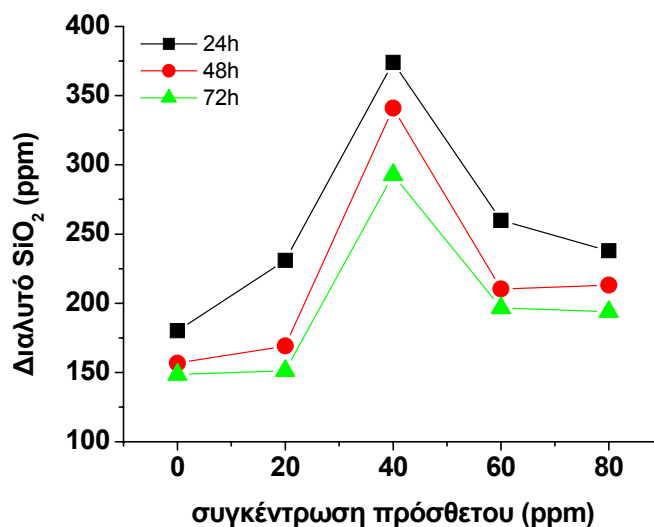
Εικόνα 8: Καμπύλη δόσης απόκρισης PAMAM 1.0

το διαλυτό SiO₂ που υπάρχει τώρα στο διάλυμα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή, άρα ο πολυμερισμός αναστέλλεται ισχυρά. Με 40 ppm PAMAM 1.0 μετά από 24 h από την έναρξη του πολυμερισμού 384 ppm SiO₂ παραμένουν διαλυτά. Με την πάροδο του χρόνου, το διαλυτό SiO₂ μειώνεται, αφού προχωρά ο πολυμερισμός, αλλά διατηρείται υψηλό (336 ppm και 308 ppm μετά από 48 και 72h αντίστοιχα) σε σχέση με το control (147 ppm μετά από 72h). Σε 60 ppm δόση παρεμποδιστή, τα επίπεδα διαλυτού SiO₂ παραμένουν υψηλά ως προς το control, αλλά λίγο χαμηλότερα από εκείνα που λαμβάνονται στα 40 ppm. Στις 48 και 72h ο ρυθμός πτώσης του διαλυτού SiO₂ είναι μεγαλύτερος (304 ppm (48h) και 264 ppm (72h)) σε σύγκριση με τον ρυθμό μείωσης που υπάρχει στα 40 ppm. Η τάση που παρατηρείται στα 60 ppm επαναλαμβάνεται στα 80 ppm, με τη διαφορά ότι οι τιμές διαλυτού είναι ακόμα χαμηλότερες από εκείνες των 60 ppm.

Η εξάρτηση της παρεμποδιστικής δράσης του PAMAM 2.0 ως προς το χρόνο και τη δόση παρουσιάζεται στον πίνακα 7 και στην εικόνα 9.

πίνακας 7: Διαλυτό SiO₂ μετά από προσθήκη PAMAM 2.0 σε διάφορες δόσεις στις 24-48-72h

PAMAM 2.0	δόση (ppm)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)		
		24h	48h	72h
	0	180	157	149
	20	231	169	151
	40	374	341	293
	60	260	210	197
	80	238	213	194



Εικόνα 9: Καμπύλη δόσης απόκρισης PAMAM 2.0

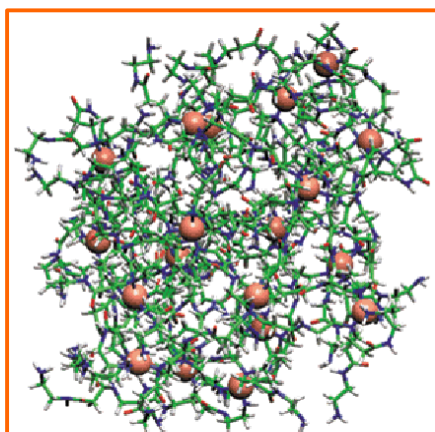
Ξανά στα 20 ppm δόση PAMAM 2.0, σημειώνεται μικρή παρεμποδιστική αποτελεσματικότητα 51 ppm παραπάνω από το control και μόνο για τις 24h, ενώ στις επόμενες ώρες 48h και 72h δεν υπάρχει καμία διαφορά από το διάλυμα χωρίς πρόσθετο. Με προσθήκη 40 ppm PAMAM 2.0 καταγράφεται ένα άλμα στην παρεμποδιστική δράση, διατηρώντας 374, 341 και 293 ppm στις 24, 48, 72h αντίστοιχα. Αυξάνοντας την δόση στα 60 ppm παρατηρείται σημαντική μείωση στην παρεμπόδιση σε σχέση με αυτήν που προσφέρουν τα 40 ppm PAMAM 2.0, μόνο 260 ppm διαλυτού SiO₂ μετρούνται στις 24 h, 114 ppm διαφορά από την αντίστοιχη μέτρηση με 40 ppm PAMAM 2.0 στο διάλυμα. Στα 80 ppm PAMAM 2.0 ανάλογη συμπεριφορά με τα 60 ppm καταγράφεται. Πρέπει να επισημανθεί ότι σε όλες τις μετρήσεις σε όλες τις συγκεντρώσεις PAMAM 2.0 τα αποτελέσματα είναι χαμηλότερα από εκείνα που λαμβάνονται στα πειράματα του PAMAM 1.0. Αυτή η παρατήρηση βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν από πειράματα περιορισμένου χρόνου (βλ. παραπάνω).

Στη γενική συμπεριφορά των PAMAM 1.0 και 2.0 παρατηρείται ένα παράδοξο γεγονός. Όταν τα επίπεδα PAMAM 1.0 ή PAMAM 2.0 που προστίθενται είναι μεγαλύτερα των 40 ppm, η παρεμπόδιση του πολυμερισμού δεν βελτιώνεται όπως παρατηρείται στα -COOH δενδριμερή, τα οποία δείχνουν αναλογικά δοσοεξαρτώμενη. Μια πιθανή εξήγηση για την ιδιαίτερη συμπεριφορά των -NH₂ δενδριμερών στηρίζεται στα δομικά χαρακτηριστικά των μορίων αυτών. Τα συγκεκριμένα PAMAM διαθέτουν -NH₂ τελικές επιφανειακές ομάδες, ένα μέρος των οποίων στο pH του πειράματος (pH ~7) είναι πρωτονιωμένες, οπότε στην επιφάνεια των δενδριμερών να υπάρχουν θετικά φορτισμένα άζωτα, άρα υπάρχουν περιοχές

με θετικό φορτίο. Τα μονομερή πυριτικά, τα πολυπυριτικά είδη (ολιγομερή) και τα κolloειδή σωματίδια που σχηματίζονται κατά τον πολυμερισμό των πυριτικών στο pH ~7 είναι αρνητικά φορισμένα (λόγω της αποπρωτονίωσης των επιφανειακών σιλανολών), με αποτέλεσμα μεταξύ των αρνητικά φορισμένων μονομερών και σωματιδίων και της θετικά φορισμένης επιφάνειας των PAMAM 1.0 – 2.0 να αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Έτσι τα πυριτικά είδη δεν είναι ελεύθερα στο διάλυμα, ώστε να συνεχίσουν τον πολυμερισμό, οπότε παρεμποδίζεται ο σχηματισμός SiO₂.

Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι τα δενδριμερή που μελετήθηκαν δεν συμβάλλουν στην παρεμπόδιση του πολυμερισμού μόνο με τις εξωτερικές ομάδες (-COOH και -NH₂) που διαθέτουν, αλλά πιθανώς κατά κάποιο ποσοστό και μέσω των κοιλοτήτων που υπάρχουν στο εσωτερικό τους. Στους κενούς χώρους που υπάρχουν στο εσωτερικό είναι δυνατή η σταθεροποίηση διαλυτού SiO₂, μην επιτρέποντας τη συμμετοχή του στον πολυμερισμό, αλλά είναι δυνατή και η παγίδευση μικρού μεγέθους κolloειδούς SiO₂ παρεμποδίζοντας την απόθεση μονομερών πυριτικών, μια υπόθεση που τροφοδοτείται από την αξιοποίηση των κενών χώρων των δενδριμερών σε διάφορες εφαρμογές.

Στην Εικόνα 12 αναπαριστάται ο τρόπος που ένα δενδριμερές σταθεροποιεί νανοσωματίδια Cu. Η Εικόνα αυτή έχει προκύψει από θεωρητικούς υπολογισμούς και έχει αναπαραχθεί από την ιστοσελίδα www.dendritech.com.



Εικόνα 12: Προσομοίωση πιθανής σταθεροποίησης SiO₂ στους εσωτερικούς χώρους δενδριμερών.

Όμως με τη πάροδο του χρόνου παρατηρείται μείωση της παρεμποδιστικής δράσης των δενδριμερών. Αυτό πιθανώς συμβαίνει γιατί ο παρεμποδιστής “καταναλώνεται” λόγω της εισχώρησης και παγίδευσης μορίων του σε σωματίδια SiO₂ που σχηματίζονται κατά τον πολυμερισμό των πυριτικών ιόντων.

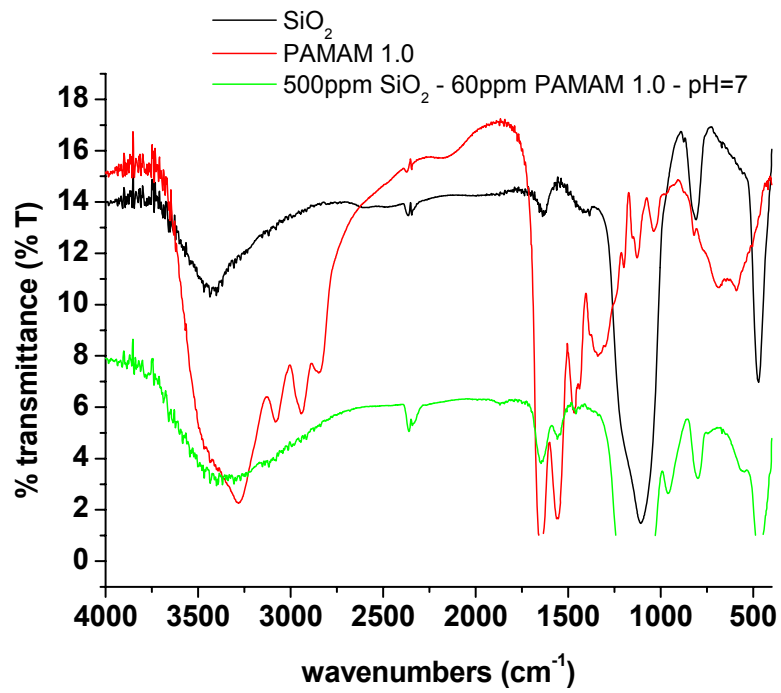
4.1.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Ιζημάτων PAMAM-SiO₂

Η οπτική κατάσταση ενός διαλύματος που δεν περιέχει παρεμποδιστή είναι ένα διαυγές διάλυμα, στην ίδια οπτική κατάσταση υπάρχουν τα διαλύματα με PAMAM 0.5 -1.5 -2.5. Αντίθετα διαλύματα που περιέχουν PAMAM 1.0 ή PAMAM 2.0 αρχίζουν να παράγουν ίζημα στις έξι πρώτες ώρες που συνεχίζεται μέχρι τις 24h πολυμερισμού καταβυθίζεται λευκό ίζημα, το οποίο απομονώθηκε και μελετήθηκε με φασματοσκοπία FT-IR (εικόνα 11 και 12) [62]. Χαρακτηρισμός των ιζημάτων με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαίωσε την παρουσία παγιδευμένου δενδριμερούς στο κολλοειδές SiO₂ από την χαρακτηριστική κορυφή της δόνησης του αμιδίου στα $\sim 1645 \text{ cm}^{-1}$, ανάμεσα στις χαρακτηριστικές κορυφές του άμορφου SiO₂ (πίνακας 8).

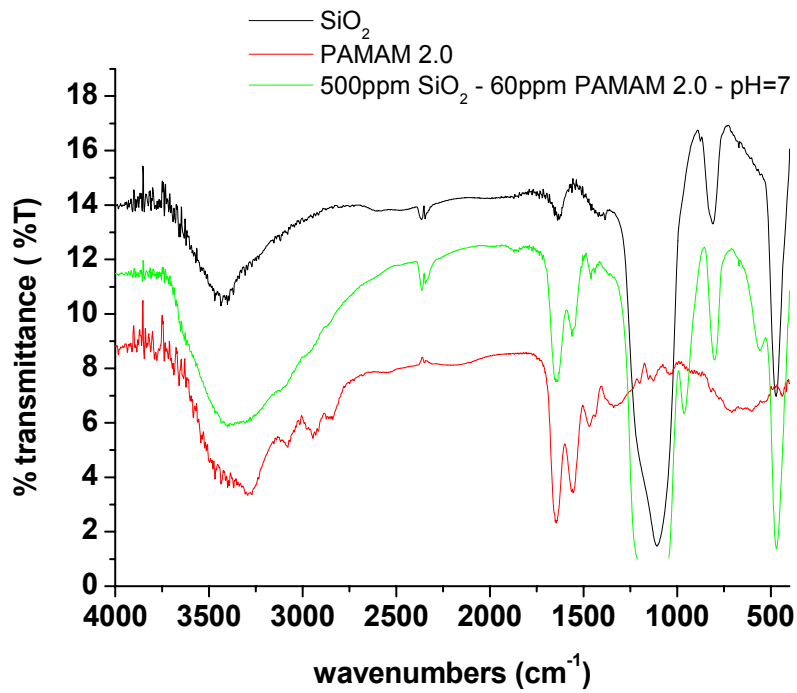
πίνακας 8: Δονήσεις IR ιζήματος PAMAM – SiO₂

κυματαριθμοί (cm ⁻¹)	δόνηση
3600-3300	water stretching bands + $\nu(\text{O-H})$ from Si-OH
3000-2800	N-H ($-\text{NH}_3^+$ from PAMAM 2)
1645	symmetric $\nu(\text{C=O})$ from amide bonds
1630	H ₂ O deformation
1434	asymmetric $\nu(\text{C=O})$ from amide bonds
1210	asymmetric stretching Si-O and Si-O-(Si)
1100	asymmetric stretching Si-O and Si-O-(Si)
956	Si-O ⁻ asymmetric
788	Si-O ⁻ symmetric
464	O-Si-O deformation

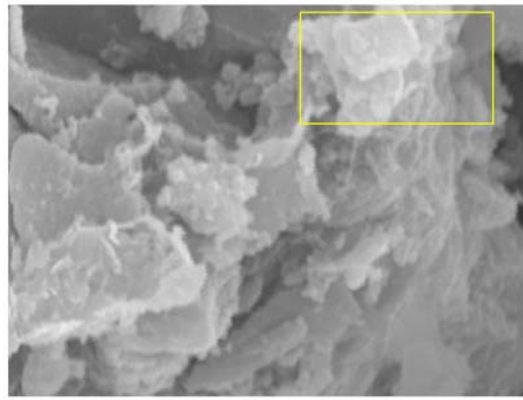
Με βάση εικόνες που αποκτήθηκαν με SEM (εικόνα 13) δεν φαίνεται κάποια κρυσταλλικότητα, τουλάχιστον στη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Η άμορφη φύση των υλικών επιβεβαιώνεται από το διάγραμμα XRD (εικόνα 14). Στοιχειακή ανάλυση των ιζημάτων έδειξε ότι αποτελούνται κύρια από SiO₂ (>90%), όπως δείχνει και το φάσμα EDS (εικόνα 15).



Εικόνα 11: Φάσμα FT IR ιζήματος SiO_2 - PAMAM 1.0 από διάλυμα που περιέχει 60 ppm παρεμποδιστή.

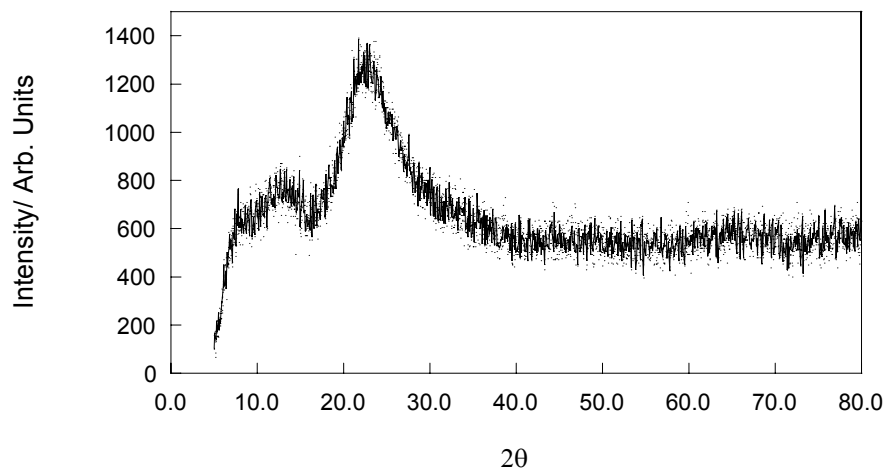


Εικόνα 12: Φάσμα FT IR ιζήματος SiO_2 - PAMAM 2.0 από διάλυμα που περιέχει 60 ppm παρεμποδιστή.

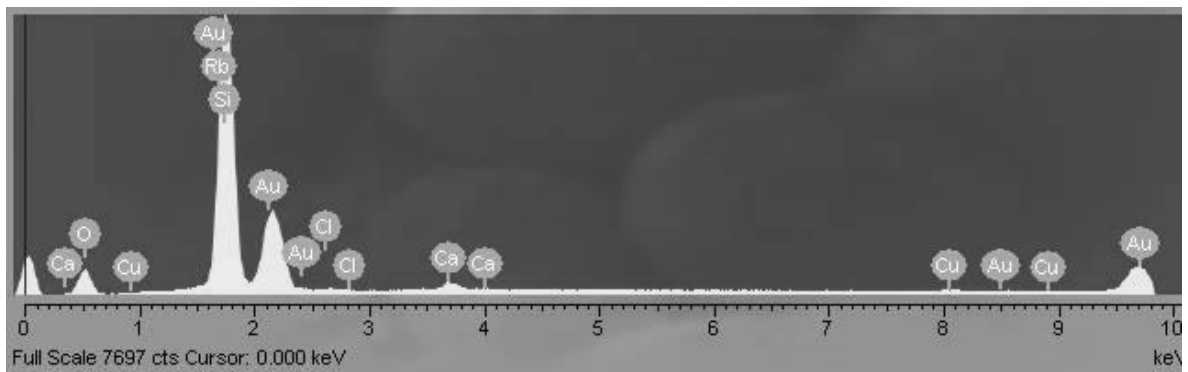


Bar = 6 μm

Εικόνα 13: Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) ιζήματος PAMAM-2-SiO₂



Εικόνα 14: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) ιζήματος PAMAM-2-SiO₂



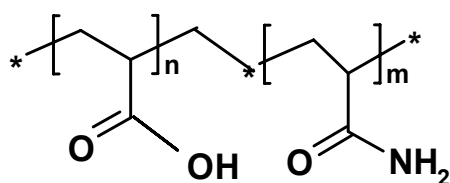
Εικόνα 15: Φάσμα EDS ιζήματος PAMAM-2-SiO₂ το οποίο έγινε στο τετραγωνισμένο τμήμα του ιζήματος της Εικόνας 13. Η παρουσία Au οφείλεται στη χρησιμοποίηση Au για τη δημιουργία φιλμ απαραίτητου για την τεχνική SEM.

4.1.3 Συνέργεια Δενδριμερών με ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες

Κατά τη μελέτη της συμπεριφοράς των δενδριμερών με άμινο τελικές ομάδες παρατηρείται σχηματισμός λευκού ιζήματος. Η εξήγηση που δίδεται είναι ότι το PAMAM 1.0 σε pH 7 όπου διεξήχθησαν τα πειράματα είναι (έστω και εν μέρει) κατιοντικό, πράγμα που ευνοεί τις αλληλεπιδράσεις PAMAM 1 και ανιοντικού SiO₂. Συχνά τέτοιες ισχυρές αλληλεπιδράσεις πολυανιόντος-πολυκατιόντος οδηγούν σε δημιουργία ιζημάτων που εμπεριέχουν παγιδευμένο τον παρεμποδιστή. Παγίδευση του δενδριμερούς στο σύνθετο ίζημα σημαίνει μικρότερα ποσά παρεμποδιστή διαθέσιμου για παρεμπόδιση και κατά συνέπεια μειωμένη παρεμποδιστική δραστηριότητα. Παρόμοια φαινόμενα παρατηρούνται στα πειράματα «Δόσης-Απόκρισης» για το δενδριμερές PAMAM 2. Η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού γίνεται με τη χρήση ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών, ακολουθώντας το σκεπτικό ότι το αρνητικό φορτίο του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη θα εξουδετερώσει μερικώς το θετικό φορτίο του PAMAM 1 ή 2 και έτσι θα μειώσει την δημιουργία ιζήματος PAMAM-SiO₂. Να σημειωθεί ότι όλοι οι ανιοντικοί πολυηλεκτρολύτες που μελετήθηκαν δείχνουν μηδενική παρεμποδιστική δράση [67].

4.1.3.1 Συνέργεια Δενδριμερών με συμπολυμερές πολυακρυλαμιδίου/ πολυακρυλικού (PAM-co-PAA)

Ο πρώτος ανιοντικός πολυηλεκτρολύτης που δοκιμάστηκε ήταν ένα συμπολυμερές πολυακρυλαμιδίου/πολυακρυλικού (PAM-co-PAA), η δομή του οποίου φαίνεται στην Εικόνα 16.

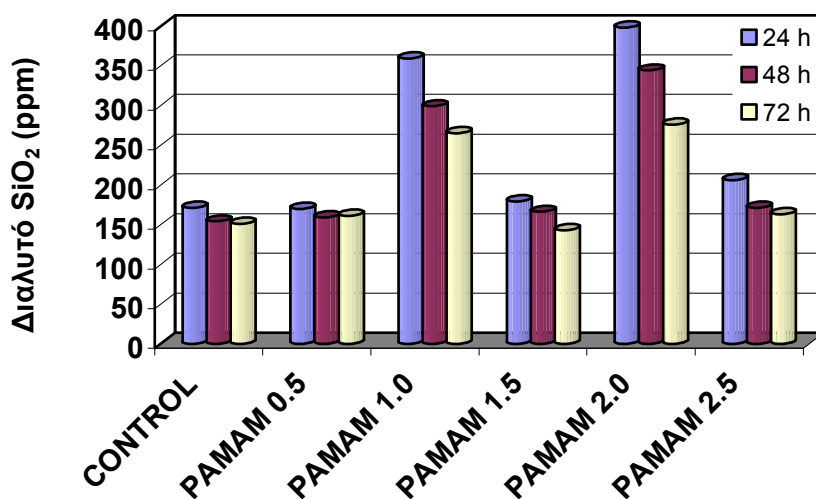


Εικόνα 16: Δομή PAM – co – AA

Μελετήθηκε πως το PAM-co-PAA επιδρά στην παρεμποδιστική δραστηριότητα των δενδριμερών όλων των γενεών σε αναλογίες 40 ppm : 40 ppm και 80 ppm : 40 ppm και το διαλυτό SiO₂ μετρήθηκε στις 24, 48, 72h. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 9 και στην Εικόνα 17.

πίνακας 9: Διαλυτό SiO_2 με συνύπαρξη 40ppm PAM-co-AA και 40ppm PAMAM διαφόρων γενεών στις 24-48-72h.

χρόνος (h)	Διαλυτό SiO_2 (ppm)					
	control	PAMAM0.5 (40ppm)	PAMAM1.0 (40ppm)	PAMAM1.5 (40ppm)	PAMAM2.0 (40ppm)	PAMAM2.5 (40ppm)
		PAMCOAA (40ppm)	PAMCOAA (40ppm)	PAMCOAA (40ppm)	PAMCOAA (40ppm)	PAMCOAA (40ppm)
24	171	170	359	179	398	206
48	154	159	299	166	344	171
72	151	161	265	143	276	163

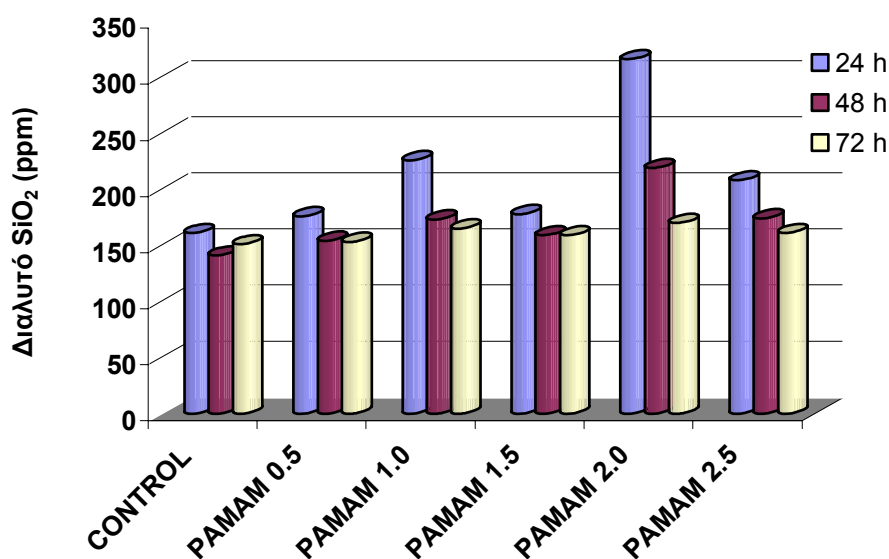
Εικόνα 17: Διαλυτό SiO_2 με συνύπαρξη 40ppm PAM-co-AA και 40ppm PAMAM διαφόρων γενεών, στις 24-48-72h.

Είναι φανερό ότι η δραστηριότητα όλων των $-\text{COOH}$ δενδριμερών (0.5 -1.5- 2.5) δεν διαχωρίζεται από το διαλυτό SiO_2 που μετράται στο διάλυμα χωρίς πρόσθετα, αποτελέσματα που λαμβάνονται και όταν τα PAMAM αυτά χρησιμοποιούνται μόνα τους. Αντίθετα διαλύματα που περιέχουν είτε PAMAM 1.0 ή 2.0 παρουσιάζουν αξιοσημείωτα υψηλά επίπεδα διαλυτού SiO_2 . Η προσθήκη 40 ppm PAMAM 1.0 μαζί με 40 ppm PAM-co-AA διατηρεί 359 ppm διαλυτού SiO_2 μετά από 24h. Το διαλυτό SiO_2 μειώνεται στα 299 ppm και 265 ppm μετά από 48 και 72h, αντίστοιχα. Στην περίπτωση που προστίθενται 40 ppm PAMAM 2.0 μαζί με 40 ppm PAM-co-AA το διαλυτό SiO_2 που μετράται στις 24, 48, 72h είναι 398 ppm, 344 ppm, 276 ppm, αντίστοιχα. Η συνύπαρξη PAMAM 2.0 με PAM-co-AA δίνει υψηλότερο διαλυτό SiO_2 από ότι το PAMAM 1.0 με PAM-co-AA.

Διπλασιάζοντας την συγκέντρωση του PAM-co-AA που προστίθεται στο διάλυμα διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση των δενδριμερών στα 40 ppm, το διαλυτό SiO_2 που μετράται είναι χαμηλότερο (πίνακας 10, εικόνα 18)

πίνακας 10: Διαλυτό SiO_2 με συνύπαρξη 80ppm PAM-co-AA και 40ppm PAMAM διαφόρων γενεών, στις 24-48-72h.

χρόνος (h)	Διαλυτό SiO_2 (ppm)					
	control	PAMAM0.5 (40ppm)	PAMAM1.0 (40ppm)	PAMAM1.5 (40ppm)	PAMAM2.0 (40ppm)	PAMAM2.5 (40ppm)
		PAMCOAA (80ppm)	PAMCOAA (80ppm)	PAMCOAA (80ppm)	PAMCOAA (80ppm)	PAMCOAA (80ppm)
24	161	176	226	178	316	208
48	141	154	173	159	219	174
72	151	153	165	159	170	161



Εικόνα18: Διαλυτό SiO_2 με συνύπαρξη 80ppm PAM-co-AA και 40ppm PAMAM διαφόρων γενεών, στις 24-48-72h.

Το διαλυτό SiO_2 που υπάρχει στο διάλυμα στα PAMAM 0.5 – 1.5 – 2.5 είναι στα ίδια επίπεδα που μετρούνται όταν το συμπολυμερές και το δενδριμερές προστίθενται σε ίσες συγκεντρώσεις. Όσον αφορά τα PAMAM 1.0 και 2.0 η διπλάσια συγκέντρωση του συμπολυμερούς οδηγεί σε μείωση του διαλυτού SiO_2 σε σύγκριση με αυτό που μετράται σε ίση αναλογία PAMAM / πολυμερούς.

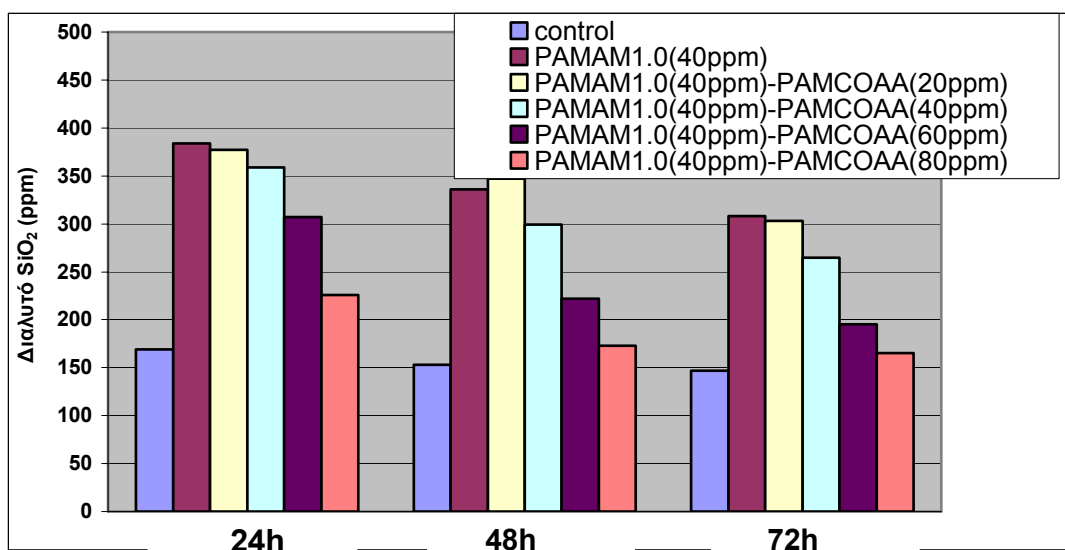
Αναλυτικότερα μελετάται το αποτέλεσμα που επιφέρει το PAM-co-AA σε διάφορες δόσεις μαζί με 40 ppm PAMAM 1.0 και 2.0. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 11 και αποδίδονται γραφικά στις εικόνες 19 και 20.

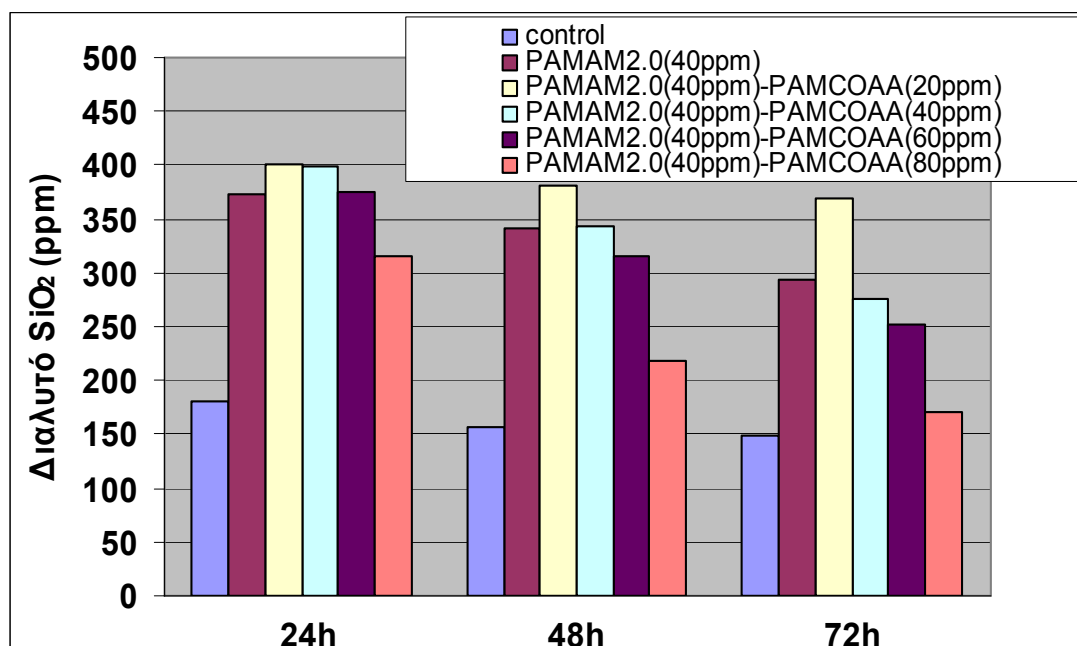
πίνακας 11: Διαλυτό SiO₂ με συνύπαρξη PAM-co-AA και 40ppm PAMAM 1.0 στις 24-48-72h.

χρόνος (h)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)					
	CONTROL	PAMAM 1 (40ppm)	PAMAM 1 (40ppm) PAMCOAA (20ppm)	PAMAM 1 (40ppm) PAMCOAA (40ppm)	PAMAM 1 (40ppm) PAMCOAA (60ppm)	PAMAM 1 (40ppm) PAMCOAA (80ppm)
24	169	384	377	359	307	226
48	153	336	348	299	222	173
72	147	308	303	265	195	165

πίνακας 12: Διαλυτό SiO₂ με συνύπαρξη PAM-co-AA και 40ppm PAMAM 1.0 στις 24-48-72h

χρόνος (h)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)					
	CONTROL	PAMAM 2 (40ppm)	PAMAM 2 (40ppm) PAMCOAA (20ppm)	PAMAM 2 (40ppm) PAMCOAA (40ppm)	PAMAM 2 (40ppm) PAMCOAA (60ppm)	PAMAM 2 (40ppm) PAMCOAA (80ppm)
24	169	374	400	398	375	316
48	153	341	381	344	316	219
72	147	293	369	276	252	170

Εικόνα 19: Διαλυτό SiO₂ με συνύπαρξη PAM-co-AA και PAMAM 1.0



Εικόνα 20: Διαλυτό SiO₂ με συνύπαρξη PAM-co-AA και PAMAM 2.0

Μελετώντας τα αποτελέσματα και συγκρίνοντας τις αποδόσεις των PAMAM 1.0 και PAMAM 2.0 σε δόση 40 ppm διαπιστώνεται το πρώτο είναι ελαφρά καλύτερος παρεμποδιστής από το δεύτερο. Συνδυάζοντας όμως τα PAMAM με το συμπολυμερές PAM-co-AA σε διάφορες δόσεις παρατηρείται αντιστροφή στην αποδοτικότητα, δηλαδή το PAMAM 2.0 έχει καλύτερη παρεμποδιστική δράση από το PAMAM 1.0 στους συνδυασμούς δενδριμερές : συμπολυμερές 40 ppm : 20 ppm, 40 ppm : 40 ppm, 40 ppm : 60 ppm.

Αναλυτικότερα ο συνδυασμός 20 ppm PAM-co-AA με 40 ppm PAMAM 1.0 μειώνεται σε πολύ μικρό βαθμό από 384 ppm διαλυτό SiO₂ σε 377 ppm (στις 24h). Αυξάνοντας την συγκέντρωση του PAM-co-AA αρχίζει να μειώνεται το διαλυτό SiO₂ που μετράται σε σχέση με αυτό που μετράται όταν στο διάλυμα έχει προστεθεί μόνο PAMAM 1.0, στην αναλογία 40:40ppm μειώνεται κατά 25 ppm, στην 40:60 ppm κατά 77ppm, στην 40:80 ppm κατά 158ppm. Στις επόμενες ώρες μειώνεται περαιτέρω το διαλυτό SiO₂ που μετράται. Το μεγαλύτερο ποσό μετράται στην περίπτωση 20 ppm PAM-co-AA με 40 ppm PAMAM (348ppm στις 48h και 303ppm στις 72h), που είναι στο ίδιο επίπεδο με το PAMAM 1.0 μόνο του, και το χαμηλότερο στην 80 ppm PAM-co-AA με 40 ppm PAMAM (173 ppm (48h) και 165 ppm (72h)), πολύ κοντά στις τιμές του control.

Η προσθήκη PAM-co-AA μαζί με PAMAM 2.0 βελτιώνει ελαφρά τα ποσά διαλυτού SiO₂ που διατηρούνται στο διάλυμα σε όλες τις αναλογίες εκτός από την 80 ppm PAM-co-AA με 40 ppm PAMAM 2.0. Στις 24h τα 20ppm, τα 40ppm και τα 60 ppm PAM-co-AA συμβάλουν στην διατήρηση 400 ppm, 398 ppm, 375 ppm διαλυτού SiO₂, αντίστοιχα, ενώ τα

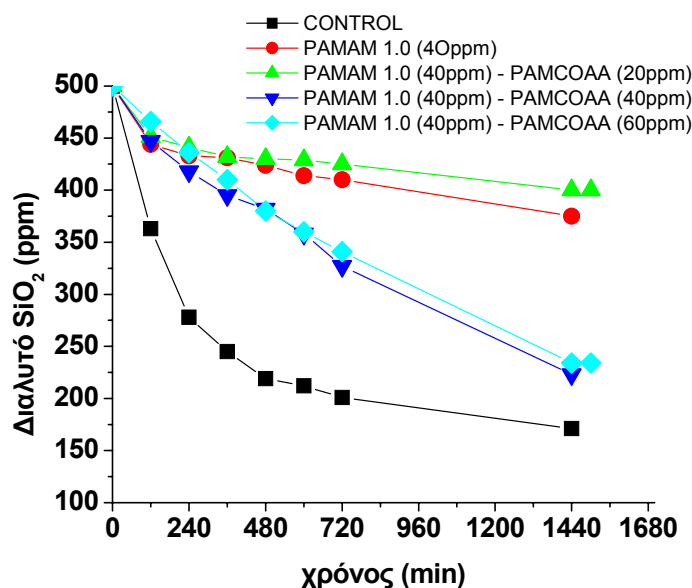
80 ppm PAM-co-AA μειώνουν το διαλυτό SiO₂ στα 316ppm, 58ppm λιγότερο από όταν προστίθεται μόνο PAMAM 2.0. Στις 48h το διάλυμα με τα 20 ppm PAMCOAA συνεχίζει να διατηρεί παραπάνω διαλυτό SiO₂ (40 ppm), ενώ στο διάλυμα με τα 40 ppm PAM-co-AA μόλις 3 ppm περισσότερο. Στις άλλες δύο συγκεντρώσεις το διαλυτό SiO₂ είναι λιγότερο, 316 ppm και 219 ppm. Στις 72h μόνο το διάλυμα με τα 20 ppm PAMCOAA διατηρεί περισσότερο διαλυτό SiO₂ σε σύγκριση με διάλυμα που περιέχει μόνο το 40 ppm PAMAM 2.0. Το διάλυμα με 80 ppm PAM-co-AA με 40 ppm PAMAM δίδει τα χαμηλότερα επίπεδα πλησίον στις τιμές του διαλύματος χωρίς παρεμποδιστή και πολυμερές.

Η συνεργιστική αλληλεπίδραση του PAM-co-AA με τα PAMAM 1.0 και 2.0 στις αναλογίες 20 ppm PAM-co-AA με 40 ppm PAMAM, 40 ppm PAM-co-AA με 40 ppm PAMAM και 60 ppm PAM-co-AA με 40 ppm PAMAM, μελετήθηκε και στις πρώτες 12h πολυμερισμού των πυριτικών. Η αναλογία 80 ppm PAM-co-AA με 40 ppm PAMAM δεν ελέγχθηκε επειδή τα αποτελέσματα που έδωσε με μακροπρόθεσμη κλίμακα δεν ήταν θετικά.

Τα αποτελέσματα του PAMAM 1.0 με τις παραπάνω συγκεντρώσεις PAM-co-AA παρουσιάζονται στον πίνακα 13 και στο διάγραμμα της εικόνας 21.

πίνακας 13: Διαλυτό SiO₂ με συνύπαρξη PAM-co-AA και 40ppm PAMAM 1.0 στις πρώτες 12h.

χρόνος (min)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)				
	CONTROL	PAMAM1.0 40ppm	PAMAM1.0 & PAMCOAA (40ppm:20ppm)	PAMAM1.0 & PAMCOAA (40ppm:40ppm)	PAMAM1.0 & PAMCOAA (40ppm:60ppm)
0	500	500	500	500	500
120	363	444	451	447	466
240	278	433	441	418	436
360	245	431	432	395	410
480	219	424	430	382	380
600	212	414	429	358	360
720	201	410	425	327	341
1440	171	375	400	223	234
1500			400		234



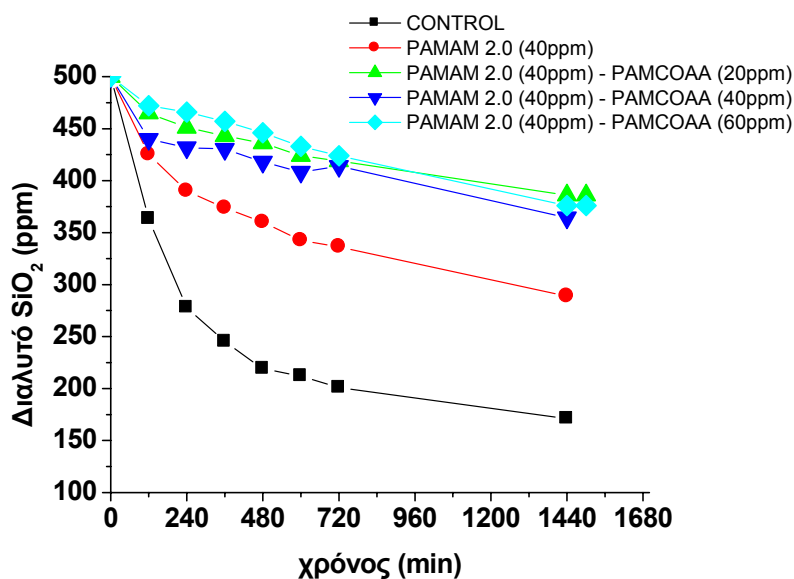
Εικόνα 21: Σταθεροποίηση κολλοειδούς SiO₂ με τα δενδρομερές PAMAM 1.0 και PAM-co-AA

Παρατηρώντας το διάγραμμα συμπεραίνεται ότι σε γενικές γραμμές συμβαδίζουν στις τέσσερις πρώτες ώρες του πολυμερισμού, στις 6h υπάρχει ένας μικρός διαχωρισμός, ο οποίος στις 12h να γίνεται σαφής. Με τα PAMAM (40ppm) – PAM-co-AA (40ppm) και PAMAM (40ppm) – PAM-co-AA (60ppm) σχεδόν να ταυτίζονται σε όλη τη χρονική περίοδο, με τιμές χαμηλότερες από αυτές που περιέχεται μόνο PAMAM 1.0. Τα άλλα δύο δίδουν παραπλήσιες τιμές διαλυτού SiO₂, όπου μόνο στις 25h υπάρχει μια σχετική διαφορά της τάξης των 25ppm, με το διάλυμα PAMAM (40ppm) – PAM-co-AA (20ppm) να υπερέχει.

Στην περίπτωση του PAMAM 2.0 μαζί με διάφορες συγκεντρώσεις PAM-co-AA (πίνακας 14 και εικόνα 22)

πίνακας 14: Διαλυτό SiO₂ με συνύπαρξη PAM-co-AA και 40ppm PAMAM 2.0 στις 12h.

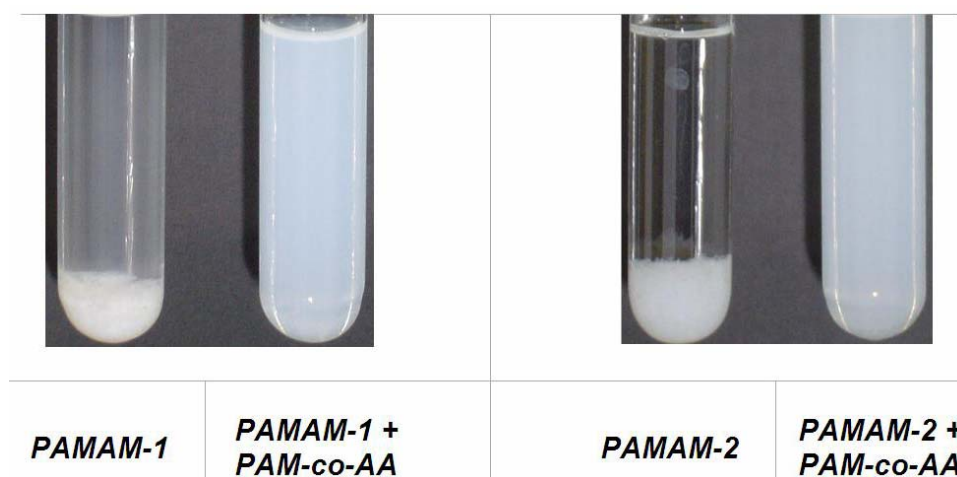
χρόνος (min)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)				
	CONTROL	PAMAM2.0 (40ppm)	PAMAM2.0 & PAMCOAA (40:20ppm)	PAMAM2.0 & PAMCOAA (40:40ppm)	PAMAM2.0 & PAMCOAA (40:60ppm)
0	500	500	500	500	500
120	363	425	465	440	472
240	278	390	451	432	466
360	245	374	443	430	457
480	219	360	436	418	446
600	212	343	424	408	433
720	201	336	419	414	424
1440	171	289	386	364	377
1500			386		377



Εικόνα 22: Σταθεροποίηση κολλοειδούς SiO_2 με τα δενδριμερές PAMAM 2.0 και PAM-co-AA

διαφαίνεται η θετική επίδραση που έχει η προσθήκη 20 – 60 ppm PAM-co-AA μαζί με 40ppm PAMAM 2.0, ήδη από το πρώτο δίωρο που διατηρείται και μετά από 24-25h από τη στιγμή έναρξης του πολυμερισμού. Μεταξύ των τριών διαλυμάτων συνέργειας το PAMAM 2.0 (40ppm) – PAM-co-AA (60ppm) έχει τα μεγαλύτερα ποσά διαλυτού SiO_2 με το PAMAM 2.0 (40ppm) – PAM-co-AA (20ppm) να βρίσκεται πολύ κοντά.

Η οπτική κατάσταση (εικόνα 23) των διαλυμάτων που περιέχουν δενδριμερές και PAM-co-AA είναι ελαφρό θόλωμα το οποίο δεν καταλήγει σε ίζημα αλλά παραμένει σε κατάσταση διασποράς για πολλούς μήνες. Έτσι η προσθήκη PAM-co-AA συντελεί στην αποτροπή σχηματισμού ιζήματος που παρατηρείται όταν χρησιμοποιείται μόνο δενδριμερές.



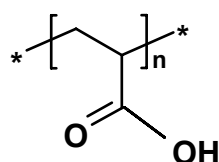
Εικόνα 23: Επίδραση του πολυμερούς PAM-co-AA στο σχηματιζόμενο ίζημα SiO_2 σε διαλύματα που περιέχουν PAMAM 1 και 2.

Το PAM-co-AA είναι ένας ανιονικός πολυηλεκτρολύτης, λόγω ιονισμού των καρβοξυλικών ομάδων που έχει, ο οποίος εύκολα μπορεί να αλληλεπιδράσει στο διάλυμα με τα κατιοντικά PAMAM 1.0 – 2.0. Έτσι οι αποπρωτονιομένες ομάδες -COO^- είναι σε θέση να εξουδετερώσουν το θετικό φορτίο που φέρουν στην επιφάνεια τους τα δενδριμερή και το δημιουργούν οι πρωτονιομένες τελικές αμινομάδες τους (-NH_3^+). Η μερική εξουδετέρωση του θετικού φορτίου των δενδριμερών αποτρέπει τον σχηματισμό ιζημάτων SiO_2 – PAMAM, καθώς η αλληλεπίδραση του πολυηλεκτρολύτη με το δενδριμερές καταργεί τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ δενδριμερούς και SiO_2 . Αυξάνοντας την συγκέντρωση του PAM-co-AA, αυξάνεται το αρνητικό φορτίο που υπάρχει στο διάλυμα, οπότε αυτό αρχίζει να υπερέχει του θετικού φορτίου που δίδει στο διάλυμα η σταθερή συγκέντρωση του δενδριμερούς. Έτσι σε υψηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς οι επιφανειακές -NH_2 ομάδες του δενδριμερούς «αδρανοποιούνται» δια μέσου ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων της μορφής $\text{-NH}_3^+ \cdots \text{-OOC}^-$. Η «αδρανοποίηση» αυτή του δενδριμερούς επιφέρει μείωση της παρεμποδιστικής αποτελεσματικότητας του.

4.1.3.2 Συνέργεια Δενδριμερών PAMAM 1.0 και 2.0 με πολυμερή ακρυλικού οξέος

Έπειδη το συμπολυμερές πολυακρυλαμιδίου / πολυακρυλικού (PAM-co-PAA) σε συνύπαρξη με τα PAMAM 1.0 και 2.0 παρεμπόδιζε το σχηματισμό ιζήματος και στην περίπτωση του PAMAM 2.0 βελτίωσε τα επίπεδα διαλυτού SiO_2 , στη συνέχεια μελετήθηκε η συνεργιστική δράση του πολυμερούς πολυακρυλικού (PAA, εικόνα 24) το οποίο είναι τμήμα του συμπολυμερούς, στις πρώτες 12h πολυμερισμού.

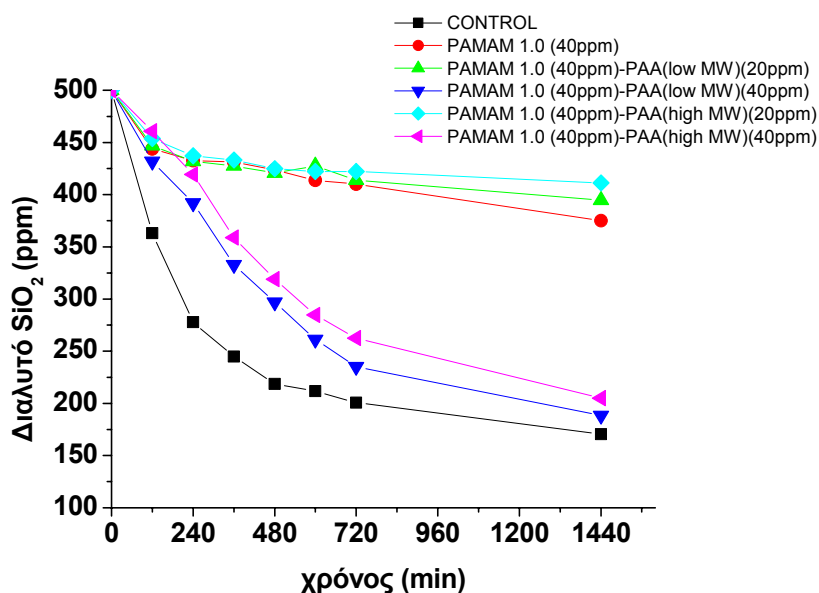
Εικόνα 24: Δομή PAA



Επιπλέον μελετήθηκαν δύο τύποι πολυμερών PAA ένα μικρού μοριακού (low MW) $\sim 2,000$ και ένα μεγάλου μοριακού βάρους (high MW) $\sim 450,000$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 15 και στην εικόνα 25.

πίνακας 15: Διαλυτό SiO_2 συνύπαρξη πολυμερών PAA και PAMAM 1.0

χρόνος (min)	Διαλυτό SiO_2 (ppm)						
	CONTROL	PAMAM 1.0 (40ppm)	PAMAM1.0 PAA(low MW) (40ppm:20ppm)	PAMAM1.0 PAA(low MW) (40ppm:40ppm)	PAMAM1.0 PAA(high MW) (40ppm:20ppm)	PAMAM1.0 PAA(high MW) (40ppm:40ppm)	
0	500	500	500	500	500	500	
120	363	444	447	432	454	461	
240	278	433	432	392	437	419	
360	245	431	428	333	433	359	
480	219	424	421	297	425	319	
600	212	414	428	261	422	285	
720	201	410	414	235	422	263	
1440	171	375	395	188	411	205	

Εικόνα 25: Σταθεροποίηση κολλοειδούς SiO_2 με δενδριμερές PAMAM 1.0 και PAA υψηλού και χαμηλού μοριακού βάρους

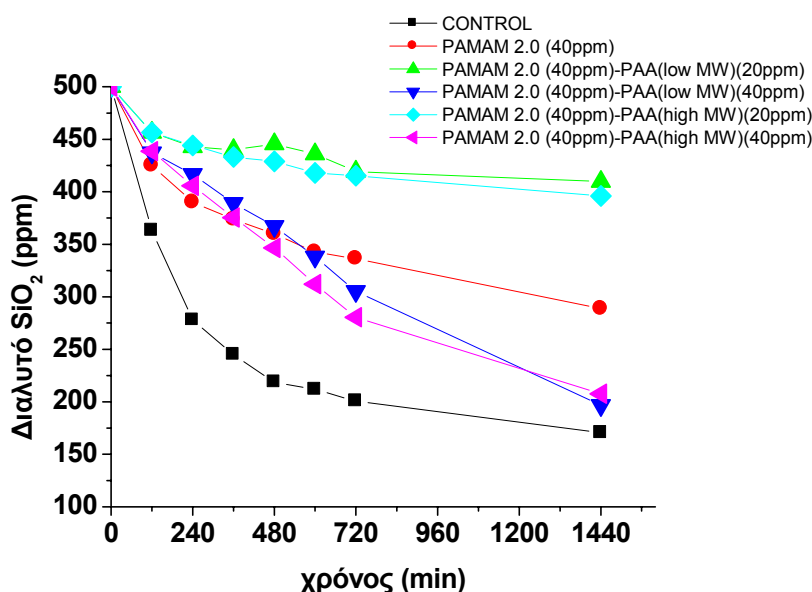
Τα αποτελέσματα δείχνουν δύο τάσεις, η δόση 40ppm PAA τόσο του χαμηλού όσο και του μεγαλύτερου μοριακού βάρους έχει αρνητική επίδραση στο διαλυτό SiO_2 που παραμένει στο διάλυμα σε σχέση με αυτό που διατηρείται αν στο διάλυμα πολυμερισμού έχει προστεθεί μόνο PAMAM 1.0, με το PAA μεγάλου μοριακού βάρους να έχει μια σχετικά καλύτερη απόδοση από PAA μικρού μοριακού βάρους. Αντίθετα η προσθήκη 20ppm PAA και των δύο τύπων μαζί με 40ppm PAMAM 1.0 δεν διαφοροποιεί τα επίπεδα διαλυτού SiO_2 από εκείνα που μετρούνται όταν έχει προστεθεί μόνο δενδριμερές στις πρώτες 12h.

Διαφοροποίηση καταγράφεται στις 24h με το συνδυασμό PAMAM 1.0 (40 ppm) – PAA (high MW)(20ppm) να δίνει 411ppm διαλυτό SiO₂, να ακολουθεί ο συνδυασμός PAMAM 1.0(40 ppm) – PAA(low MW)(20ppm) με 395ppm, ενώ το PAMAM1.0 (40ppm) μόνο του 375ppm.

Ανάλογη είναι η κατάσταση (πίνακας 16, εικόνα 26) που λαμβάνεται στα πειράματα που αφορούν το PAMAM 2.0. Όταν το πολυακρυλικό πολυμερές προστίθεται σε ίση συγκέντρωση με το δένδριμερές οι τιμές διαλυτού SiO₂ που μετρώνται στην αρχή είναι ελάχιστα μεγαλύτερες από εκείνες που δίδει το PAMAM 2.0 μόνο του στις πρώτες 6h, που στις επόμενες ώρες οι συγκεκριμένοι συνδυασμοί δίδουν χαμηλότερο διαλυτό SiO₂. Αντίθετα τα διαλύματα που περιέχουν πολυακρυλικό πολυμερές στη μισή συγκέντρωση από ότι το PAMAM 2.0 δίδουν υψηλότερο διαλυτό SiO₂ σε όλο το χρονικό διάστημα που μελετάται ο πολυμερισμός και το διαλυτό SiO₂ που μετράται είναι πρακτικά σταθερό.

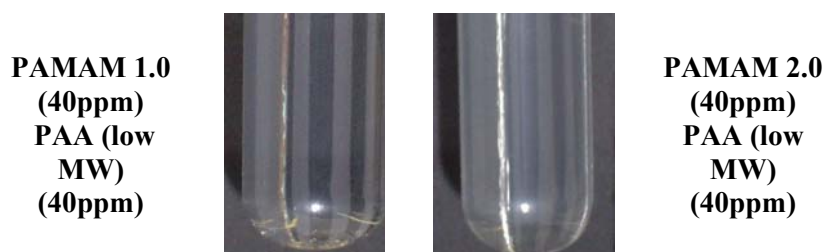
πίνακας 16: Διαλυτό SiO₂ συνύπαρξη πολυμερών PAA και PAMAM 2.0

χρόνος (min)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)					
	CONTROL	PAMAM 2.0 (40ppm)	PAMAM2.0 PAA(low MW) (40ppm:20ppm)	PAMAM2.0 PAA(low MW) (40ppm:40ppm)	PAMAM2.0 PAA(high MW) (40ppm:20ppm)	PAMAM2.0 PAA(high MW) (40ppm:40ppm)
0	500	500	500	500	500	500
120	363	425	457	437	457	439
240	278	390	443	417	444	406
360	245	374	440	389	433	375
480	219	360	446	367	429	347
600	212	343	436	338	418	312
720	201	336	419	305	415	281
1440	171	289	410	197	396	208



Εικόνα 26: Σταθεροποίηση κολλοειδούς SiO₂ με δενδριμερές PAMAM 2.0 και PAA υψηλού και χαμηλού μοριακού βάρους

Η προσθήκη PAA συμβάλει στην αποτροπή δημιουργίας ιζήματος PAMAM-SiO₂, ειδικότερα το PAA και των δύο τύπων σε δόση 20ppm παράγει θόλωμα, ενώ στην περίπτωση της δόσης 40ppm παραμένουν σχεδόν διαυγή (εικόνα 27).



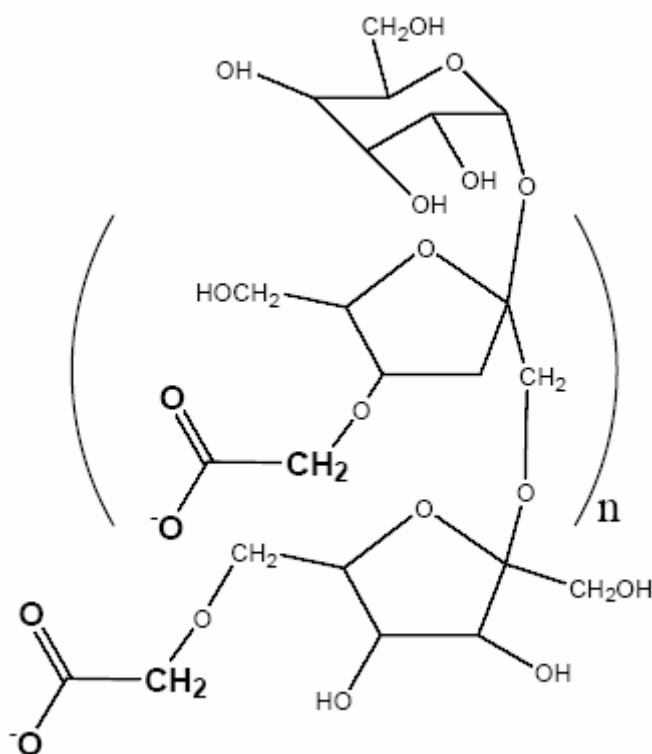
Εικόνα 27: Επίδραση των πολυμερών PAA στο σχηματιζόμενο ίζημα SiO₂ σε διαλύματα που περιέχουν PAMAM 1 και 2.

Η επίδραση που έχει ο ανιοντικός πολυηλεκτρολύτης PAA στον πολυμερισμό των πυριτικών σχετίζεται με την αλληλεπίδραση του με τα κατιοντικά -NH₂ δενδριμερή. Η συμπεριφορά του πολυακρυλικού σχετίζεται με τις ιονισμένες ομάδες -COO⁻ που διαθέτει, οι οποίες εξουδετερώνουν μερικώς το θετικό φορτίο των PAMAM, δηλαδή δρα όπως το συμπολυμερές PAM-co-AA που μελετήθηκε παραπάνω. Στην αναλογία PAA/PAMAM = 40ppm:40ppm μειώνεται το διαλυτό SiO₂, πιθανόν γιατί το αρνητικό φορτίο να υπερισχύει του θετικού με αποτέλεσμα να εξουδετερώνεται το θετικό και η περίσσεια του πολυμερούς

να προκαλεί την αδρανοποίηση του δενδριμερούς, περιορίζοντας την παρεμποδιστική δράση του.

4.1.3.3 Συνέργεια Δενδριμερών PAMAM 1.0 και 2.0 με το βιοπολυμερές καρβοξυμεθυλινουλίνης (καρβοξυλιωμένη ινουλίνη, CMI)

Το πολυμερές καρβοξυμεθυλινουλίνης (carboxymethylinulin CMI, εικόνα 28) έχει εστιάσει το ενδιαφέρον της έρευνας σχετικής με την χημική επεξεργασία ψυκτικού βιομηχανικού νερού διότι εμφανίζεται ως ρεαλιστικό υποκατάστατο των πολυακρυλικών πολυμερών. Αυτό συμβαίνει διότι είναι φιλικό προς το περιβάλλον και μη τοξικό. Το πολυμερές CMI παράγεται από την αντίδραση καρβοξυλίωσης του βιοπολυμερούς ινουλίνη με επιλεγμένα αντιδραστήρια. Η ινουλίνη αποτελείται από ένα σκελετό μορίων d-φρουκτόζης που είναι συνδεδεμένα με β2,1 γλυκοζιτικούς δεσμούς και το αναγωγικό άκρο του βιοπολυμερούς ινουλίνης είναι καλυμμένο με d-γλυκόζη

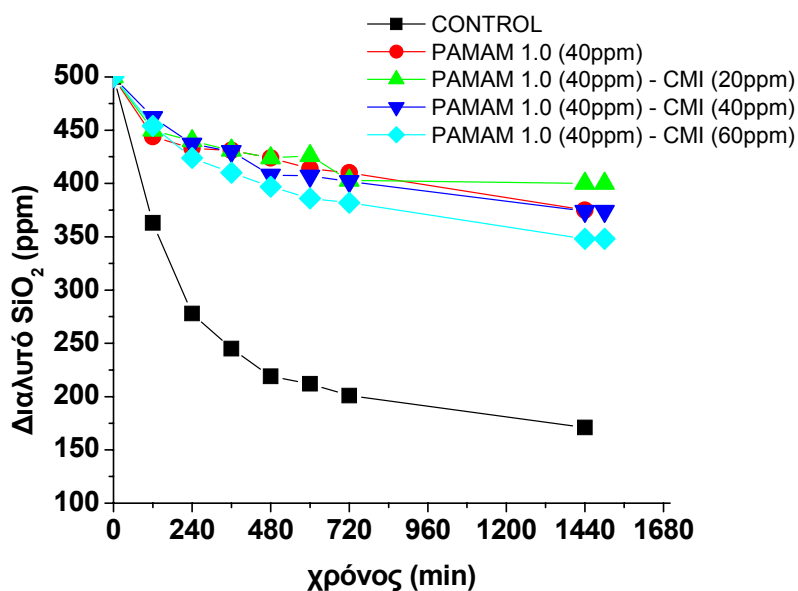


Εικόνα 28: Δομή CMI

Τα πειράματα της αλληλεπίδρασης του PAMAM 1.0 με το CMI (πίνακας 17, εικόνα 29) επιβεβαιώνουν ότι προσθήκη πολυμερούς σε δόση μεγαλύτερη της δόσης δενδριμερούς που προστίθεται επιφέρει μείωση της στην παρεμποδιστική δράση του PAMAM, κάτι που παρατηρήθηκε και με τα πολυμερή PAM-co-AA και PAA.

πίνακας 17: Διαλυτό SiO_2 συνύπαρξη CMI και PAMAM 1.

χρόνος (min)	Διαλυτό SiO_2 (ppm)				
	CONTROL	PAMAM1.0 (40ppm)	PAMAM1.0 & CMI (40:20ppm)	PAMAM1.0 & CMI (40:40ppm)	PAMAM1.0 & CMI (40:60ppm)
0	500	500	500	500	500
120	363	444	450	462	454
240	278	433	440	437	424
360	245	431	430	430	410
480	219	424	424	408	397
600	212	414	426	407	386
720	201	410	403	402	382
1440	171	375			
1500			400	374	348



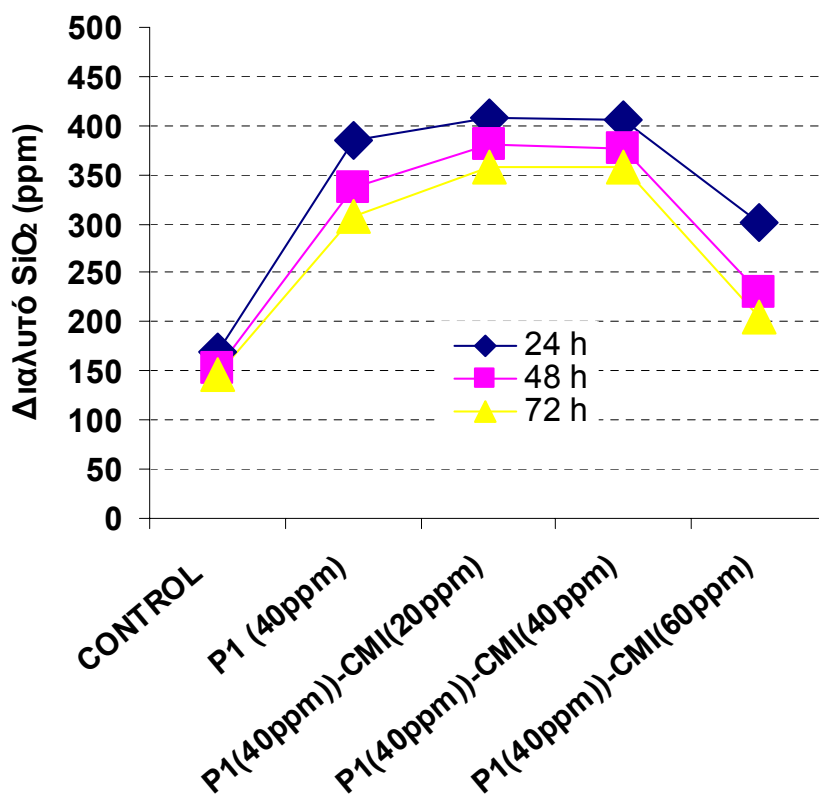
Εικόνα 29: Επίδραση CMI σε δόσεις 20-40-60ppm στην απόδοση PAMAM 1.0 (40ppm) στις πρώτες 12 h πολυμερισμού

Στο χρονικό διάστημα των πρώτων 12h το διάλυμα που περιέχει PAMAM 1.0 (40ppm) – CMI (60 ppm) διατηρεί το λιγότερα διαλυτό SiO_2 . Στους συνδυασμούς PAMAM 1.0 (40 ppm) – CMI (40 ppm) και PAMAM (40 ppm) – CMI (20 ppm), οι τιμές διαλυτού SiO_2 που μετρούνται, σχεδόν ταυτίζονται με αυτές του δίδει μόνο του το PAMAM 1.0 (40 ppm).

Η εξάρτηση της απόδοσης του PAMAM 1.0 σε δόση 40 ppm από την ποσότητα που προστίθεται σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, πιστοποιεί την παρατήρηση ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση CMI (60 ppm) χειροτερεύει την παρεμποδιστική δράση του παρατηρείται στο PAMAM 1.0 όταν δεν έχει προστεθεί άλλη ουσία (πίνακας 18, εικόνα 30).

πίνακας 18: Διαλυτό SiO₂ με συνύπαρξη CMI και PAMAM 1.0 στις 24-48-72h

χρόνος (h)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)				
	CONTROL	PAMAM 1 (40ppm)	PAMAM 1 (40ppm) CMI (20ppm)	PAMAM 1 (40ppm) CMI (40ppm)	PAMAM 1 (40ppm) CMI (60ppm)
24	169	384	408	406	301
48	153	336	381	377	231
72	147	308	358	358	205



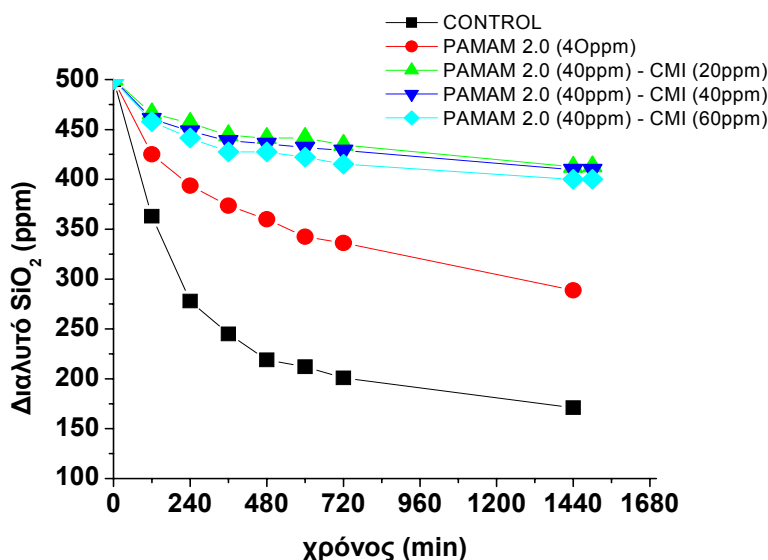
Εικόνα 30: Επίδραση CMI σε δόσεις 20-40-60ppm στην απόδοση PAMAM 2.0 (40ppm) στις 24-48-72h

Όταν στο διάλυμα υπάρχουν 40 ppm PAMAM 1.0 μαζί με 20 ppm CMI, 408 ppm διαλυτού SiO₂ μετρούνται στις 24h. Στα επόμενα δύο εικοσιτετράωρα το διαλυτό SiO₂ μειώνεται στα 381ppm στις 48h και στα 308ppm 72h. Η μείωση του διαλυτού παρατηρείται γενικά είτε στο διάλυμα υπάρχει παρεμποδιστής είτε όχι, όπως δείχνουν οι τιμές που αφορούν το διάλυμα control. Αύξηση του CMI στα 40 ppm δεν φαίνεται να επηρεάζει την συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂. Όμως τα 60ppm CMI μειώνουν το διαλυτό SiO₂ περίπου 100ppm στις 24h σε σχέση με αυτό που διατηρείται στο διάλυμα όταν έχουν προστεθεί 20 ppm CMI.

Στην περίπτωση της συνέργειας του PAMAM 2.0 (40ppm) μαζί με το CMI, διαπιστώνεται ότι όλες οι συγκεντρώσεις του CMI επιδρούν θετικά στα ποσά διαλυτού SiO₂ που παραμένουν στο διάλυμα τόσο στις πρώτες 12h πολυμερισμού όσο και στις 24h, 48h, 72h (πίνακας 19 και εικόνα 31)

πίνακας 19: Διαλυτό SiO₂ συνύπαρξη CMI και PAMAM 2 στις πρώτες 12h

χρόνος (min)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)				
	CONTROL	PAMAM2.0 (40ppm)	PAMAM2.0 & CMI (40:20ppm)	PAMAM2.0 & CMI (40:40ppm)	PAMAM2.0 & CMI (40:60ppm)
0	500	500	500	500	500
120	363	425	466	461	458
240	278	394	457	448	441
360	245	374	444	439	428
480	219	360	441	436	428
600	212	343	441	432	422
720	201	336	435	429	415
1440	171	289	413	410	400
1500			413	410	400



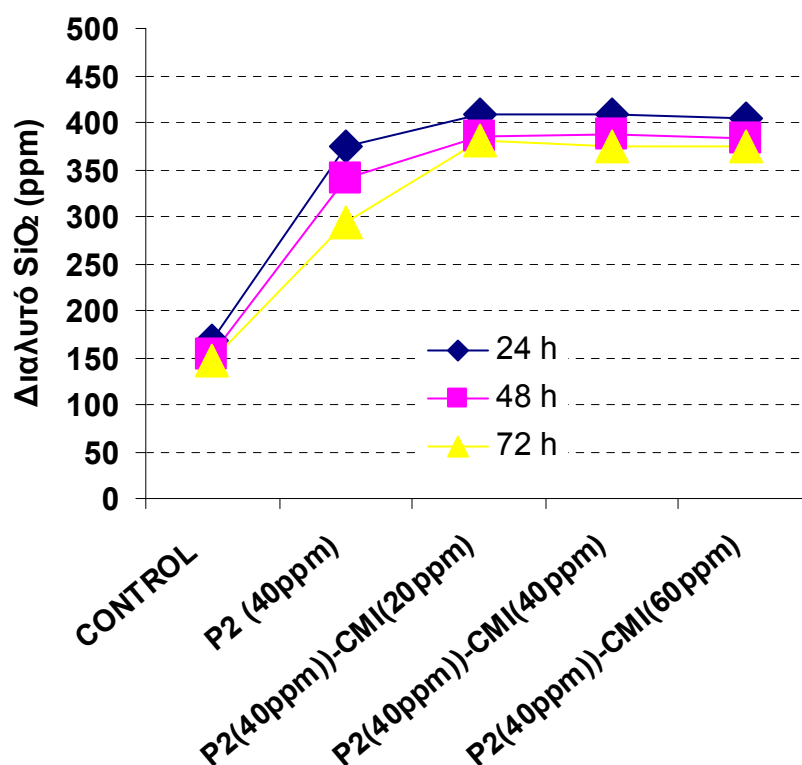
Εικόνα 31: Επίδραση CMI σε δόσεις 20-40-60ppm στην απόδοση PAMAM 2.0 (40ppm) στις πρώτες 12 h πολυμερισμού

Ήδη από τις πρώτες δύο ώρες μετά την έναρξη του πολυμερισμού υπάρχει η διαφορά στο διαλυτό SiO₂ μεταξύ των διαλυμάτων που περιέχουν PAMAM 2.0 και CMI με εκείνο που περιέχει μόνο PAMAM 2.0. Από τα διαλύματα που περιέχουν δενδριμερές και πολυμερές, σε εκείνο που έχουν προστεθεί 20ppm CMI δίδει ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές διαλυτού SiO₂, ακολουθεί το διάλυμα με τα 40ppm CMI και τελευταίο το διάλυμα με τα 60ppm CMI.

Όσον αφορά μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα πολυμερισμού (πίνακας 20, εικόνα 32) παρόμοια τάση με αυτή των 12h καταγράφεται.

πίνακας 20: Διαλυτό SiO_2 συνύπαρξη CMI και PAMAM 2.0 στις 24-48-72h

χρόνος (h)	Διαλυτό SiO_2 (ppm)				
	CONTROL	PAMAM 2 (40ppm)	PAMAM 2 (40ppm) CMI (20ppm)	PAMAM 2 (40ppm) CMI (40ppm)	PAMAM 2 (40ppm) CMI (60ppm)
24	169	374	408	408	404
48	153	341	385	388	384
72	147	293	380	375	375



Εικόνα 32: Επίδραση CMI σε δόσεις 20-40-60ppm στην απόδοση PAMAM 2.0 (40ppm) στις 24-48-72h

Όταν 40 ppm PAMAM 2.0 χρησιμοποιούνται μαζί με 20 ppm CMI, 408 ppm διαλυτό SiO_2 μετρούνται μετά από 24h, 385 ppm μετά από 48h και 380 ppm στις 72h. Πρέπει να υπογραμμιστεί ότι τα επίπεδα διαλυτού SiO_2 είναι υψηλότερα στα διαλύματα που περιέχουν PAMAM-2 και CMI από ότι εκείνα που περιέχουν PAMAM-1 και CMI. Αυξάνοντας τη δόση CMI στα 40 ppm τα αποτελέσματα δεν μεταβάλλονται από εκείνα του ελήφθησαν με 20 ppm CMI. Περαιτέρω αύξηση του CMI στα 60 ppm δεν παρατηρείται η πτώση που

υπάρχει στην αντίστοιχη δόση στην περίπτωση του PAMAM 1.0, αλλά διατηρείται εξίσου σταθερά με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις CMI.

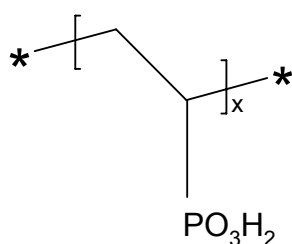
Η επίδραση του CMI εξηγείται με βάση τα δομικά χαρακτηριστικά του. Το CMI είναι ανιοντικό μόριο όπως και οι υπόλοιποι πολυηλεκτρολύτες που μελετήθηκαν. Οι $-COOH$ ομάδες που διαθέτει στο διάλυμα μπορούν πολύ εύκολα να αλληλεπιδράσουν με τα κατιοντικά PAMAM 1.0 ή 2.0. Έτσι οι ιονισμένες ομάδες $-COO^-$ περιορίζουν το θετικό φορτίο των δενδριμερών που έχουν στην επιφάνεια τους λόγω των $-NH_3^+$, προστατεύοντας τα δενδριμερή να λειτουργήσουν ως σημεία συγκέντρωσης κolloειδούς SiO_2 , επιφέροντας στη συνέχεια την συγκαταβύθιση παρεμποδιστή και SiO_2 . Η περίσσεια ανιοντικού πρόσθετου συνεπάγεται παρουσία περίσσειας αρνητικού φορτίου. Έτσι εξουδετερώνεται όλο το θετικό φορτίο των δενδριμερών, αποτρέποντας ολοκληρωτικά την διατήρηση σωματιδίων SiO_2 στα δενδριμερή, καταλήγοντας σε μείωση της δραστηριότητας που προσφέρουν τα PAMAM 1.0 και 2.0.

Η λειτουργικότητα του CMI μπορεί να σχετίζεται και με τα υδροξύλια που διαθέτει, τα οποία πιθανόν να μπορούν με τα πυριτικά να συμπυκνωθούν παράγοντας περισσότερο διαλυτά προϊόντα και αποτρέποντας τα πυριτικά να αντιδράσουν μεταξύ τους και να παράγουν άμορφο SiO_2 . Αυτό βέβαια μπορεί να ελεγχθεί μόνο αν χρησιμοποιηθεί μη καρβοξυλιωμένη ινουλίνη. Τέτοια πειράματα δεν έγιναν. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις CMI που το αρνητικό φορτίο είναι μεγάλο η προσέγγιση των αρνητικά φορτισμένων πυριτικών ειδών δυσχεραίνεται, οπότε το CMI μέσω των υδροξυλίων είναι μάλλον απίθανο να λειτουργήσει.

Το οπτικό αποτέλεσμα που παρατηρείται με την προσθήκη CMI μαζί με τα PAMAM είναι η μη καταβύθιση ιζήματος, αλλά η ύπαρξη λευκού αιωρήματος που καθιζάνει μετά από μέρες με τη μορφή σκόνης.

4.1.3.4 Συνέργεια Δενδριμερών PAMAM 1.0 και 2.0 με το πολυμερές πολυβινυλοφωσφονικό οξύ

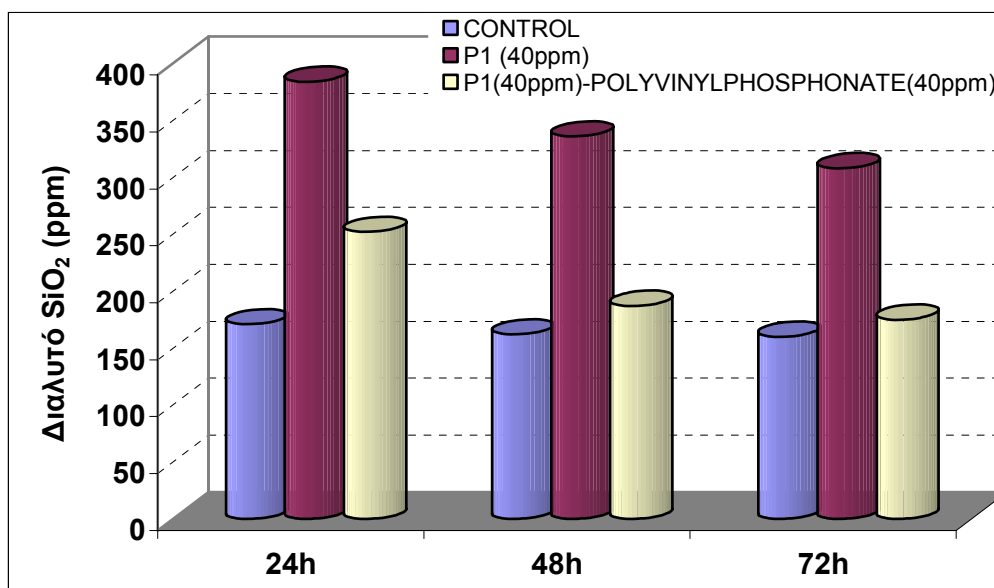
Το πολυμερές πολυβινυλοφωσφονικό οξύ μελετήθηκε σαν δομικό ανάλογο του πολυακρυλικού οξέος. Η διαφορά του είναι προφανής: στη θέση της καρβοξυλικής ομάδας έχει την φωσφονική ομάδα (βλ. παρακάτω Σχήμα). Η προσθήκη 40 ppm πολυβινυλοφωσφονικού οξέος μαζί με 40 ppm PAMAM 1.0 προκαλεί αρνητικό αποτέλεσμα στην παρεμποδιστική δραστηριότητα του δενδριμερούς, όπως όλοι οι πολυηλεκτρολύτες που δοκιμάστηκαν στις ίδιες συγκεντρώσεις (Πίνακας 21, Εικόνα 33).



Αναλυτικότερα στις 24 h η ύπαρξη του πολυβινυλοφωσφονικού οξέος μειώνει το διαλυτό SiO₂ κατά 34% (132 ppm), στις 48 h κατά 44% (149 ppm), στις κατά 43% 72 h (133 ppm), από τις τιμές που λαμβάνονται όταν υπάρχει στο διάλυμα μόνο 40 ppm PAMAM 1.0.

πίνακας 21: Διαλυτό SiO₂ με συνύπαρξη PAMAM 1.0 και πολυβινυλοφωσφονικού οξέος

χρόνος (h)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)		
	CONTROL	PAMAM 1 (40ppm)	PAMAM 1 (40ppm) POLYVINYL PHOSPHONATE (40ppm)
24	171	384	252
48	162	336	187
72	160	308	175

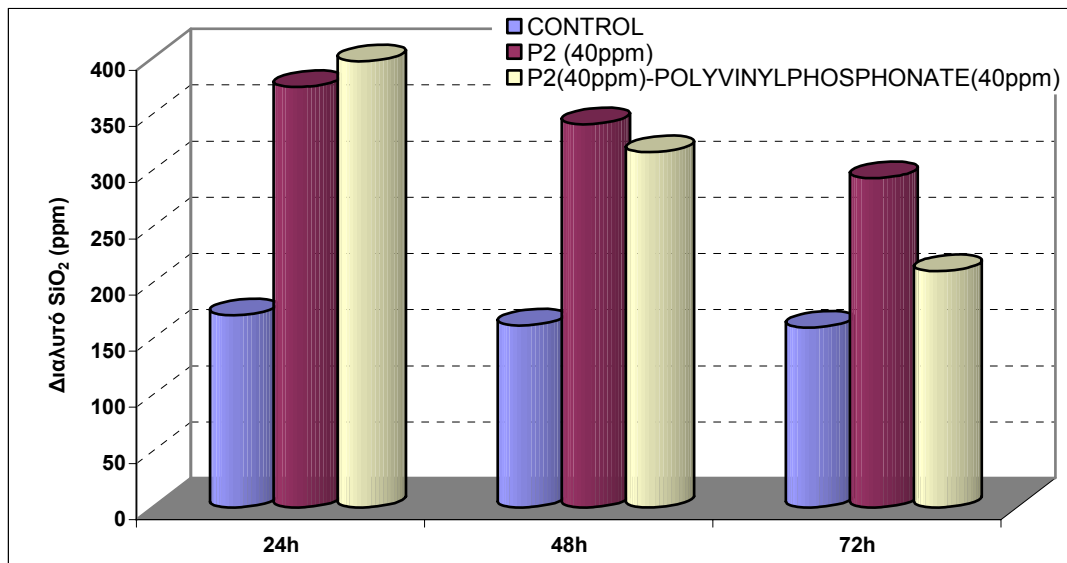


Εικόνα 33: Διάγραμμα συνεργιστικής δράσης 40ppm πολυβινυλοφωσφονικού - 40ppm PAMAM 1.0

Το πολυβινυλοφωσφονικό οξύ όταν συνυπάρχει με το PAMAM 2.0 βελτιώνει σε μικρό βαθμό τα επίπεδα διαλυτού SiO₂ στις 24 h κατά 6% (23 ppm), αλλά στις επόμενες ώρες μειώνει το διαλυτό SiO₂ κατά 7% (25 ppm) στις 48 h και κατά 28% (83 ppm) στις 72 h (Πίνακας 22, Εικόνα 34).

πίνακας 22: Διαλυτό SiO₂ με συνύπαρξη PAMAM 2.0 και πολυβινυλοφωσφονικού οξέος

χρόνος (h)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)		
	CONTROL	PAMAM 2 (40ppm)	PAMAM 2 (40ppm) POLYVINYL PHOSPHONATE (40ppm)
24	171	374	397
48	162	341	316
72	160	293	210

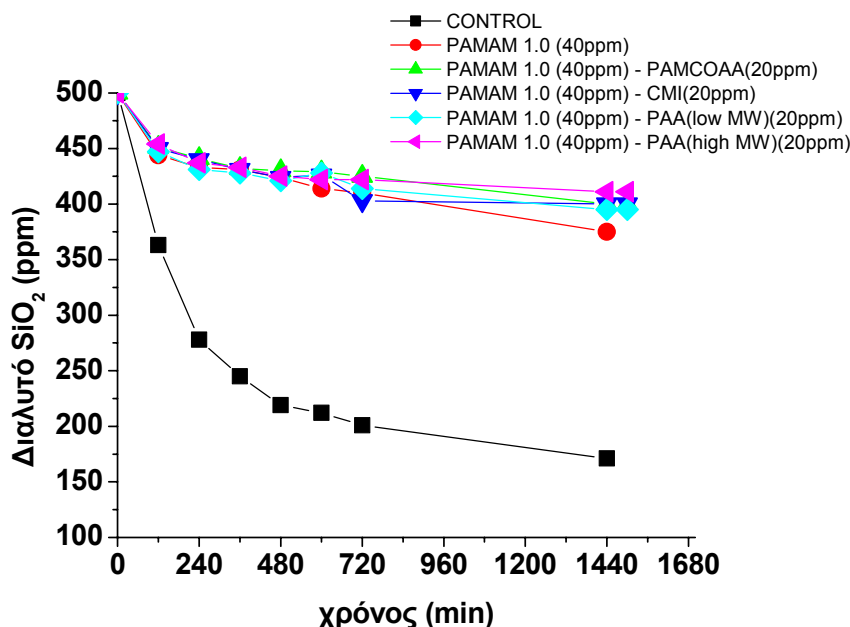


Εικόνα 34: Διάγραμμα συνεργιστικής δράσης 40 ppm πολυβινυλοφωσφορικού – 40 ppm PAMAM 2.0

Το πολυβινυλοφωσφορικό οξύ παρά την αρνητική συμβολή στο PAMAM 1.0 και την μερική βελτίωση που δίδει στο PAMAM 2.0 στις 24 h, αποτρέπει το σχηματισμό ιζήματος, όπου παρατηρείται λευκό θόλωμα και μικρή ποσότητα λευκής σκόνης.

4.1.3.5 Συγκριτική παρουσίαση επίδρασης πολυηλεκτρολυτών στην απόδοση PAMAM 1.0 στις πρώτες 12 h πολυμερισμού.

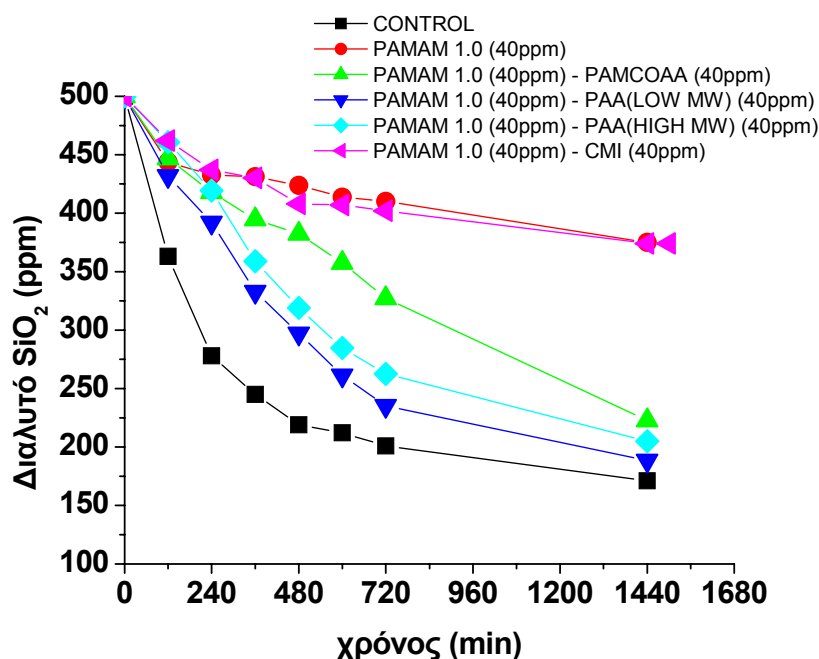
Στις Εικόνες 35 με 37 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης διαφόρων ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών στην παρεμποδιστική ικανότητα του δενδριμερούς PAMAM-1 (40 ppm). Τα πολυμερή PAM-co-AA, CMI, PAA (low MW) PAA και (high MW) σε δόση 20 ppm φαίνεται να επηρεάζουν με τον ίδιο τρόπο το PAMAM-1 (Εικόνα 35). Χαρακτηριστικό είναι ότι η παρεμποδιστική ικανότητα μειγμάτων PAMAM-1 (40 ppm) και πολυμερών (20 ppm) ταυτίζεται ουσιαστικά με αυτή του PAMAM-1 όταν χρησιμοποιείται μόνο του. Δραματική όμως είναι η οπτική εικόνα των διαλυμάτων μετά το πέρας των μετρήσεων, τα οποία είναι είτε απολύτως διαυγή, είτε παρουσιάζουν ένα ελαφρό θόλωμα που παραμένει σε διασπορά επί μακρόν. Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι η αποτελεσματικότητα του PAMAM-1 δεν είναι ευαίσθητη στη δομή ή το μοριακό βάρος του πολυμερούς, τουλάχιστο στις 12 πρώτες ώρες.



Εικόνα 35: Επίδραση διαφόρων ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών (στα 20 ppm) στην παρεμποδιστική ικανότητα του δενδριμερούς PAMAM-1.

Αύξηση της δόσης του πολυηλεκτρολύτη από τα 20 στα 40 ppm επιφέρει δραματικές αλλαγές στην παρεμποδιστική ικανότητα του δενδριμερούς PAMAM-1 (Εικόνα 36). Το διαλυτό SiO_2 μειώνεται σε διαλύματα που περιέχουν PAA (low ή high MW), αλλά οι τιμές παραμένουν υψηλότερες από το control. Παρουσία PAM-co-AA οι τιμές του διαλυτού SiO_2

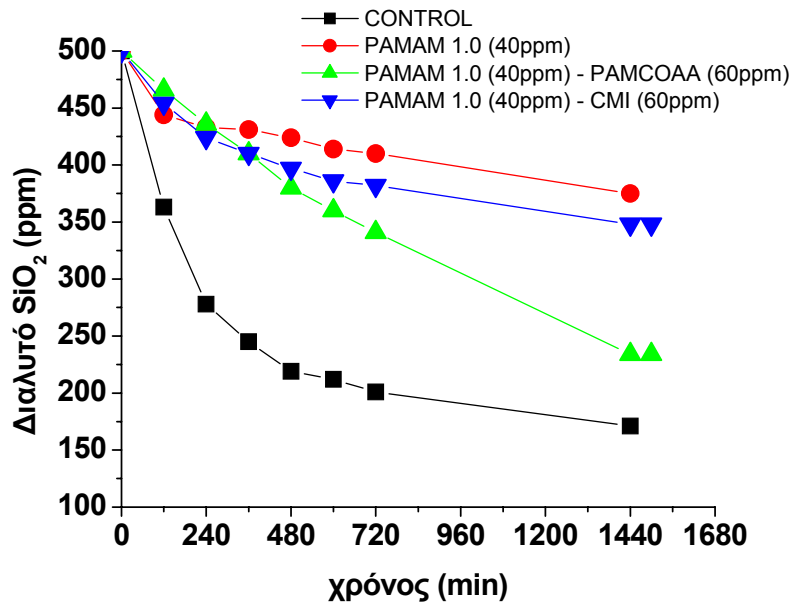
είναι υψηλότερες από αυτές των PAA. Τέλος, η αύξηση της δόσης του CMI φαίνεται να μην έχει καμιά αρνητική επίδραση στην αποτελεσματικότητα του PAMAM-1.



Εικόνα 36: Επίδραση διαφόρων ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών (στα 40 ppm) στην παρεμποδιστική ικανότητα του δενδριμερούς PAMAM-1.

Αύξηση της δόσης του πολυμερούς στα 60 ppm μειώνει περαιτέρω την αποτελεσματικότητα του PAMAM-1 (Εικόνα 37), όπως αναμένεται, λόγω της αύξησης του αρνητικού φορτίου στο διάλυμα. Όμως, παρουσία 60 ppm CMI το διαλυτό SiO_2 παραμένει αρκετά υψηλό, αλλά χαμηλότερο από αυτό με το PAMAM-1 μόνο του.

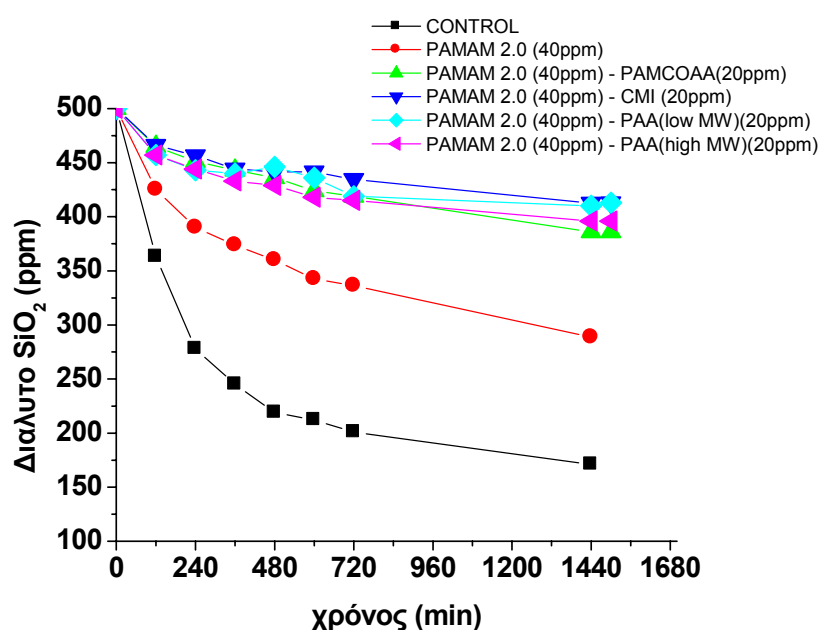
Η συμπεριφορά αυτή σίγουρα σχετίζεται με τα δομικά χαρακτηριστικά του κάθε πολυμερούς και πιο συγκεκριμένα με την πυκνότητα του αρνητικού φορτίου (charge density) στις $-\text{COO}^-$ ομάδες. Στα δύο PAA οι $-\text{COO}^-$ ομάδες βρίσκονται πολύ πιο κοντά η μία με την άλλη από ότι στα πολυμερή PAM-co-AA και CMI. Αυτό σημαίνει ότι παρουσία PAA η αλληλεπίδραση κατιοντικού PAMAM-1 και ανιοντικού PAA είναι πιο ισχυρή και έτσι η εξουδετέρωση του θετικού φορτίου στο PAMAM-1 πιο αποτελεσματική. Με αυτό τον τρόπο όμως μειώνεται η παρεμποδιστική ικανότητα του δενδριμερούς. Με τα πολυμερή PAM-co-AA και CMI η αλληλεπίδραση κατιοντικού PAMAM-1 και ανιοντικού PAM-co-AA ή CMI είναι τέτοιου είδους που δεν επηρεάζεται τόσο δραματικά η αποτελεσματικότητα του PAMAM-1.



Εικόνα 37: Επίδραση διαφόρων ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών (στα 60 ppm) στην παρεμποδιστική ικανότητα του δένδριμερούς PAMAM-1.

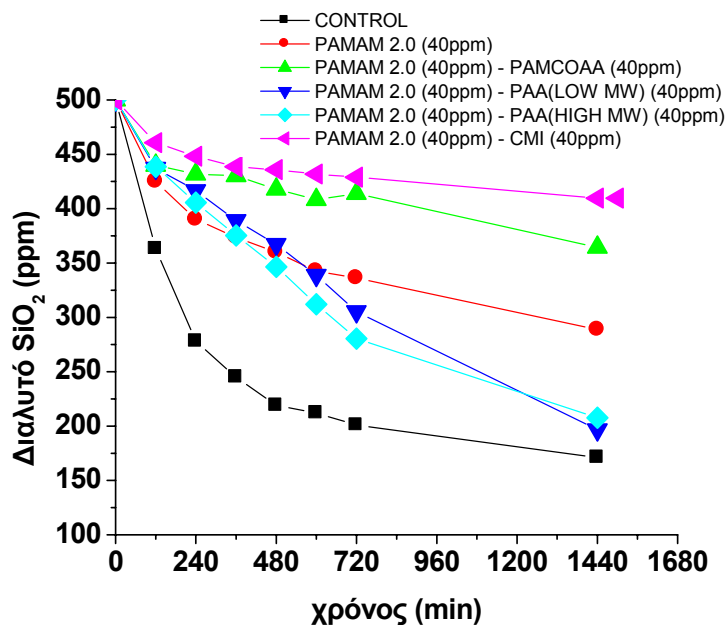
4.1.3.6 Συγκριτική παρουσίαση επίδρασης πολυηλεκτρολυτών στην απόδοση PAMAM 2.0 στις πρώτες 12h πολυμερισμού.

Στις Εικόνες 38 με 40 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα της επίδρασης των προαναφερθέντων πολυηλεκτρολυτών στην παρεμποδιστική ικανότητα του PAMAM-2. Πιο συγκεκριμένα, στην Εικόνα 38 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με 20 ppm πολυμερούς. Μια άμεση παρατήρηση είναι η ομοιότητα της αποτελεσματικότητας των πολυμερών παρουσία PAMAM-2 με αυτή παρουσία PAMAM-1 (Εικόνα 35). Η βασική διαφορά είναι ότι η παρεμποδιστική ικανότητα του PAMAM-2 ουσιαστικά βελτιώνεται παρουσία 40 ppm πολυμερούς.



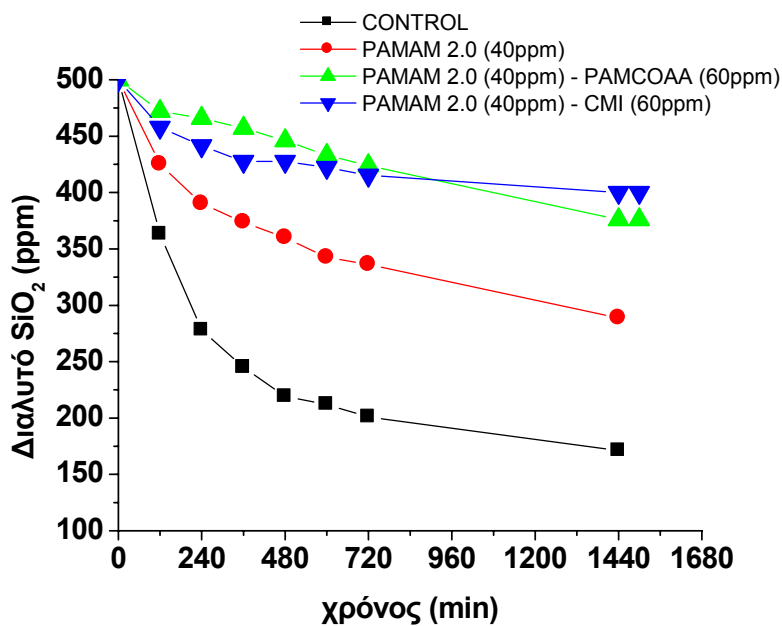
Εικόνα 38: Επίδραση διαφόρων ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών (στα 20 ppm) στην παρεμποδιστική ικανότητα του δένδριμερούς PAMAM-2.

Αύξηση της δόσης του πολυμερούς από 20 σε 40 ppm επιφέρει μείωση του διαλυτού SiO_2 μόνο για τα πολυμερή PAA (low ή high MW). Η δραστηριότητα των PAM-co-AA και CMI παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη (Εικόνα 39). Η ίδια τάση έχει παρατηρηθεί και με το PAMAM-1 (Εικόνα 36).



Εικόνα 39: Επίδραση διαφόρων ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών (στα 40 ppm) στην παρεμποδιστική ικανότητα του δενδριμερούς PAMAM-2.

Αύξηση της δόσης του πολυμερούς από σε 60 ppm δεν επιφέρει μείωση του διαλυτού SiO_2 για τα πολυμερή PAM-co-AA και CMI και η δραστηκότητά τους παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη (Εικόνα 40).

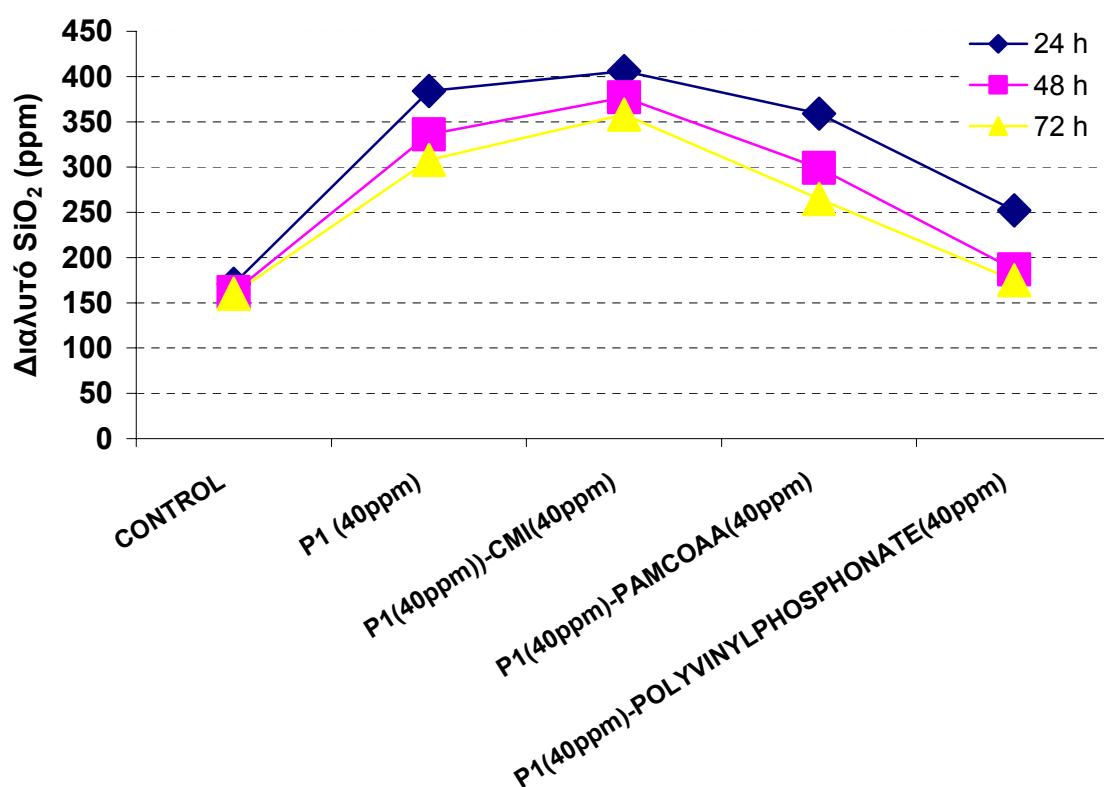


Εικόνα 40: Επίδραση διαφόρων ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών (στα 60 ppm) στην παρεμποδιστική ικανότητα του δενδριμερούς PAMAM-2.

Συμπερασματικά λοιπόν μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι το PAMAM-2 είναι πολύ λιγότερο ευαίσθητο στην αύξηση δόσης του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη. Αυτή η παρατήρηση χωρίς αμφιβολία σχετίζεται με το μέγεθος και τον αριθμό των θετικά φορτισμένων τελικών αμινομάδων του PAMAM-2 σε σχέση με το PAMAM-1.

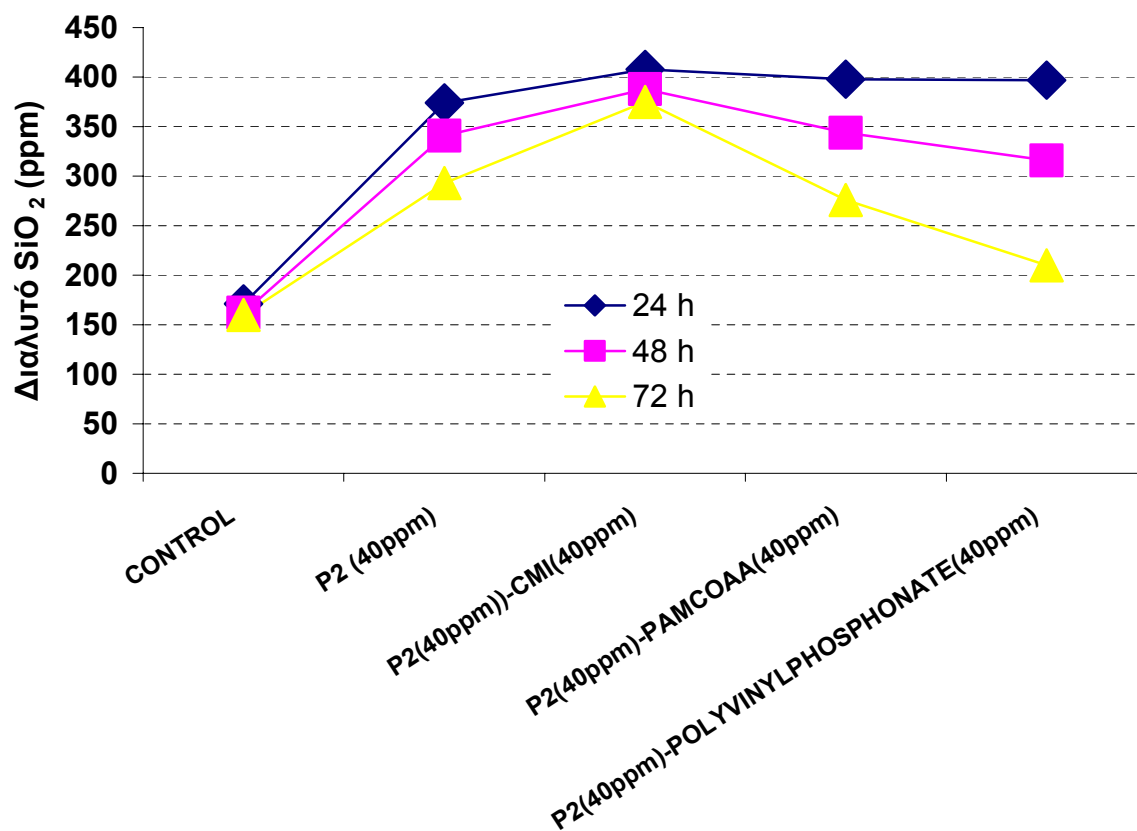
4.1.3.7 Συγκριτική παρουσίαση επίδρασης πολυηλεκτρολυτών σε δόση 40 ppm στην απόδοση PAMAM-1 ή PAMAM-2 στις 24-48-72h.

Στις Εικόνες 41 και 42 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα παρεμπόδισης SiO₂ σε πειράματα μεγαλύτερης διάρκειας. Χαρακτηριστικό είναι (Εικόνα 41) το ότι η επίδραση του πολυβινυλοφωσφονικού πολυμερούς (40 ppm) επιφέρει τη μεγαλύτερη μείωση του διαλυτού SiO₂ παρατήρηση που σχετίζεται προφανώς με την πυκνότητα του αρνητικού φορτίου (charge density) που φέρουν οι φωσφονικές ομάδες. Η φωσφονική ομάδα (σε μορφή -PO₃²⁻ στο συγκεκριμένο pH) συγκεντρώνει δύο αρνητικά φορτία σε γειτονία του ενός με το άλλο.



Εικόνα 41: Επίδραση διαφόρων ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών (στα 40 ppm) στην παρεμποδιστική ικανότητα του δένδριμερούς PAMAM-1 σε πειράματα μεγάλης διάρκειας.

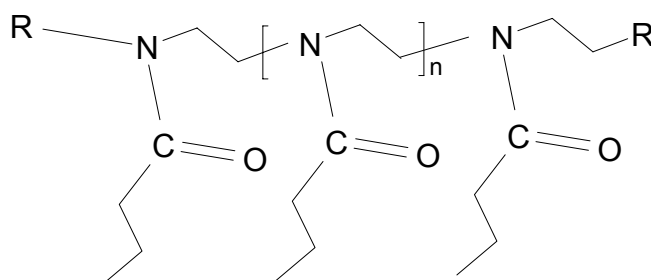
Στην Εικόνα 42 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα παρεμπόδισης SiO_2 σε πειράματα με PAMAM-2 μεγαλύτερης διάρκειας. Χαρακτηριστικό είναι ότι επιβεβαιώνονται τα παραπάνω για την επίδραση του πολυβινυλοφωσφονικού πολυμερούς (40 ppm) στο διαλυτό SiO_2 .



Εικόνα 42: Επίδραση διαφόρων ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών (στα 40 ppm) στην παρεμποδιστική ικανότητα του δενδριμερούς PAMAM-2 σε πειράματα μεγάλης διάρκειας.

4.2 Πολυμερή πολυ(2-αιθυλ-2-οξαζολίνης) AQUAZOL

Όπως συζητήθηκε παραπάνω, ελκυστικά δομικά χαρακτηριστικά των δενδριμερών PAMAM είναι οι πολλοί εσωτερικοί αμιδικοί δεσμοί που διαθέτουν και οι επιφανειακές τελικές τους ομάδες. Η παρεμποδιστική δράση που επέδειξαν τα δενδριμερή οδήγησαν στην μελέτη των πολυμερών πολυ(2-αιθυλ-2-οξαζολίνης - διαθέσιμα με το εμπορικό όνομα AQUASOL -X - τα οποία περιέχουν αμιδικούς δεσμούς (εικόνα 43).

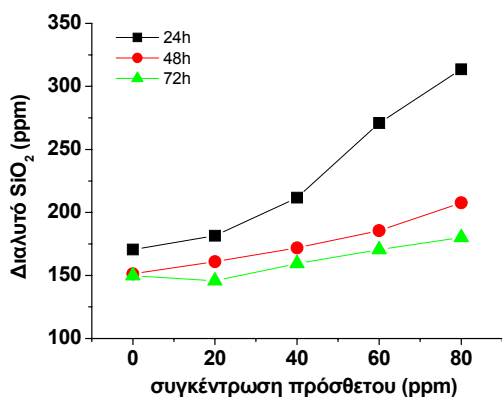


Εικόνα 43: Δομή πολυμερών πολυ(2-αιθυλ-2-οξαζολίνης).

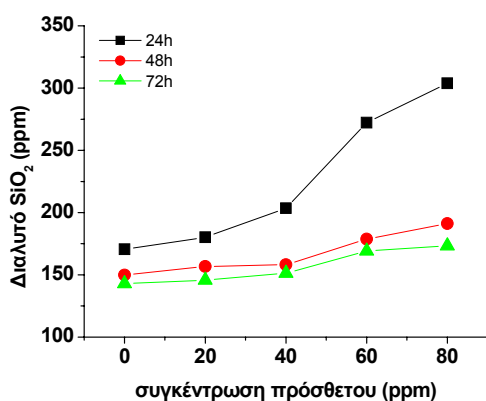
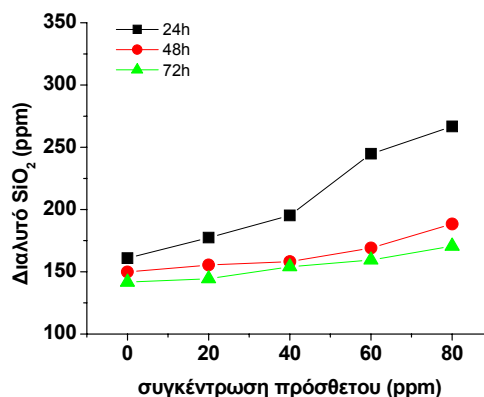
Τα πολυμερή AQUAZOL υπάρχουν σε διάφορα μοριακά βάρη 5-50-200-500 kDa πρόκειται για στερεά υλικά και δεν φέρουν φορτίο. Τα AQUAZOL στη χρονική κλίμακα των 24 h, 48 h και 72 h έχουν να παρουσιάσουν ένα κοινό «προφίλ» δραστηριότητας (πίνακας 23, εικόνα 44-47).

πίνακας 23		Διαλυτό SiO ₂ (ppm)		
	δόση (ppm)	24 h	48 h	72 h
AQUAZOL 5	0	171	151	150
	20	182	161	146
	40	212	172	160
	60	271	186	171
	80	314	208	180
AQUAZOL 50	0	161	150	142
	20	177	155	144
	40	195	158	154
	60	245	169	160
	80	267	188	171
AQUAZOL 200	0	171	150	143
	20	180	157	146
	40	204	158	151
	60	272	179	169
	80	304	191	173
AQUAZOL 500	0	172	154	155
	20	173	150	149
	40	208	164	153
	60	259	180	160
	80	286	191	173

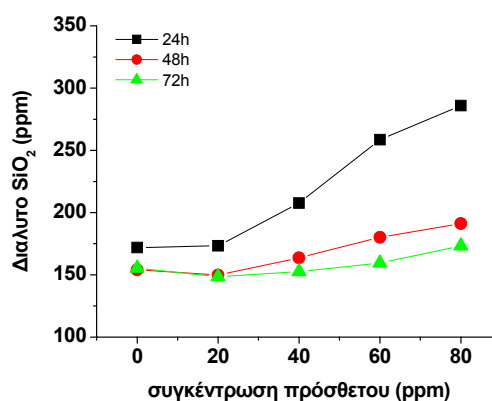
Εικόνα 44: AQUAZOL 5



Εικόνα 45: AQUAZOL 50



Εικόνα 46: AQUAZOL 200



Εικόνα 47: AQUAZOL 500

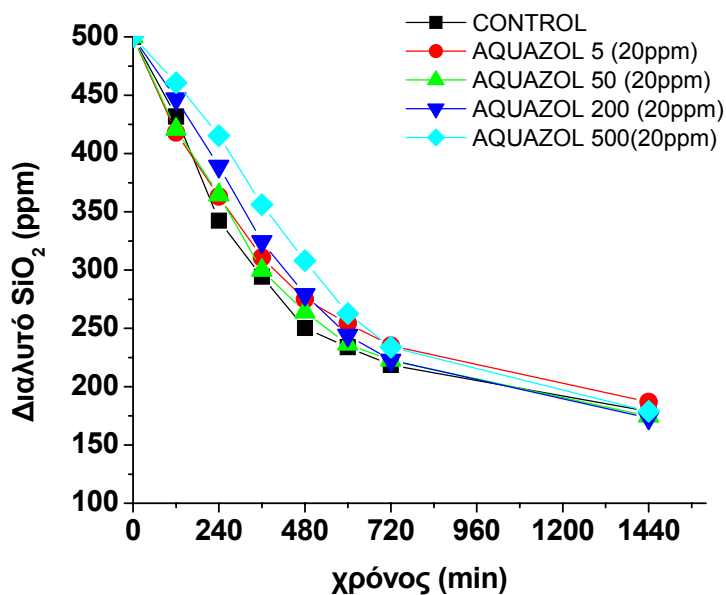
Η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του AQUAZOL και της συγκέντρωσης διαλυτού SiO₂ που διατηρούν στο διάλυμα είναι αναλογική, αυξάνοντας την συγκέντρωση του πολυμερούς που προστίθεται αυξάνονται και τα επίπεδα διαλυτού SiO₂ που μετρώνται, μια ανάλογη συμπεριφορά με τα δενδριμερή που φέρουν καρβοξυλικά άκρα, αλλά με πολύ καλύτερη αποτελεσματικότητα. Η δόση 20 ppm πολυμερών πολυ-αιθυλ-οξαζολίνης σε όλους τους τύπους AQUAZOL στις 24h συγκρατεί το πολύ 10 ppm παραπάνω διαλυτό SiO₂ από αυτό που μετράται στο διάλυμα χωρίς πρόσθετο. Στα 40 ppm όλα τα πολυμερή περιορίζουν καλύτερα το σχηματισμό κolloειδούς SiO₂ στις 24h. Σε δόση 60 ppm τα αποτελέσματα βελτιώνονται ακόμα περισσότερο. Παρατηρώντας τα γραφήματα της δόσης απόκρισης για κάθε πολυμερές στη δόση των 60 ppm παρατηρείται απότομη αύξηση στην παρεμποδιστική δράση, η οποία αυξάνει επιπλέον στα 80 ppm. Η παρεμποδιστική δράση των AQUAZOL καταγράφεται μόνο στις 24h, στις επόμενες 48h σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει απότομη

πτώση στο μετρούμενο διαλυτό SiO_2 . Στις 72h οι τιμές διαλυτού SiO_2 είναι παρόμοιες με εκείνες των 48h και στις δόσεις 20 και 40 ppm παραπλήσιες με του control. Η σχετική σταθερότητα των τιμών στις 48 και 72h υποδεικνύει σταθερότητα στην απόδοση του παρεμποδιστή. Η παρεμφερής παρεμποδιστική συμπεριφορά των AQUAZOL υποδηλώνει ότι είναι ανεξάρτητη του μοριακού τους βάρους.

Η διερεύνηση της παρεμποδιστικής ικανότητας των πολυμερών πολυ-αιθυλ-οξαζολίνης σε συγκεντρώσεις 20-40-60-80 ppm στις πρώτες 12h δίδει ενδιαφέροντες τάσεις.

πίνακας 24: Επίδραση των πολυμερών Aquazol σε δόση 20 ppm στις πρώτες 12h στη διαλυτότητα SiO_2

χρόνος (min)	Διαλυτό SiO_2 (ppm)				
	Control	Aquazol5 (20ppm)	Aquazol50 (20ppm)	Aquazol200 (20ppm)	Aquazol500 (20ppm)
0	500	500	500	500	500
120	432	418	421	447	461
240	342	363	364	389	415
360	294	311	300	325	356
480	250	275	264	279	308
600	234	254	237	245	263
720	219	235	223	223	234
1440	179	187	175	173	179



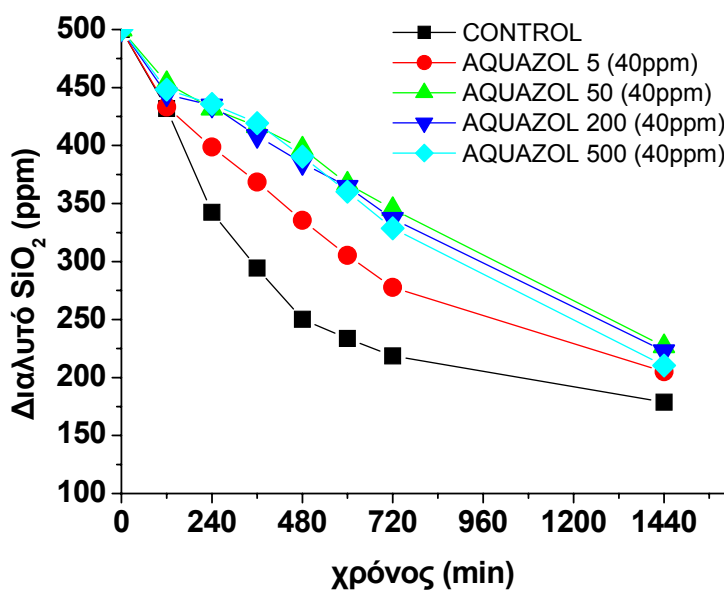
Εικόνα 48: Επίδραση των πολυμερών Aquazol σε δόση 20 ppm στις πρώτες 12h στη διαλυτότητα SiO_2

Στα 20 ppm AQUAZOL (πίνακας 24, εικόνα 48) μόνο εκείνο με μοριακό βάρος 500 kDa, έχει μια καλύτερη απόδοση από τα υπόλοιπα, η οποία διατηρείται στις 8h πρώτες. Στις 12h και περαιτέρω στις 24h τα επίπεδα διαλυτού SiO₂ που μετρούνται στο διάλυμα αναφοράς και στα υπόλοιπα σε γενικές γραμμές είναι ίδιες.

Στη περίπτωση 40 ppm AQUAZOL (πίνακας 25, εικόνα 49) υπάρχει ευδιάκριτη διαφοροποίηση από το control.

πίνακας 25: Επίδραση των πολυμερών Aquazol σε δόση 40 ppm στις πρώτες 12h στη διαλυτότητα SiO₂

Διαλυτό SiO ₂ (ppm)					
χρόνος (min)	Control	Aquazol5 (40ppm)	Aquazol50 (40ppm)	Aquazol200 (40ppm)	Aquazol500 (40ppm)
0	500	500	500	500	500
120	432	433	454	444	448
240	342	399	432	435	436
360	294	369	417	408	419
480	250	336	397	385	391
600	234	305	367	364	360
720	219	278	345	337	329
1440	179	205	227	223	210



Εικόνα 49: Επίδραση των πολυμερών Aquazol σε δόση 40 ppm στις πρώτες 12h στη διαλυτότητα SiO₂

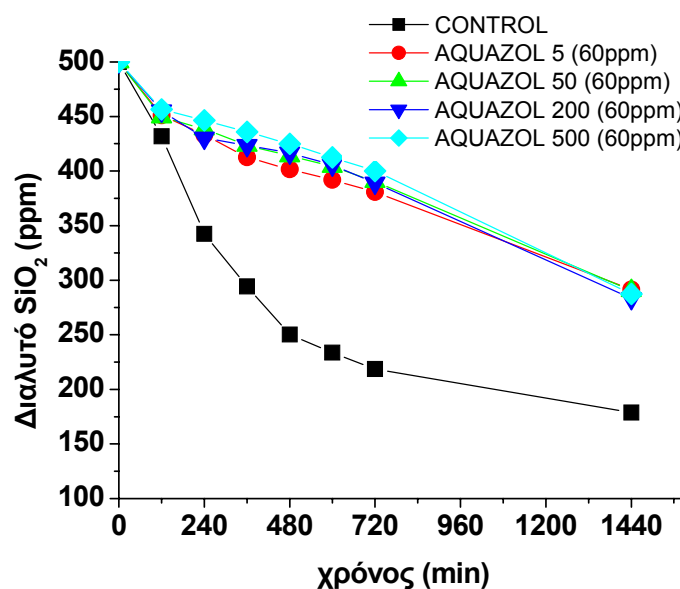
Τα πολυμερή με μοριακό βάρος 50-200-500 kDa στις πρώτες 12h πολυμερισμού διατηρούν μέσο όρο 330ppm διαλυτό SiO₂, 110 ppm περισσότερο από το control, διαφορά που λαμβάνει την ελάχιστη τιμή στις 24 h, περίπου 210 ppm. Όλα τα πολυμερή δείχνουν καλή δραστηριότητα, το AQUAZOL 5 είναι το λιγότερο δραστικό σε όλα τα ενδιάμεσα χρονικά διαστήματα των πρώτων 12h πολυμερισμού, αλλά με αισθητά καλύτερη

αποτελεσματικότητα από το control.. Στις 24h οι τιμές των άλλων πολυμερών συγκλίνουν σε αυτή του AQUAZOL 5.

Ακολουθώντας το ρυθμό μείωσης του διαλυτού SiO_2 όταν έχουν προστεθεί 60 ppm πολυμερών (πίνακας 26, εικόνα 50) μετά από 2h όλα τα διαλύματα που περιέχουν πολυμερές το μετρούμενο SiO_2 είναι 450ppm.

πίνακας 26: Επίδραση των πολυμερών Aquazol σε δόση 60 ppm στις πρώτες 12h στη διαλυτότητα SiO_2

χρόνος (min)	Διαλυτό SiO_2 (ppm)				
	Control	Aquazol5 (60ppm)	Aquazol50 (60ppm)	Aquazol200 (60ppm)	Aquazol500 (60ppm)
0	500	500	500	500	500
120	432	451	450	455	457
240	342	433	439	430	447
360	294	413	424	424	436
480	250	402	414	417	425
600	234	392	404	406	413
720	219	381	391	389	400
1440	179	292	290	283	287



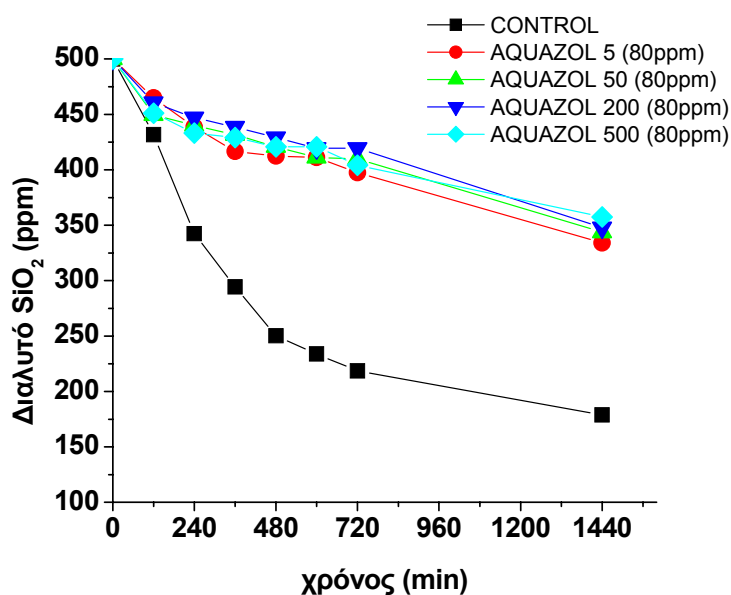
Εικόνα 50: Επίδραση των πολυμερών Aquazol σε δόση 60 ppm στις πρώτες 12h στη διαλυτότητα SiO_2

Στις επόμενες ώρες παρατηρείται κοινή μεταβολή στο διαλυτό SiO_2 που μετράται, μειώνεται με αργό ήπιο ρυθμό και δεν ξεχωρίζει κάποιο AQUAZOL συγκεκριμένου μοριακού βάρους. Η περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε διαλυτό SiO_2 στα οποία έχουν προστεθεί πολυμερή κυμαίνεται στα 160 ppm στα AQUAZOL 5-50-200 και στα 181 ppm στο AQUAZOL 500, στις 12 h.

Στην περίπτωση των 80 ppm (πίνακας 27, εικόνα 51) υπάρχει ανάλογη συμπεριφορά με εκείνη της δόσης των 60 ppm AQUAZOL. Τα επίπεδα διαλυτού SiO₂ είναι υψηλότερα από διάλυμα αναφοράς, στο χρονικό διάστημα 2-12h η μείωση διαλυτού SiO₂ γίνεται τόσο αργά, έτσι που φαίνεται να παραμένει σταθερό, δηλαδή η παρεμποδιστική ικανότητα του πρόσθετου σταθεροποιείται.

πίνακας 27: Επίδραση των πολυμερών Aquazol σε δόση 80 ppm στις πρώτες 12h στη διαλυτότητα SiO₂

χρόνος (min)	Διαλυτό SiO ₂ (ppm)				
	Control	Aquazol5 (80ppm)	Aquazol50 (80ppm)	Aquazol200 (80ppm)	Aquazol500 (80ppm)
0	500	500	500	500	500
120	432	465	450	461	451
240	342	439	440	447	433
360	294	417	432	439	429
480	250	413	421	429	421
600	234	411	411	419	421
720	219	397	410	419	404
1440	179	334	344	348	358



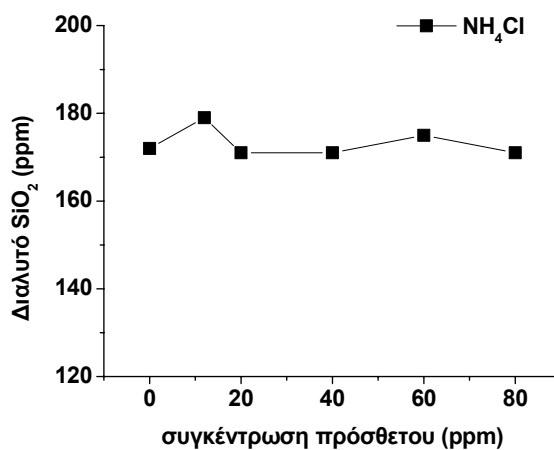
Εικόνα 51: Επίδραση των πολυμερών Aquazol σε δόση 80 ppm στις πρώτες 12h στη διαλυτότητα SiO₂

4.3 Διερεύνηση σχέσης θετικού φορτίου πρόσθετου - παρεμπόδιση σχηματισμού SiO₂

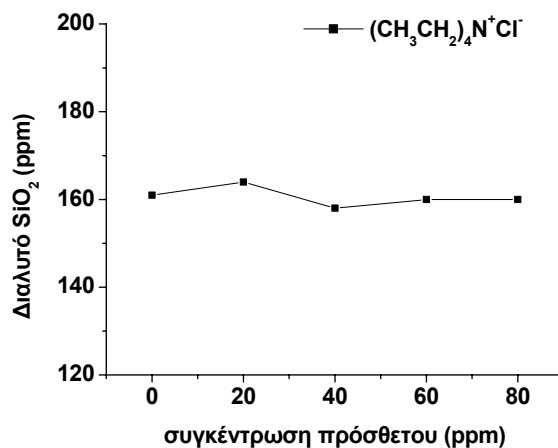
Ο πιθανός τρόπος παρεμποδιστικής δράσης των PAMAM 1.0 και 2.0 είναι διπλός με σταθεροποίηση σωματιδίων από τη μια στους εσωτερικούς κενούς χώρους που διαθέτουν και από την άλλη στην επιφάνεια τους με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Η περίπτωση τα επιφανειακά θετικά φορτισμένα άτομα των αμινομάδων των δενδριμερών να συμμετέχουν σε παρεμποδιστική προσφορά μελετήθηκε περαιτέρω ελέγχοντας μικρά μόρια που φέρουν ομάδες που περιέχουν θετικά φορτισμένα άτομα αζώτου. Έτσι μελετήθηκαν το χλωριούχο αμμώνιο (NH₄Cl) και το τετρααιθυλοχλωριούχο αμμώνιο (CH₃CH₂)₄N⁺Cl⁻ σε συγκεντρώσεις τέτοιες που δημιουργούν μικρότερο, ίσο και μεγαλύτερο θετικό φορτίο από εκείνο που δημιουργούν 40 ppm PAMAM 1.0 και 2.0

πίνακας 28: επίδραση NH₄Cl και (CH₃CH₂)₄N⁺Cl στα επίπεδα διαλυτού SiO₂

Διαλυτό SiO ₂ (ppm) στις 24h		
δόση (ppm)	NH ₄ Cl	(CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺ Cl ⁻
0	172	161
12	179	-
20	171	164
40	171	158
60	175	160
80	171	160



Εικόνα 46: Επίδραση NH₄Cl στα επίπεδα διαλυτού SiO₂ στις 24h



Εικόνα 47: Επίδραση $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ στα επίπεδα διαλυτού SiO_2 στις 24h

Το διαλυτό SiO_2 που μετράται στις 24h σε καμία περίπτωση δεν προσεγγίζει της ψηλές τιμές που μετρώνται όταν ως πρόσθετο χρησιμοποιούνται δενδριμερή. Άρα η υπόθεση συμμετοχής του φορτίου στην παρεμπόδιση δεν επιβεβαιώνεται.

5. Συμπεράσματα

Ανακεφαλαιώνοντας, σκοπός αυτής της εργασίας αποτέλεσε η αναζήτηση προσθέτων που συντελούν στην διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων διαλυτού SiO_2 σε υπερκορεσμένα νερά. Η έρευνα επικεντρώθηκε στην απόδοση ενώσεων με αμιδικούς δεσμούς που έχουν μερικό θετικό φορτίο (στο υπό μελέτη pH) ή είναι ουδέτερα και στην περαιτέρω βελτίωση της αποτελεσματικότητας των συγκεκριμένων μορίων με χρήση ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών. Συγκεκριμένα διαπιστώνεται ότι:

- (1) Τα δενδριμερή PAMAM είναι αποτελεσματικοί παρεμποδιστές στο σχηματισμό ιζήματος SiO_2 .
- (2) Τα χαρακτηριστικά κάθε δενδριμερούς δηλαδή: γενεά, πλήθος και είδος επιφανειακών ομάδων, μοριακό βάρος καθορίζουν την δραστηρότητα τους.
- (3) Τα δενδριμερή με $-\text{COOH}$ τελικές ομάδες εμφανίζουν περιορισμένη ενεργότητα, ενώ εκείνα με $-\text{NH}_2$ επιφανειακές ομάδες υψηλή δραστηρότητα.
- (4) Η παρεμποδιστική ικανότητα των ανιοντικών δενδριμερών είναι αναλογική προς την ποσότητα που αυτά προστίθενται στο διάλυμα.
- (5) Από τα κατιοντικά δενδριμερή PAMAM 1.0 και 2.0, αποτελεσματικότερος παρεμποδιστής είναι το πρώτο, ενώ και για τα δύο η 40 ppm δόση είναι η ιδανική.
- (6) Τα PAMAM 1.0 και 2.0 λόγω του θετικού επιφανειακού φορτίου που φέρουν σχηματίζουν με τα αρνητικά φορτισμένα κolloειδή σωματίδια SiO_2 σύνθετο ίζημα (composite). Χαρακτηρισμός των ιζημάτων αυτών αποδεικνύει την παγίδευση PAMAM μέσα σε μήτρα SiO_2 , με αποτέλεσμα την ελάττωση που διαθέσιμου παρεμποδιστή στο διάλυμα και άρα την μείωση του μετρούμενου διαλυτού SiO_2 στις επόμενες ώρες.
- (7) Η προσθήκη διαφόρων ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών: πολυακρυλικού (PAA) χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους, συμπολυμερές πολυακρυλαμιδίου με πολυακρυλικού (PAM-co-AA), καρβοξυλιωμένη ινουλίνη (CMI), πολυβινυλοφωσφονικού οξέος αποτρέπει τον σχηματισμό ιζήματος.
- (8) Το μετρούμενο διαλυτό SiO_2 από τη συνεργιστική δράση των πολυηλεκτρολυτών με τα PAMAM 1.0 και 2.0 σχετίζεται με την αναλογία που αυτά συνυπάρχουν στο διάλυμα. Περίσσεια πολυηλεκτρολύτη οδηγεί σε αδρανοποίηση του δενδριμερούς.
- (9) Τα αποτελέσματα του CMI έχουν ιδιαίτερη σημασία, γιατί το CMI ανήκει στα βιοαποικοδομήσιμα πρόσθετα και μπορεί να αντικαταστήσει τα άλλα πολυμερή που δεν είναι βιοδιασπώμενα, συμβάλλοντας στην προστασία του περιβάλλοντος [65].

- (10) Ουδέτερα πολυμερή με αμιδικούς δεσμούς όπως τα AQUAZOL μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παρεμποδιστές. Η απόδοσή τους είναι ανεξάρτητη από το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας τους και αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης που αυτά προστίθενται, η παρεμποδιστική τους δραστηριότητα περιορίζεται στις πρώτες 24h.

6. Προοπτικές

Σε επόμενα στάδια η έρευνα της επίδρασης πρόσθετων στην παρεμπόδιση σχηματισμού άμορφου SiO₂ θα πρέπει να ενασχοληθεί με τη:

- 1) Μελέτη της παρεμποδιστικής δραστηριότητας των δενδριμερών PAMAM 0.5-1.0-1.5-2.0-2.5 σε διαφορετικό pH, σε υψηλότερες θερμοκρασίες και σε συνθήκες συνεχούς ανάδευσης του διαλύματος πυριτικών.
- 2) Μελέτη δενδριμερών μεγαλύτερων γενεών.
- 3) Μελέτη δενδριμερών που φέρουν ουδέτερες επιφανειακές ομάδες.
- 4) Μελέτη γραμμικών κατιοντικών πολυμερών.
- 5) Μελέτη πολυμερών του διαθέτουν εναλλάξ ανιοντικές και κατιοντικές ομάδες.
- 6) Μελέτη κατιοντικών πεπτιδίων όπως: λυσίνη, αργινίνη, ασπαραγίνη, γλουταμίνη.

7. Βιβλιογραφία

- [1] Kemmer F.N, (1988), “The Nalco Water Handbook”, McGraw Hill Company, New York.
- [2] Dubin L., “Silica Inhibition in Cooling Water”, Surface Reactive Peptides and Polymers, American Chemical Society Symposium Series, (1991),Volume 444, Chapter 25, pp. 354 -79.
- [3] Tanis J.N., “Procedures of Industrials Water Treatment”, Ltan Inc., Ridgefield, CT.
- [4] Demadis, K.D. Combating Heat Exchanger Fouling and Corrosion Phenomena in Process Waters, in Compact Heat Exchangers and Enhancement Technology for the Process Industries; Editor: Shah, R.K, Begell House Inc.; New York: 2003, p. 483.
- [5] Darton E.G., “RO plant experiences with high silica waters in the Canary Islands”, Desalination, (1999), 124, 33-41.
- [6] Bremere I., Kennedy, M. Mhyio, S. Jaljuli, A. Witkamp., Schippers J.,“Prevetion of silica scale in membrane systems: removal of monomer and polymer silica”, Desalination, (2000), 132, 89-100.
- [7] Sheikholeslami R., Tan S., “Effects of water quality on silica fouling of desalination plants”, Desalination, (1999), 126, 267-280.
- [8] Dietzel M., “Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid”, Geochimica et Cosmochimica Acta, (2000) Vol. 64, No. 19, pp. 3275–3281.
- [9] Sjoberg S., “Silica in aqueous environments”, Journal of non crystalline solids, (1996), 196 51-57.
- [10] Bass J.L., “Anion Distributions in Sodium Silicate Solutions. Characterization by 29SI NMR and Infrared Spectroscopies, and Vapor Phase Osmometry”, J. Phys. Chem. B,(1997), 101, 10638-10644.
- [11] Gill J.S., “Silica scale control”, Material Performance, (1998), November, p.41-45.
- [12] Iler R.K., “The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, New York, NY,1979.
- [13] Hamrouni B., Dhahbi M., “Analytical aspects of silica in saline waters – application to desalination of brackish waters”, Desalination, (2001), 136, 225-232.
- [14a] Ning R.Y., “Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction”, Desalination, (2002), 151, 67-73.
- [14b] Schlomach J., Kind M. “Investigations on the semi-batch precipitation of silica”, Journal of Colloid and Interface Science, (2004), 277, 316–326.

- [15] Demadis K.D., "Water Treatment's 'Gordian Knot'", *Corrosion Control*, (2003), May, 29-32.
- [16] Perry C. C., Tucker T. K., "Aspects of the bioinorganic chemistry of silicon in conjunction with the biometals calcium, iron and aluminium", *Journal of Inorganic Biochemistry*, (1998), 69 181-191.
- [17] Gill J.S., "Inhibition of silica – silicate deposit in industrial waters", *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*,(1993), 74, 101-106.
- [18] Chan S.H, "A review on solubility and polymerization of silica", *Geothermics*, (1989), 18, 1-2.
- [19] Koo T., Lee Y.J., Sheikholeslami R., "Silica fouling and cleaning of reverse osmosis membranes", *Desalination*, (2001), 139, 43-56.
- [20] Dudin L., Dammerier R.L., Hart R.A., "Deposit control in high silica water", *Materials Performance*, October 1985.
- [21] Frenier W., "Technology for chemical cleaning of industrial equipment", Houston, TX: NACE 2000.
- [22] Weres O., Yee A., Tsao L., "Kinetics of silica polymerization", *Journal of Colloids and Interface Science*, (1981), 84, 2, 379-402.
- [23] Estroff L.A., Hamilton A.D., "At the interface of organic and Inorganic Chemistry: Bioinspired Synthesis of Composite Materials", *Chem.Mater.*,(2001),13,3227-35.
- [24] Benning L.G., Phoenix V.R, Yee N. and Tobin M.J, "Molecular characterization of cyanobacterial using synchrotron infrared micro-spectroscopy", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (2004), 68, 4, 729-741.
- [25] Mann S., Perry C.C., Williams R.J.P., Fyfe C.A., Gobbi G.C., Kennedy G.J., "The characterization of the nature of silica in biological systems", *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, (1983), p.168-170.
- [26] Kinrade S.D., Gillson A.M. E. and Knight C.T. G., "Silicon-29 NMR evidence of a transient hexavalent silicon complex in the diatom *Navicula pelliculosa*", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002), 307–30.
- [27] Freemantle M., "How does nature process silicon", *C & EN*, (2002), February 11.
- [28] Weng P., "Silica scale inhibition and colloidal silica dispersion for reverse osmosis systems", *Desalination*, (1995), 103, 59-67.
- [29] Gallup D.L., "Aluminum silicate scale formation and inhibition: scale characterization and laboratory experiments", *Geothermics*, (1997), 26, 4, 483-499.

- [30] Gallup D.L., "Aluminum silicate scale formation and inhibition (2): Scale solubilities and laboratory and field inhibition tests", *Geothermics*, (1998), 28,4, p.485-501.
- [31] Masarwa A., Meyerstein D., Daltrophe N., Kedem O., "Compact accelerated precipitation softening (CAPS) as pretreatment for membrane desalination II. Lime softening with concomitant removal of silica and heavy metals", *Desalination*, (1997), 113, 73-84.
- [32] Al-Rehaili A. M., "Comparative chemical clarification for silica removal from RO groundwater feed", *Desalination*, (2003), 159, 21-31.
- [33] Gallup D. L., Sugiaman F., Capuno V., Manceau A., "Laboratory investigation of silica removal from geothermal brines to control silica scaling and produce usable silicates", *Applied Geochemistry*, (2003), 18, 1597 – 1612.
- [34] Kato K., Mogi K., Ueda A., Ishimi K., "Recovery of silica from the sumikawa geothermal fluids by addition of cationic nitrogen-bearing reagents", *Proceedings World Geothermal Congress 2000 Kyushu - Tohoku, Japan, May 28 - June 10, 2000*.
- [35] Bremere I., Kennedy M.D., Johnson A., Emmerik R., Witkamp G-J., Schippers J.C., "Increasing conversion in membrane filtration systems using a desupersaturation unit to prevent scaling", *Desalination*, (1998), 119, 199-204.
- [36] Yokoyama T., Takahashi Y., Tarutani T., "Retarding and Accelerating Effects of aluminum on the growth of polysilic acid particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, (1991), 141, 2.
- [37] Yokoyama T., Takahashi Y., Yamanaka C., Tarutani T., "Effect of aluminum on the polymerization of silic acid in aqueous solution and the deposition of silica", *Geothermics*, (1989), 18,1-2, p.321-325.
- [38] Yokoyama T., Yamanaka C., Tarutani T., "Formation of silicato complexes of aluminium in aqueous solution", *J.of chromatography*, (1987), 403, p.151-157.
- [39] Perry C.C., Keeling – Tucker T., "Model studies of the precipitation of silica in the presence of aluminium; implications for biology and industry", *Journal of Inorganic Biochemistry*, (2000), 78, p.331-339.
- [40] Gallup D.L., "The interaction of silic acid with sulphurous acid scale inhibitor", *Geothermics Resources Council Transactions*, September/October 1997, Vol.21.
- [41] Mohnot S. M., PPG, Industries, INC, PPG Technol. J, (1995),1,19.
- [42] Hann W.M., Robertson S.T., "Control of Iron and Silica with Polymeric Dispersants", *Rohm and Haas Company, Spring House, Pennsylvania, IWC-90-29*, p.315-329.

- [43] Katsuhiko Momozaki, Mayumi Kira, Yasushi Murano, Masaru Okamoto, Fumio Kawamura, "Polyacrylamide based treatment program for open recirculating cooling water system with high silica content", 53rd Annual Meeting International Water conference Pittsburgh, Pennsylvania, October 19- 21, 1992.
- [44] Amjad Z., Zibrida J.F., Zuhl R.W., "A new antifoulant for controlling silica fouling in reverse osmosis systems", International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse, October 6 to 9, 1997, Madrid, Spain.
- [44α] Freese D.T., "Inhibition of Silica and Silicate Deposition in Cooling Water systems", U.S. Patent No. 5, 271, 862, 1993
- [45] Smith C. W., "Polymers; usage of a polymeric dispersants for control of silica", Industrial Water Treatment, July/August 1993, p.20-26.
- [46] Semiat R., Sutzkover I., Hasson D., "Characterization of the effectiveness of silica anti-scalants", Desalination, (2003), 159, 11-19.
- [47] Gill J. S., "A novel inhibitor for scale control in water desalination", Desalination, (1999), 124, 43-50.
- [48] Tomalia D.A, Baker H., Dewald J.R., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J. and Smith P., "A new class of polymer: Starburst dendritic macromolecules, Polymer Journal, (1985), 17, 117-132.
- [49] Tomalia D.A., "Birth of a new macromolecular architecture: Dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry", Aldrichimica Acta, (2004), 37(2), 39-57.
- [50] Klajnert B. and Bryszewska M., "Dendrimers: properties and applications", Acta Biochimica Polonica, (2001), 48, 1, p.199-208.
- [51] Fischer, M. & Voegtle, F., "Dendrimers: From design to applications - A progress report", Angew. Chem., Int. Ed. Eng., (1999), 38, 884-905.
- [52] Balogh L., Tomalia D.A, Hagnauer G.L., "A revolution of nano scale proportions", Chemical Innovation, March 2000, p.19-26.
- [53] Floriano P.N., Noble C.O., Schoonmaker J.M., Poliakoff E. D. and McCarley R.L., "Cu(0) Nanoclusters Derived from Poly(propylene imine) Dendrimer Complexes of Cu(II)", J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 10545-10553.
- [54] Zimmerman Steven C., Lawless Laurence J., "Supramolecular Chemistry of Dendrimers", Topics in Current Chemistry (2001), Vol. 217, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

- [55] Zeng F. and Zimmerman S.C., "Dendrimers in Supramolecular Chemistry: From Molecular Recognition to Self-Assembly", *Chem. Rev.* (1997), 97, 1681-1712.
- [56] Tomalia, D.A. & Dvornic, P.R., "What promise for dendrimers?", *Nature*, (1994) 372, 617-618.
- [57] Knapen, J.W.J., van der Made, A.W., de Wilde, J.C., van Leeuwen, P.W.N.M., Wijkens, P., Grove, D.M. & van Koten, G." Homogenous catalysts based on silane dendrimers functionalized with arylnickel(II) complexes", *Nature* (1994) 372, 659-663.
- [58] Twyman, L.J., Beezer, A.E., Esfand, R., Hardy, M.J. & Mitchell, J.C., "The synthesis of water soluble dendrimers, and their application as possible drug delivery systems", *Tetrahedron Lett.*, (1999), 40, 1743-1746.
- [59] Liu, M., Kono, K. & Frechet, J.M.J. "Water-soluble dendritic unimolecular micelles: Their potential as drug delivery agents", *J. Controlled Release* (2000), 65, 121-131.
- [60] Bielinska, A.U., Kukowska-Latallo J.F., Johnson J., Tomalia D.A. & Baker J.R., "Regulation of in vitro gene expression using antisense oligonucleotides or antisense expression plasmids transfected using starburst PAMAM dendrimers". *Nucleic Acids Res.* (1996), 24, 2176-2182.
- [61] Kukowska-Latallo J.F., Raczka E., Quintana A. Chen, C.L. Rymaszewski, M. & Baker, J.R. "Intravascular and endobronchial DNA delivery to murine lung tissue using a novel, nonviral vector", *Hum. Gene Therapy* , (2000), 11, 1385-1395.
- [62] Martines M.A.U., Pecoraro I., Simoneti J.A., Davolos M.R. and Jafelicci M., *Sep. Sci. Technol.*, 35 (2000) 287.
- [63] Andersson K.R. et al., *Soluble Silicates*, American Chemical Society (ACS) Symposium Series, 1982, p. 115.
- [64] Dorine L. Verraest, Joop A.Peters, Herman van Bekkum, Gerda M.van RAsmalen, "Carboxymethyl Inulin: Anew Inhibitor for calcium precipitation", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (1996), Vol.73, 55.
- [65] Demadis, K.D.; Neofotistou, E.; Mavredaki, E.; Tsiknakis, M.; Sarigiannidou, E.-M.; Katarachia, S.D., "Inorganic Foulants in Membrane Systems: Chemical Control Strategies and the Contribution of "Green Chemistry", *Desalination* 2005, *in press*.
- [66] Demadis, K.D.; E. Neofotistou "Inhibition and Growth Control of Colloidal Silica: Designed Chemical Approaches", *Materials Performance* 2004, 43(4), 38.

- [67] Neofotistou, E.; Demadis, K.D. “Silica Scale Growth Inhibition By Polyaminoamide STARBURST[®] Dendrimers”, *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, 242, 213.
- [68] Neofotistou, E.; Demadis, K.D. “Use of Antiscalants for Mitigation of Silica (SiO₂) Fouling and Deposition: Fundamentals and Applications in Desalination Systems.” *Desalination* 2004, 167, 257.
- [69] Mavredaki, E.; Neofotistou, E.; Demadis, K.D. “Inhibition and Dissolution as Dual Mitigation Approaches for Colloidal Silica (SiO₂) Fouling and Deposition in Process Water Systems: Functional Synergies.”, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2005, *submitted*.
- [70] Neofotistou, E.; Mavredaki, E.; Sarigiannidou, E.; Demadis, K.D. Biodegradable Additives in Chemical Cooling Water Treatment: The Contribution of “Green Chemistry”, *Hydroeconomy* 2004, March-April, p. 106 (in Greek).