ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

Υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών

του Πανεπιστημίου Πατρών Υπό:

της **Ευσταθίας Παυλάκου του Ιωάννη**

Για την απόκτηση του Τίτλου της Διδάκτορος του Πανεπιστημίου Πατρών

Πάτρα, Ιούλιος 2025

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ

Υπό της:

Ευσταθίας Παυλάκου του Ιωάννη

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Χριστάκης Παρασκευά
Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Πέτρος Κουτσούκος
Ομότιμος Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Μιχαήλ Κορνάρος
Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Χρίστος Κοντογιάννης
Καθηγητής, Τμήμα Φαρμακευτικής, Πανεπιστήμιο Πατρών

Νικόλαος Μπουρόπουλος
Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Χρήστος Κορδούλης
Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών

Δημήτρης Κονταρίδης
Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

©Copyright υπό Ευσταθίας Παυλάκου, 2025

Πρόλογος

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας σε συνεργασία με το Εργαστήριο Φαινομένων Μεταφοράς και Φυσικοχημικής Υδροδυναμικής του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, κατά το χρονικό διάστημα Δεκεμβρίου 2016 – Ιουλίου 2025.

Πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Χριστάκη Παρασκευά, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την άριστη συνεργασία που είχαμε από την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, στη συνέχεια στο Μεταπτυχιακό μου εως και την εκπόνηση της Διδακτορικής μου Διατριβής. Η υλοποίηση της Διατριβής πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με τον Ομότιμο Καθηγητή του Τμήματος κ. Πέτρο Κουτσούκο. Θα ήθελα, λοιπόν, να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετέχω στην ερευνητική του ομάδα με την παράλληλη καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της άριστης συνεργασίας που είχαμε.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Μιχαήλ Κορνάρο, Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, του Πανεπιστημίου Πατρών, τον κ. Χρίστο Κοντογιάννη, Καθηγητή του Τμήματος Φαρμακευτικής του Πανεπιστημίου Πατρών, τον κ. Νικόλαο Μπουρόπουλο, Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών, τον κ. Χρήστο Κορδούλη, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών και τον κ. Δημήτρη Κονταρίδη, Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, για την ευγένεια και την προθυμία τους να συμμετέχουν στην επταμελή εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους προπτυχιακούς φοιτητές μου για τη σημαντική βοήθειά τους κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής τους εργασίας, τα μέλη των εργαστηρίων που συμμετείχα για τη συνεργασία και το ευχάριστο περιβάλλον που επικρατούσε και τη συνάδελφο Δήμητρα Κανελλοπούλου για την πολύτιμη βοήθειά της κατά την ερευνητική μου πορεία.

Ευχαριστώ το Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης για την πρόσβασή σε μετρήσεις IR, το Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος για πρόσβαση στη χρήση του freeze dryer, το Εργαστήριο Χαρακτηρισμού Υλικών και Μεταλλογνωσίας, Υλικών και Μεταλλουργίας, Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών για τη χρήση φούρνου πυροσυσσωμάτωσης του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, το ΙΤΕ-ΙΕΧΜΗ για χρήση master sizer/zeta sizer καθώς και το εργαστήριο Ενόργανης Φαρμακευτικής Ανάλυσης για μετρήσεις microRaman, του Τμήματος Φαρμακευτικής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και συναδέλφους μου Δημήτριο Ζάγκλη και Γεώργιο Μπάμπο για τη στήριξή τους και την όμορφη παρέα που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ‘’ευχαριστώ’’ σε κάποια αγαπημένα μου πρόσωπα, που με στήριξαν στην ολοκλήρωση της διατριβής μου.

Η οικονομική υποστήριξη προήλθε από Έργα: ΠΟΛΙΤΕΙΑ-ΙΙ, ΠΕΡΑΝ, Ίδρυμα Σταύρος Νιάρχος (ΙΣΝ) και ΕΡΓΟ ΕΝΙΧΥΣΗΣ ΥΠΟΔΟΜΩΝ INVALOR.

Ευσταθία Παυλάκου

Πάτρα, Ιούλιος 2025

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή 26
Πολιτιστική κληρονομιά 26
Δομικά υλικά ιστορικών μνημείων 26
Το μάρμαρο 26
Το ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$) 27
Το πυρίτιο 36
Αίτια φθοράς των μνημείων 37
Συντήρηση ιστορικών μνημείων 42
Στόχος της παρούσας εργασίας 44
Βιβλιογραφία 1ου Κεφαλαίου 45
2 Θεωρητικό μέρος 49
2.1 Κρυστάλλωση 49
2.1.1 Εισαγωγή 49
2.1.2 Διαλυτότητα 50
2.1.3 Ενεργότητα και Ιοντική ισχύς 52
2.1.4 Υπερκορεσμός 53
2.1.5 Πυρηνογένεση 54
2.1.6 Κρυσταλλική ανάπτυξη 60
2.2 Κολλοειδή συστήματα 65
2.3 Επιφανειοδραστικές ή τασιενεργές ενώσεις 69
2.4 Η διάλυση αντίστροφη διεργασία της κρυστάλλωσης 71
2.4.1 Κινητήρια δύναμη για τη διάλυση 71
2.4.2 Μηχανισμός Διάλυσης Κρυσταλλικών Αλάτων 73
- Η Αποδόμηση του Κρυστάλλου [11,15] 73
- Διάχυση στο Διάλυμα 75
2.4.3 Κινητική της Διάλυσης [11,13,16,17] 76
2.5 Βιβλιογραφία 2ου Κεφαλαίου 77
3 Αναλυτικές Τεχνικές 79
3.1 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) 79
3.2 Φασματοφωτομετρία Μοριακής Απορρόφησης Υπεριώδους/Ορατού (Uv/Vis) ... 81
3.3 Ποτενσιομετρικές Μέθοδοι (Μέτρηση pH) 82
3.4 Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD) 85

3.5 Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας Στερεών Με Φυσική Ρόφηση Αζώτου (BET) 87
3.6 Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) 89
3.7 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA) 92
3.8 Μέτρηση Κατανομής Μεγεθών Σωματιδίων 92
3.9 Προσδιορισμός Δυναμικού ζ 94
3.10 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (IR) 96
3.11 Φασματοσκοπία Raman 97
3.12 Βιβλιογραφία 3ου Κεφαλαίου 99
4 Αιωρήματα ανθρακικού ασβεστίου 101
4.1 Σύνθεση αιωρημάτων σωματιδίων του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) απουσία και παρουσία τασιενεργών ουσιών (SDS, CTAB) και σωματιδίων αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) 101
4.1.1 Αντιδραστήρια 101
4.1.2 Πειραματική διάταξη – διαδικασία 102
4.2 Αιωρήματα σωματιδίων του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) - Μελέτη πειραματικών αποτελεσμάτων 104
4.2.1 Αιωρήματα ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) απουσία και παρουσία τασιενεργών ουσιών 104
4.3 Βιβλιογραφία 4ου Κεφαλαίου 160
5 Αιωρήματα οξειδίου του πυριτίου 162
5.1 Σύνθεση αιωρημάτων σωματιδίων του οξειδίου του πυριτίου (σίλικα / SiO_2) απουσία και παρουσία τασιενεργών ουσιών (SDS, CTAB) 162
5.1.1 Αντιδραστήρια 162
5.1.2 Πειραματική διάταξη – διαδικασία 162
5.2 Αιωρήματα σωματιδίων του οξειδίου του πυριτίου (σίλικα / SiO_2) απουσία και παρουσία τασιενεργών ουσιών (SDS, CTAB) - Μελέτη πειραματικών αποτελεσμάτων .. 164
5.3 Βιβλιογραφία 5ου Κεφαλαίου 183
6 Εναπόθεση Υλικών σε Κονιάματα / Διάλυση 185
6.1 Εναπόθεση Υλικών Σε Κονιάματα 185
6.1.1 Πειραματική διάταξη / διαδικασία 185
6.1.2 Αποτελέσματα 189
6.2 Διάλυση μαρμάρου Διονύσου / κονιαμάτων 205
6.3 Βιβλιογραφία 6ου Κεφαλαίου 230
7 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Ιστορικών Κονιαμάτων από το Ρωμαϊκό Στάδιο Πατρών . 232
7.1 Επεξεργασία Δειγμάτων Ρωμαϊκού Σταδίου Πατρών 232
8 Συμπεράσματα – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα 255
8.1 Συμπεράσματα 255

8.1.1 Συμπεράσματα - Σύνθεση Ανθρακικού Ασβεστίου ($CaCO_3$) 255
8.1.2 Συμπεράσματα - Σύνθεση Άμορφης Σίλικας (SiO_2)..... 255
8.1.3 Σύνθεση Και Εναπόθεση Υλικών Προστασίας Σε Δομικά Υλικά Μνημείων .. 256
8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα 257

Πίνακας 1.1. Διαλυτότητα των κρυσταλλικών δομών του ανθρακικού ασβεστίου 27
Πίνακας 2.1. Κατηγορίες κολλοειδών συστημάτων [7]..... 65
Πίνακας 4.1. Παρασκευή πρότυπων ρυθμιστικών διαλυμάτων 102
Πίνακας 4.2. Πειραματικές Συνθήκες καταβύθισης $CaCO_3$. 25°C, διάρκεια 2.5 min..... 103
Πίνακας 4.3. Πειραματικές Συνθήκες για την καταβύθιση αμόρφου $CaCO_3$. 25°C, διάρκεια 2.5 min..... 104
Πίνακας 4.4. Αιωρήματα σωματιδίων του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) - Αποτελέσματα 157
Πίνακας 5.1. Συνθήκες σύνθεσης αιωρημάτων SiO_2. 25°C, διάρκεια καταβύθισης 1.5 hr.. 163
Πίνακας 5.2. Συνθήκες σύνθεσης αιωρημάτων SiO_2 με χρήση αιθανολικών διαλυμάτων τασιεργών ουσιών. 25°C, διάρκεια καταβύθισης 1.5 hr..... 163
Πίνακας 5.3. Σύνθεση αιωρημάτων σωματιδίων του οξειδίου του πυριτίου (σίλικα / SiO_2) απουσία και παρουσία τασιενεργών ουσιών (SDS, CTAB) - Αποτελέσματα 181
Πίνακας 6.1. Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης $CaCO_3$ (ACC)..... 186
Πίνακας 6.2. Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης SiO_2 186
Πίνακας 6.3. Πειραματικές συνθήκες μελέτης της κινητικής της διάλυσης μαρμάρου Διονύσου σε ακόρεστα διαλύματα ανθρακικού ασβεστίου. 25^0C, pH 6.50, 0.1M NaCl 188
Πίνακας 6.4.Ειδική επιφάνεια (BET), όγκος πόρων (υπολογισμένος από την ισόθερμη BET) και ποσότητα στερεού που εναποτίθεται στο κονιοποιημένο μάρμαρο Διονύσου 190
Πίνακας 6.5. Ρυθμός διάλυσης του μαρμάρου Διονύσου απουσία και παρουσία επικαλύψεων ACC και SiO_2..... 207
Πίνακας 6.6. Ρυθμός διάλυσης του μαρμάρου Διονύσου απουσία και παρουσία εναποθέσεων νανοσωματιδίων τα οποία παρασκευάσθηκαν (ACC, SiO_2, ΣΥ1, ΣΥ2). 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl..... 210
Πίνακας 6.7. Ρυθμός διάλυσης του Κονιάματος 1 απουσία και παρουσία εναποθέσεων νανοσωματιδίων τα οποία παρασκευάσθηκαν (ACC, SiO_2, ΣΥ1, ΣΥ2). 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl 214
Πίνακας 6.8. Ρυθμός διάλυσης του Κονιάματος 2 απουσία και παρουσία εναποθέσεων νανοσωματιδίων τα οποία παρασκευάσθηκαν (ACC, SiO_2, ΣΥ1, ΣΥ2). 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl 218
Πίνακας 6.9. Ρυθμός διάλυσης του Κονιάματος 3 απουσία και παρουσία εναποθέσεων νανοσωματιδίων τα οποία παρασκευάσθηκαν (ACC, SiO_2, ΣΥ1, ΣΥ2). 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl 222
Πίνακας 7.1. Αποτελέσματα μετρήσεων % αδρανών, ενεργού πορώδους και φαινόμενου ειδικού βάρους..... 234
Πίνακας 7.2. Κοκκομετρική ανάλυση 235
Πίνακας 7.3. Κοκκομετρική ανάλυση 236
Πίνακας 7.4. Κοκκομετρική ανάλυση 236

Πίνακας 7.5. Σύσταση δειγμάτων Ρωμαϊκού Σταδίου μέσω της μαθηματικής εξίσωσης ... 252

Εικόνα 1.1. Παρθενώνας [5] ... 26
Εικόνα 1.2. Κρύσταλλοι ασβεστίτη (Bar 1 μm) (φωτογραφία SEM) [16] ... 29
Εικόνα 1.3. Μοναδιαία κυψελίδα ασβεστίτη [18] ... 30
Εικόνα 1.4. Κρύσταλλοι ασβεστίτη από την περιοχή Elmwood Mine, Carthage, Smith County, Tennessee, USA [18] ... 30
Εικόνα 1.5. Κρύσταλλοι αραγωνίτη (φωτογραφία SEM) [22] ... 31
Εικόνα 1.6. Μοναδιαία κυψελίδα αραγωνίτη [18] ... 31
Εικόνα 1.7. Κρύσταλλοι ασβεστίτη από την περιοχή Gergovie, La Roche-Blanche, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme, Auvergne-Rhône-Alpes, France [18] ... 32
Εικόνα 1.8. Κρύσταλλοι βατερίτη (Bar 2 μm) (φωτογραφία SEM) [16] ... 32
Εικόνα 1.9. Μοναδιαία κυψελίδα βατερίτη [18] ... 33
Εικόνα 1.10. Κρύσταλλοι ασβεστίτη από την περιοχή San Vito Quarry, San Vito, Ercolano, Metropolitan City of Naples, Campania, Italy [18] ... 33
Εικόνα 1.11. Κρύσταλλοι ικαΐτη (φωτογραφία SEM) [24] ... 34
Εικόνα 1.12. Κρύσταλλοι ικαΐτη από την περιοχή Olenitsa River, White Sea Coast, Murmansk Oblast, Russia [18] ... 34
Εικόνα 1.13. Κρύσταλλοι μονοένυδρου ανθρακικού ασβεστίου (φωτογραφία SEM) [24] ... 35
Εικόνα 1.14. Κρύσταλλοι μονοένυδρου ανθρακικού ασβεστίου από την περιοχή Lake Fellmongery, Robe, District Council of Robe, South Australia, Australia [18] ... 35
Εικόνα 1.15. Άμορφο ανθρακικό ασβέστιο (Bar 1 μm) (φωτογραφία SEM) [16] ... 36
Εικόνα 1.16. Κρυσταλλική δομή διοξειδίου του πυριτίου [28] ... 37
Εικόνα 1.17. Άμορφη σίλικα (Bar 100nm) (φωτογραφία SEM) [16] ... 37
Εικόνα 1.18. Ζαχαροειδής διάβρωση [5] ... 38
Εικόνα 1.19. Γυψοποίηση μαρμάρου [5] ... 38
Εικόνα 1.20. Φθορές λόγω ατμοσφαιρικής ρύπανσης [5] ... 39
Εικόνα 1.21. Αποσάθρωση και απολεπίσεις ... 40
Εικόνα 1.22. ΜΙκροκυψελοειδής φθορά [5] ... 40
Εικόνα 1.23. Αστοχία παλαιότερων επεμβάσεων συντήρησης [5] ... 41
Εικόνα 1.24. Βιολογική φθορά [5] ... 41

Σχήμα 1.1. Μεταβολή του ιοντικού γινομένου ενεργοτήτων των πολυμορφικών κρυσταλλικών φάσεων του ανθρακικού ασβεστίου συναρτήσει της θερμοκρασίας [13] ... 28
Σχήμα 2.1. Διάγραμμα διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος: Μεταβολή της διαλυτότητας άλατος συναρτήσει της θερμοκρασίας [5] ... 50
Σχήμα 2.2. Διμοριακή αντίδραση προσθήκης μορίων διαλυμένης ουσίας κατά το σχηματισμό κρίσιμου πυρήνα [5] ... 55
Σχήμα 2.3. Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος συναρτήσει της ακτίνας του σχηματιζόμενου πυρήνα [5] ... 57
Σχήμα 2.4. Διανύσματα επιφανειακής τάσης στις διεπιφάνειες των τριών φάσεων υποστρώματος (s), κρυστάλλου (c) και διαλύματος (l) [5] ... 59
Σχήμα 2.5. Μηχανισμός επιφανειακής ενέργειας (a) Ιδανική επικάλυψη, (b) Επικαλυπτόμενη ανάπτυξη [5] ... 61

Σχήμα 2.6. Κρυσταλλική ανάπτυξη: (a) μεταφορά της δομικής μονάδας στο σημείο ενσωμάτωσής της στο κρυσταλλικό πλέγμα (b) ολοκλήρωση του μονομοριακού στρώματος (c) επιφανειακή πυρηνογένεση 62
Σχήμα 2.7. Εξέλιξη του φαινομένου της κρυστάλλωσης σε ελικοειδή μορφή [5] 63
Σχήμα 2.8. Εξάρτηση της ταχύτητας κρυσταλλικής ανάπτυξης από τον σχετικό υπερκορεσμό σύμφωνα με το πρότυπο BCF, (I) Παραβολική, (II) Γραμμική [5] 63
Σχήμα 2.9. Αλληλεπίδραση DLVO [6] 67
Σχήμα 2.10. Σχηματική απεικόνιση της κατανομής των ιόντων ηλεκτρολυτικού διαλύματος στη διεπιφάνεια φορτισμένου σωματιδίου-ηλεκτρολύτη, σύμφωνα με το μοντέλο Stern [8] 68
Σχήμα 2.11. Ελαιοδιαλυτά μικύλλια [8] 69
Σχήμα 2.12. Μετά νατρίου άλας του θειικού δωδεκυλίου [9] 70
Σχήμα 2.13. Βρωμίδιο του δεκαεξυλοτριμεθυλαμμωνίου (CTAB) [10] 71
Σχήμα 2.14. Μοντέλο Kossel για την επιφάνεια ενός κρυστάλλου [11] 73
Σχήμα 2.15. Σχηματική παράσταση διάλυσης [11] 74
Σχήμα 2.16. Σχηματική παράσταση της μερικής ενυδάτωσης δομικής μονάδας [11] 74
Σχήμα 4.1. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης: 1: Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, 2: Μαγνητικός αναδευτήρας, 3: Συνδυασμένο ηλεκτρόδιο υάλου/Ag/AgCl για μετρήσεις pH. 4: Πεχάμετρο, 5: Προστιθέμενα διαλύματα, 6: Θερμοστατούμενο υδατόλουτρο 104
Σχήμα 4.2. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, απουσία τασιενεργών ουσιών. Συνθήκες Πειράματος 1 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=1075h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 105
Σχήμα 4.3. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, απουσία τασιενεργών ουσιών. Συνθήκες Πειράματος 1 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=1075h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 105
Σχήμα 4.4. Κατανομή τιμών ζ-δυναμικού σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου σε αιωρήματά τους στο μητρικό διάλυμα καταβύθισης με εφαρμογή υπερήχων διαφορετικής διάρκειας. 25°C. 107
Σχήμα 4.5. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων X (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 1) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) απουσία τασιενεργών ουσιών 107
Σχήμα 4.6. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 1) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) απουσία τασιενεργών ουσιών 108
Σχήμα 4.7. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 1) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) απουσία τασιενεργών ουσιών 108
Σχήμα 4.8. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 1) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) απουσία τασιενεργών ουσιών 109
Σχήμα 4.9. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 1 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) απουσία τασιενεργών ουσιών, (α) bar=2 μm, (β) bar=1 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=2 μm 110
Σχήμα 4.10. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων,

παρουσία 1 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 2 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=750h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 111
Σχήμα 4.11. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 1 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 2 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=750h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h..... 111
Σχήμα 4.12. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 2) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm SDS 112
Σχήμα 4.13. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 2) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm SDS 113
Σχήμα 4.14. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 2) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm SDS 113
Σχήμα 4.15. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 2) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm SDS 114
Σχήμα 4.16. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 2 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm SDS, (α) bar=2 μm, (β) bar=1 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=10 μm 115
Σχήμα 4.17. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 3 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=950h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h..... 116
Σχήμα 4.18. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 3 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=950h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 116
Σχήμα 4.19. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 3) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm SDS 117
Σχήμα 4.20. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 3) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm SDS 118
Σχήμα 4.21. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 3) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm SDS 118
Σχήμα 4.22. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 3) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm SDS 119
Σχήμα 4.23. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 3 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm SDS, (α) bar=1 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=20 μm, (δ) bar=2 μm 120
Σχήμα 4.24. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 50 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 4 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=725h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h..... 121

Σχήμα 4.25. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 50 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 4 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=725h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 121
Σχήμα 4.26. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 4) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 50 ppm SDS 122
Σχήμα 4.27. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 4) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 50 ppm SDS 123
Σχήμα 4.28. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 4) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 50 ppm SDS 124
Σχήμα 4.29. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 4) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 50 ppm SDS 125
Σχήμα 4.30. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 4 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 50 ppm SDS, (α) bar=2 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=2 μm 126
Σχήμα 4.31. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 100 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 5 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=240h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h..... 127
Σχήμα 4.32. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 100 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 5 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=240h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 127
Σχήμα 4.33. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 5) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm SDS 128
Σχήμα 4.34. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 5) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm SDS 129
Σχήμα 4.35. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 5) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm SDS 130
Σχήμα 4.36. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 5) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm SDS 131
Σχήμα 4.37. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 5 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm SDS, (α) bar=10 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=2 μm..... 131
Σχήμα 4.38. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία SDS. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2)..... 132
Σχήμα 4.39. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία SDS. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) 133

Σχήμα 4.40. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 1ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 6 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h..... 134
Σχήμα 4.41. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 1 ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 6 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 134
Σχήμα 4.42. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 6) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm CTAB 135
Σχήμα 4.43. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 6) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm CTAB 136
Σχήμα 4.44. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 6) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm CTAB 137
Σχήμα 4.45. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 6) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm CTAB 137
Σχήμα 4.46. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 6 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm CTAB, (α) bar=2 μm, (β) bar=200 nm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=2 μm 138
Σχήμα 4.47. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 7 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h..... 139
Σχήμα 4.48. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 7 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 139
Σχήμα 4.49. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 7) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm CTAB 140
Σχήμα 4.50. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 7) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm CTAB 141
Σχήμα 4.51. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 7) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm CTAB 142
Σχήμα 4.52. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 7) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm CTAB 142
Σχήμα 4.53. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 7 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm CTAB, (α) bar=200 nm, (β) bar=200 nm, (γ) bar=200 nm, (δ) bar=2 μm 143
Σχήμα 4.54. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων,

παρουσία 100 ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 8 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h..... 144
Σχήμα 4.55. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 100 ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 8 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 144
Σχήμα 4.56. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 8) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm CTAB 145
Σχήμα 4.57. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 8) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm CTAB 146
Σχήμα 4.58. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 8) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm CTAB 147
Σχήμα 4.59. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 8) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm CTAB 147
Σχήμα 4.60. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 6 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm CTAB, (α) bar=2 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=2 μm..... 148
Σχήμα 4.61. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) 149
Σχήμα 4.62. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) 150
Σχήμα 4.63. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία CTAB..... 151
Σχήμα 4.64. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία CTAB 152
Σχήμα 4.65. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία CTAB..... 153
Σχήμα 4.66. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία CTAB..... 154
Σχήμα 4.67. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία SDS και CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2)..... 155
Σχήμα 4.68. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία SDS και CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) 155
Σχήμα 4.69. (α) Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (ACC) το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.3), (β) Μορφολογία του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.3)..... 156
Σχήμα 4.70. Αιωρήματα $CaCO_3$ σε ισοπροπυλική αλκοόλη. Μορφολογική εξέλιξη σε συνάρτηση με το χρόνο. (α) 1 ημέρα (bar=1 μm), (b) 6 ημέρες (bar=1 μm), (γ) 8 ημέρες

(bar=2 μm), (δ) 9 ημέρες (bar=2 μm), (ε) 13 ημέρες (bar=1 μm), (στ) 14 ημέρες (bar=1 μm) 157
Σχήμα 5.1. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης: 1: Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, 2: Μαγνητικός αναδευτήρας, 3: Προστιθέμενα διαλύματα, 4: Θερμοστατούμενο υδατόλουτρο 5: πώμα..... 164
Σχήμα 5.2. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, απουσία τασιενεργών ουσιών. Συνθήκες Πειράματος 1 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h..... 165
Σχήμα 5.3. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, απουσία τασιενεργών ουσιών. Συνθήκες Πειράματος 1 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 165
Σχήμα 5.4. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του οξειδίου του πυριτίου το οποίο παρασκευάσθηκε με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 1) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) απουσία τασιενεργών ουσιών 166
Σχήμα 5.5. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του οξειδίου του πυριτίου τα οποία παρασκευάσθηκαν με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 1) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) απουσία τασιενεργών ουσιών..... 167
Σχήμα 5.6. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 1 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 2 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 167
Σχήμα 5.7. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 1 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 2 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h..... 168
Σχήμα 5.8. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του οξειδίου του πυριτίου το οποίο παρασκευάσθηκε με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 2) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 1 ppm SDS 169
Σχήμα 5.9. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του οξειδίου του πυριτίου τα οποία παρασκευάσθηκαν με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 2) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 1 ppm SDS..... 169
Σχήμα 5.10. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 5 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 3 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 170
Σχήμα 5.11. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 5 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 3 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h..... 170
Σχήμα 5.12. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του οξειδίου του πυριτίου το οποίο παρασκευάσθηκε με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 3) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 5 ppm SDS 171
Σχήμα 5.13. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του οξειδίου του πυριτίου τα οποία παρασκευάσθηκαν με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 3) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 5 ppm SDS..... 172

Σχήμα 5.14. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 4 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 172
Σχήμα 5.15. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 4 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h 173
Σχήμα 5.16. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων X (XRD) του οξειδίου του πυριτίου το οποίο παρασκευάσθηκε με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 4) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 10 ppm SDS 173
Σχήμα 5.17. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του οξειδίου του πυριτίου τα οποία παρασκευάσθηκαν με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 4) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 10 ppm SDS 174
Σχήμα 5.18. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία SDS. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) 175
Σχήμα 5.19. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία SDS. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) 175
Σχήμα 5.20. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) ... 176
Σχήμα 5.21. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) 176
Σχήμα 5.22. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων X (XRD) του οξειδίου του πυριτίου το οποίο παρασκευάσθηκε με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία CTAB 177
Σχήμα 5.23. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του οξειδίου του πυριτίου τα οποία παρασκευάσθηκαν με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία CTAB 178
Σχήμα 5.24. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 1 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) απουσία τασιενεργών ουσιών, (bar=100 nm) 178
Σχήμα 5.25. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία SDS (υδατικού / αιθανολικού). Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1, Πίνακας 5.2) 179
Σχήμα 5.26. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία SDS (υδατικού / αιθανολικού). Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1, Πίνακας 5.2) 179
Σχήμα 5.27. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία CTAB (υδατικού / αιθανολικού). Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1, Πίνακας 5.2) 180
Σχήμα 5.28. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση

υπερήχων, παρουσία CTAB (υδατικού / αιθανολικού). Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1, Πίνακας 5.2) 180
Σχήμα 6.1. Πειραματική διάταξη σύνθεσης υλικών εναπόθεσης. 1: batch αντιδραστήρας, ... 186
Σχήμα 6.2. Πειραματική διάταξη διάλυσης υλικών εναπόθεσης. 1: batch αντιδραστήρας, 2: μαγνητικός αναδευτήρας, 3: εμβολοφόρες αντλίες για προστιθέμενα διαλύματα, 4: ηλεκτρόδιο υάλου/Ag/AgCl, 5: ηλεκτρονικός υπολογιστής, 6: θερμοστατούμενο λουτρό . 188
Σχήμα 6.3. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου (α)(bar=2 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=20 μm), (δ) (bar=1 μm)..... 191
Σχήμα 6.4. Επιφανειακή κάλυψη κόκκων μαρμάρου Διονύσου με ACC, μέθοδος CCA (bar=1 μm)..... 191
Σχήμα 6.5. Επιφανειακή κάλυψη κόκκων μαρμάρου Διονύσου με ACC, μέθοδος CCB: (α) (bar=2 μm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=200 nm) 192
Σχήμα 6.6. Επιφανειακή κάλυψη κόκκων μαρμάρου Διονύσου με ACC, μέθοδος CCC: (α) (bar=2 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=2 μm) 192
Σχήμα 6.7. Επιφανειακή κάλυψη κόκκων μαρμάρου Διονύσου με SiO_2, μέθοδος AmSiA: (α) (bar=200 nm), (β) (bar=300 nm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=1 μm)..... 193
Σχήμα 6.8. Επιφανειακή κάλυψη κόκκων μαρμάρου Διονύσου με SiO_2, μέθοδος AmSiB: (α) (bar=1 μm), (β) (bar= 1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=2 μm) 194
Σχήμα 6.9. Σύνθετο υλικό 1 (ΣΥ1): (α) (bar=2 μm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=2 μm)..... 194
Σχήμα 6.10. Σύνθετο υλικό 2 (ΣΥ2): (α) (bar=200 nm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=2 μm), (δ) (bar=200 nm) 195
Σχήμα 6.11. Σχηματική απεικόνιση Σύνθετου Υλικού 1 (ΣΥ1)..... 195
Σχήμα 6.12. Σχηματική απεικόνιση Σύνθετου Υλικού 2 (ΣΥ2)..... 195
Σχήμα 6.13. μάρμαρο Διονύσου μετά την επεξεργασία με ΣΥ1, (α) bar=5 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=10 μm, (δ) bar=1 μm 196
Σχήμα 6.14. μάρμαρο Διονύσου μετά την επεξεργασία με ΣΥ2, (α) bar=5 μm, (β) bar=5 μm, (γ) bar=3 μm, (δ) bar=5 μm 197
Σχήμα 6.15. Κόκκοι κονιάματος 1 (α) (bar=20 μm), (β) (bar=20 μm), (γ) (bar=2 μm), (δ) (bar=2 μm)..... 197
Σχήμα 6.16. Κονίαμα 1 μετά την επεξεργασία με ACC, (α) bar=2 μm, (β) bar=1 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=1 μm 198
Σχήμα 6.17. Κονίαμα 1 μετά την επεξεργασία με SiO_2, (α) bar=200 nm, (β) bar=1 μm, (γ) bar= 200 nm, (δ) bar=1 μm..... 198
Σχήμα 6.18. Κονίαμα 1 μετά την επεξεργασία με ΣΥ1, (α) bar=5 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=10 μm, (δ) bar=1 μm 199
Σχήμα 6.19. Κονίαμα 1 μετά την επεξεργασία με ΣΥ2, (α) bar=1 μm, (β) bar=500 nm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=3 μm 200
Σχήμα 6.20. Κονίαμα 2 μετά την επεξεργασία με ACC, (α) bar=1 μm, (β) bar=1 μm, (γ) bar=200 nm, (δ) bar=300 nm..... 200
Σχήμα 6.21. Κονίαμα 2 μετά την επεξεργασία με SiO_2, (α) bar=1 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=200 nm 201
Σχήμα 6.22. Κονίαμα 2 μετά την επεξεργασία με ΣΥ1, (α) bar=3 μm, (β) bar=5 μm, (γ) bar= 5 μm, (δ) bar=3 μm 201
Σχήμα 6.23. Κονίαμα 2 μετά την επεξεργασία με ΣΥ2, (α) bar=2 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=1 μm 202

Σχήμα 6.24. Κόκκοι κονιάματος 3 (α) (bar=2 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=10 μm), (δ) (bar=2 μm) 203
Σχήμα 6.25. Κονίαμα 3 μετά την επεξεργασία με ACC, (α) bar=2 μm, (β) bar=1 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=2 μm 203
Σχήμα 6.26. Κονίαμα 3 μετά την επεξεργασία με SiO_2, (α) bar=1 μm, (β) bar=200 nm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=1 μm 204
Σχήμα 6.27. Κονίαμα 3 μετά την επεξεργασία με ΣΥ1, (α) bar=10 μm, (β) bar=5 μm, (γ) bar=5 μm, (δ) bar=3 μm 204
Σχήμα 6.28. Κονίαμα 3 μετά την επεξεργασία με ΣΥ2, (α) bar=2 μm, (β) bar=500 nm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=500 nm 205
Σχήμα 6.29. Διάλυση μαρμάρου Διονύσου σε ακόρεστα διαλύματα ανθρακικού ασβεστίου (σ = 0,89), 25 °C, pH 6,50, 0,15 M NaCl; απουσία και παρουσία επικαλύψεων ACC με τις δύο μεθόδους. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου (β) Προσθήκη προτύπου διαλύματος 0.1 N HCl για τη διατήρηση σταθερού pH σε ακόρεστα διαλύματα. 206
Σχήμα 6.30. Διάλυση μαρμάρου Διονύσου σε ακόρεστα διαλύματα ανθρακικού ασβεστίου (σ = 0.89), 25 ◦C, pH 6.50, 0.15 M NaCl, απουσία και παρουσία επικαλύψεων SiO_2 με τις δύο μεθόδους. (α) Μεταβολή συγκεντρώσεως ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου (β) μεταβολή της συγκέντρωσης των πυριτικών συναρτήσει του χρόνου (γ) . Προσθήκη προτύπου διαλύματος 0.1 N HCl για τη διατήρηση σταθερού pH σε ακόρεστα διαλύματα. 207
Σχήμα 6.31. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού ασβεστίου, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης της σίλικας, (γ) Προστιθέμενος όγκος προτύπου διαλύματος 0,1 M HCl συναρτήσει του χρόνου κατά την έκθεση του μαρμάρου Διονύσου σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο. 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl 210
Σχήμα 6.32. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου μετά τη διάλυση (α) (bar=2 μm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=2 μm), (δ) (bar=1 μm) 211
Σχήμα 6.33. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου επικαλυπτόμενων με ACC μετά τη διάλυση (α) (bar=2 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=3 μm), (δ) (bar=2 μm) 212
Σχήμα 6.34. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου επικαλυπτόμενων με SiO_2 μετά τη διάλυση (α) (bar=1 μm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=2 μm), (δ) (bar=1 μm) 212
Σχήμα 6.35. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου επικαλυπτόμενων με ΣΥ1 μετά τη διάλυση (α) (bar=5 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=5 μm), (δ) (bar=4 μm) 213
Σχήμα 6.36. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου επικαλυπτόμενων με ΣΥ2 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=2 μm) 213
Σχήμα 6.37. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού ασβεστίου, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης της σίλικας, (γ) Προστιθέμενος όγκος προτύπου διαλύματος 0,1 M HCl συναρτήσει του χρόνου κατά την έκθεση του Κονιάματος 1 σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο. 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl 214
Σχήμα 6.38. Κόκκοι Κονιάματος 1 μετά τη διάλυση (α) (bar=1 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=2 μm), (δ) (bar=1 μm) 215
Σχήμα 6.39. Κόκκοι Κονιάματος 1 επικαλυπτόμενων με ACC μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=3 μm) 216
Σχήμα 6.40. Κόκκοι Κονιάματος 1 επικαλυπτόμενων με ΣΥ1 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=200 nm), (δ) (bar=200 nm) 216
Σχήμα 6.41. Κόκκοι Κονιάματος 1 επικαλυπτόμενων με ΣΥ2 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=200 nm), (δ) (bar=200 nm) 217

Σχήμα 6.42. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού ασβεστίου, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης της σίλικας, (γ) Προστιθέμενος όγκος προτύπου διαλύματος 0,1 M HCl συναρτήσει του χρόνου κατά την έκθεση του Κονιάματος 2 σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο. 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl 218
Σχήμα 6.43. Κόκκοι Κονιάματος 2 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=200 nm), (δ) (bar=1 μm) 219
Σχήμα 6.44. Κόκκοι Κονιάματος 2 επικαλυπτόμενων με ACC μετά τη διάλυση (α) (bar=3 μm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=1 μm) 219
Σχήμα 6.45. Κόκκοι Κονιάματος 2 επικαλυπτόμενων με SiO_2 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=200 nm), (δ) (bar=1 μm) 220
Σχήμα 6.46. Κόκκοι Κονιάματος 2 επικαλυπτόμενων με ΣΥ1 μετά τη διάλυση (α) (bar=1 μm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=1 μm) 220
Σχήμα 6.47. Κόκκοι Κονιάματος 2 επικαλυπτόμενων με ΣΥ2 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=2 μm) 221
Σχήμα 6.48. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού ασβεστίου, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης της σίλικας, (γ) Προστιθέμενος όγκος προτύπου διαλύματος 0,1 M HCl συναρτήσει του χρόνου κατά την έκθεση του Κονιάματος 3 σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο. 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl 222
Σχήμα 6.49. Κόκκοι Κονιάματος 3 μετά τη διάλυση (α) (bar=2 μm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=200 nm) 223
Σχήμα 6.50. Κόκκοι Κονιάματος 3 επικαλυπτόμενων με ACC μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=1 μm) 223
Σχήμα 6.51. Κόκκοι Κονιάματος 3 επικαλυπτόμενων με SiO_2 μετά τη διάλυση (α) (bar=1 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=1 μm) 224
Σχήμα 6.52. Κόκκοι Κονιάματος 3 επικαλυπτόμενων με ΣΥ2 μετά τη διάλυση (α) (bar=1 μm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=200 nm), (δ) (bar=1 μm) 224
Σχήμα 6.53. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού ασβεστίου, (β) Προστιθέμενος όγκος προτύπου διαλύματος 0,1 M HCl συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάλυση του μαρμάρου Διονύσου, σε ακόρεστα διαλύματα ανθρακικού ασβεστίου, με σχετική ακορεστότητα ως προς ασβεστίτη 0,97, 0,89, 0,91, 0,93. 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl 225
Σχήμα 6.54. Ρυθμός διάλυσης μαρμάρου Διονύσου συναρτήσει της σχετικής ακορεστότητας ως προς ασβεστίτη 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl 226
Σχήμα 7.1. Περιθλασιογράμματα Ακτίνων Χ (XRD) για τα κονιάματα 249
Σχήμα 7.2. Δείγματα των κονιαμάτων, (α) bar=10μm, (β) bar=10μm, (γ) bar=2μm, (δ) bar=2μm, (ε) bar=10μm, (στ) bar=2μm, (ζ) bar=10μm, (η) bar=10μm, (θ) bar=10μm 249
Σχήμα 7.3. Δείγματα των κονιαμάτων, (α) bar=10μm, (β) bar=2μm, (γ) bar=2μm, (δ) bar=2μm, (ε) bar=2μm, (στ) bar=2μm, (ζ) bar=2μm, (η) bar=2μm, (θ) bar=1μm 250
Σχήμα 7.4. Δείγματα των κονιαμάτων, (α) bar=2μm, (β) bar=2μm, (γ) bar=20μm, (δ) bar=2μm, (ε) bar=2μm, (στ) bar=2μm 250
Σχήμα 7.5. Μαθηματική εξίσωση για προσδιορισμό της σύστασης δειγμάτων αποτελούμενων από (Calcite – Quartz) από περιθλασιογράμματα XRD 251

Περίληψη

Η πολιτιστική κληρονομιά χαρακτηρίζει την ιδιαιτερότητα μιας κοινωνίας. Αποτελεί, δε, το κληροδότημα άυλων και υλικών χαρακτηριστικών από προηγούμενες γενιές, τα οποία διατηρούνται στο παρόν και παραχωρούνται στις μελλοντικές γενιές. Είναι μοναδική και αναντικατάστατη για την εκάστοτε κοινωνία, γεγονός το οποίο καθιστά τον σύγχρονο πολιτισμό υπεύθυνο για την διαφύλαξη της. Τα περισσότερα ιστορικά μνημεία αποτελούνται κυρίως από μάρμαρο και ασβεστόλιθο. Με την πάροδο του χρόνου, την επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών, (όξινη βροχή, υγρασία, άνεμος και μεταβολές της θερμοκρασίας), σε συνδυασμό με τη δομή του υλικού, καθώς και με τις ανθρώπινες επεμβάσεις, υφίστανται εκτεταμένη φθορά. Τα άλατα τα οποία σχηματίζονται στο εσωτερικό των πόρων των δομικών υλικών, καθώς και η ανάπτυξη μικροοργανισμών στις επιφάνειές τους, αποτελούν επιβαρυντικούς παράγοντες για την ακεραιότητα των δομικών στοιχείων των μνημείων, το κύριο συστατικό των οποίων είναι ο ασβεστόλιθος. Κρίνεται, λοιπόν, απαραίτητη η ανάπτυξη μεθόδων με σκοπό την προστασία και την αποκατάσταση της φθοράς των δομικών υλικών των ιστορικών μνημείων. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρόποι προστασίας της επιφάνειας ασβεστολιθικών δομικών υλικών με την ανάπτυξη αιωρημάτων ναοσωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου και αμόρφου διοξιδίου του πυριτίου τα οποία έχουν δομική συνάφεια σε μοριακό επίπεδο με τους κρυσταλλίτες του ανθρακικού ασβεστίου, της βασικής χημικής δομικής μονάδας των ασβεστολιθικών υλικών.

Το πρώτο μέρος της εργασίας περιλαμβάνει τη σύνθεση αιωρημάτων ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) και τη μελέτη της σταθερότητάς τους συναρτήσει του χρόνου. Για το σκοπό αυτό έλαβε χώρα καταβύθιση ανθρακικού ασβεστίου, υπό συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και συγκεντρώσεις υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου ασβεστίου ($CaCl_2$) και ανθρακικού διμεθυλίου (dimethyl carbonate, DMC). Τα στερεά που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν με τις παρακάτω φυσικοχημικές μεθόδους: Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD), μέτρηση της ειδικής επιφάνειας με φυσική ρόφηση αζώτου (BET), θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), φασματοσκοπία απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) και φασματοσκοπία Raman (microRaman Spectroscopy). Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός, έγινε με τη βοήθεια ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Επετεύχθη σύνθεση κρυσταλλικών σωματιδίων (βατερίτη, ασβεστίτη και αραγωνίτη) με μέση διάμετρο μερικών μικρομέτρων αλλά και αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου, οι κρυσταλλίτες του οποίου είχαν μέση διάμετρο 750nm. Η έκθεση των αιωρημάτων των παρασκευασμάτων σε υπερήχους (37kHz, 2 λεπτά) ευνόησε την αποσσυσωμάτωση των σωματιδίων, για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 100 ωρών. Μελετήθηκε, επιπλέον, η επίδραση της παρουσίας δύο τασιενεργών ουσιών, ενός ανιοντικού (sodium sodecyl sulfate, SDS) και ενός κατιοντικού (cetrimonium bromide, CTAB) σε διάφορες συγκεντρώσεις στα αιωρήματα του ανθρακικού ασβεστίου τα οποία παρασκευάσθηκαν. Μελετήθηκε η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων και οι τιμές του ζ δυναμικού με στόχο τη διερεύνηση της σταθερότητας των αιωρημάτων συναρτήσει του χρόνου. Παρουσία του τασιενεργού CTAB παρατηρήθηκε μείωση της σταθερότητας των αιωρημάτων αυξονομένης της συγκέντρωσής του. Αυξανομένης, δε, της συγκέντρωσης του τασιενεργού SDS, μετά τις 100 ώρες, παρατηρήθηκε αύξηση της συσσωμάτωσης.

Το δεύτερο μέρος της εργασίας περιλαμβάνει την σύνθεση αιωρημάτων νανοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου (σίλικας / SiO_2) τα οποία έχουν πολύ καλή πλεγματική συμβατότητα

με τους κρυσταλλίτες του ασβεστίτη κατά κύριο λόγο. Η σύνθεση νανοσωματιδίων σίλικας πραγματοποιήθηκε με την υδρόλυση ορθοπυριτικού τετραααιθυλίου (TEOS) σε θερμοκρασία 25^{o}C, σε συγκέντρωση TEOS 0,29M υπό συνεχή ανάδευση. Μελετήθηκε η σταθερότητα των αιωρημάτων σε διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης. Μετά το διαχωρισμό τους από την υγρή φάση τα στερεά χαρακτηρίσθηκαν με τις μεθόδους οι οποίες προαναφέρθηκαν. Μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας των τασιενεργών ουσιών sodium dodecyl sulfate (SDS) και cetrimonium bromide (CTAB) διαφορετικών συγκεντρώσεων στα αιωρήματα της σίλικας, τα οποία παρασκευάσθηκαν. Τέλος, μελετήθηκε η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων καθώς και των τιμών του ζ δυναμικού, προκειμένου να διερευνηθεί η σταθερότητα των αιωρημάτων συναρτήσει του χρόνου. Τα νανοσωματίδια άμορφης σίλικας τα οποία παρασκευάσθηκαν είχαν μέση διάμετρο της τάξης των 200nm, ενώ η χρήση των υπερήχων δεν οδήγησε σε μικρότερο μέσο μέγεθος των σωματιδίων των αιωρημάτων. Επιπλέον, η παρουσία του τασιενεργού SDS στα αιωρήματα στην περιοχή συγκεντρώσεων, είχε ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση των αντιστοίχων αιωρημάτων. Τόσο το μέγεθος των σωματιδίων, όσο και το ζ δυναμικό των αιωρημάτων παρέμενε σταθερό σε βάθος χρόνου ενός μήνα.

Το τρίτο μέρος της εργασίας περιλαμβάνει την παρασκευή αιωρημάτων ανθρακικού ασβεστίου, σίλικας καθώς και δυο σύνθετων υλικών, διαφορετικής σύστασης ως προς ανθρακικό ασβέστιο και τη σίλικα. Τα υλικά είναι: σύνθετο υλικό 1 (ΣΥ1): 69% $CaCO_3$ / 31% SiO_2 και το σύνθετο υλικό (ΣΥ2): 97% $CaCO_3$ / 3% SiO_2. Ακολούθησε η εναπόθεση άμορφου ανθρακικού ασβεστίου, άμορφης σίλικας, ΣΥ1 και ΣΥ2 σε υποστρώματα μαρμάρου Διονύσου και τριών κονιαμάτων προέλευσης από ιστορικό μνημείο των Ελληνιστικών χρόνων. Τα τρία κονιάματα , τα οποία μελετήθηκαν διέφεραν ως προς την σύσταση σε ανθρακικό ασβέστιο και σε σίλικα, καθώς και στην ύπαρξη ή μη αργιλοπυριτικών ενώσεων και ήταν τα εξής: 1: 39% SiO_2 (και αργιλοπυριτικές ενώσεις) / 61% $CaCO_3$, 2: 50% SiO_2 / 50% $CaCO_3$ και 3: 57% SiO_2 / 43% $CaCO_3$. Το μάρμαρο Διονύσου είχε κονιοποιηθεί σε σφαιρόμυλο αχάτη, ενώ τα τρία κονιάματα είχαν υποστεί ελαφριά κονιοποίηση. Τα στερεά που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν μέσω μέτρησης της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων τους με φυσική ρόφηση αζώτου (BET), ενώ ο μορφολογικός χαρακτηρισμός έλαβε χώρα με ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Στη συνέχεια, μελετήθηκε η διάλυση του μαρμάρου και των τριών κονιαμάτων καθώς και όλων των στερεών υλικών που παρασκευάστηκαν, σε ακορεστότητα 0,89 ως προς ασβεστίτη, με σκοπό την μελέτη των ρυθμών διάλυσης των υλικών. Μέσω της σύγκρισης των ρυθμών διάλυσης του μαρμάρου και των κονιαμάτων με τους ρυθμούς διάλυσης του μαρμάρου και των κονιαμάτων με τις εναποθέσεις των υλικών που έλαβαν χώρα, προκύπτουν συμπεράσματα ως προς τον μηχανισμό ο οποίος διέπει τη διεργασία της διάλυσης, αλλά και της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίες με τα νανοσωματίδια τα οποία παρασκευάσθηκαν. Τέλος, ως σύστημα αναφοράς για την σύγκριση των αποτελεσμάτων μελετήθηκε ο μηχανισμός διάλυσης του μαρμάρου Διονύσου, μέσω πραγματοποίησης πειραμάτων διάλυσης σε διαφορετικές ακορεστότητες.

Abstract

Cultural heritage characterizes the particularity of a society. It is the inheritance of intangible and material characteristics from previous generations, which are preserved in the present and granted to future generations. It is unique and irreplaceable for each society, which makes modern culture responsible for its preservation. Most historical monuments are mainly made of marble and limestone. Over time, the effect of environmental conditions (acid rain, humidity, wind and temperature changes), combined with the structure of the material, as well as with human interventions, undergo extensive wear and tear. The salts that form inside the pores of the building materials, as well as the growth of microorganisms on their surfaces, are aggravating factors for them. Therefore, it is considered necessary to develop methods with the aim of protecting and restoring the deterioration of the building materials of the historical monuments.

The first part of the work includes the synthesis of calcium carbonate suspensions ($CaCO_3$) and the study of their stability over time. For this purpose, precipitation of calcium carbonate took place, under specific experimental conditions and concentrations of aqueous solutions of calcium chloride ($CaCl_2$) and dimethyl carbonate (DMC). The resulting solids were characterized by the following physicochemical methods: X-ray diffraction (XRD), measurement of the specific surface area by nitrogen sorption (BET), thermogravimetric analysis (TGA), infrared absorption spectroscopy (IR) and Raman spectroscopy (microRaman Spectroscopy). The morphological characterization was done with the help of scanning electron microscopy (SEM). Synthesis of crystalline particles (vaterite, calcite and aragonite) with an average diameter of a few micrometers was achieved, but also of amorphous calcium carbonate, the crystallites of which had an average diameter of 750nm. The exposure of the suspensions of the preparations to ultrasonic (37kHz, 2 minutes) favored the disaggregation of the particles, and the stabilization of the respective suspensions for time periods exceeding 100 hours. In addition, the effect of the presence of two surfactants, an anionic (sodium sodecyl sulfate, SDS) and a cationic (cetrimonium bromide, CTAB) at various concentrations on the calcium carbonate precipitate suspensions, was studied. The particle size distribution and the ζ potential values were studied with the aim of investigating the stability of the suspensions as a function of time. In the presence of the surfactant CTAB, a decrease in the stability of the suspensions was observed with increasing its concentration. Increasing the concentration of SDS surfactant, after 100 hours, an increase in aggregation was observed.

The second part of the work includes the synthesis of suspensions of silicon oxide nanoparticles (silica / SiO_2) which have a molecular structural affinity with the limestone building materials of the monuments. The synthesis was carried out by the hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS) at a temperature of 25°C, in a TEOS concentration of 0.29M under constant stirring. The stability of the suspensions at different composition conditions was studied. The resulting solids were characterized by physicochemical methods: X-ray diffraction (XRD), measurement of the specific surface area by natural nitrogen sorption (BET) and thermogravimetric analysis (TGA). The effect of the presence of the surfactants sodium

dodecyl sulfate (SDS) and cetrimonium bromide (CTAB) of different concentrations on the silica suspensions, which were prepared, was studied. Finally, the size distribution of the particles as well as the values of the ζ potential were studied, in order to investigate the stability of the suspensions as a function of time. The synthesis of amorphous silica nanoparticles with an average diameter of 200nm was observed, while the use of ultrasonic did not lead to a smaller average particle size of the suspensions. In addition, the use of SDS surfactant led to the synthesis of more stable suspensions. Both the particle size and the ζ potential of the suspensions remained constant over a period of one month.

The third part of the work includes the preparation of suspensions of calcium carbonate, silica as well as two composite materials, of different composition in terms of calcium carbonate and silica. The materials are: composite 1 (ΣΥ1): 69% $CaCO_3$ / 31% SiO_2 and composite (ΣΥ2): 97% $CaCO_3$ / 3% SiO_2. This was followed by the deposition of amorphous calcium carbonate, amorphous silica, ΣΥ1 and ΣΥ2 on substrates of Dionysus marble and three mortars. The three mortars studied differed in terms of calcium carbonate and silica composition, as well as the presence or absence of aluminosilicate compounds and were as follows: 1: 39% SiO2 (and aluminosilicate compounds) / 61% $CaCO_3$, 2: 50% SiO_2 / 50% $CaCO_3$ and 3: 57% SiO_2 / 43% CaCO3. The Dionysus marble was pulverized in an agate ball mill, while the three mortars were lightly pulverized. The resulting solids were characterized by measuring their specific surface area and pore volume by nitrogen sorption (BET), while morphological characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM). Next, the dissolution of the marble and the three mortars as well as all the solid materials prepared, at an unsaturation of 0.89 in terms of calcite, was studied in order to study the dissolution rates of the materials. By comparing the dissolution rates of marble and mortars with the dissolution rates of marble and mortars with the depositions of the materials that took place, conclusions are drawn as to the inhibition of the dissolution rate, depending on the deposition material. Finally, the dissolution mechanism of the Dionysos marble was studied, by performing dissolution experiments at different undersaturations.

1. Εισαγωγή

Πολιτιστική κληρονομιά

Η πολιτιστική κληρονομιά αποτελεί μέσο επικοινωνίας και μετάδοσης γνώσεων και αξιών. Χωρίζεται σε δύο κατηγορίες την άυλη και την υλική. Έχει κληροδοτηθεί από προηγούμενες γενιές, διατηρείται στο παρόν και παραχωρείται στο μέλλον, με απώτερο σκοπό να επωφεληθούν και οι επόμενες γενιές. Στην κατηγορία της υλικής πολιτιστικής κληρονομιάς έργα τέχνης, λογοτεχνία, μουσική, αρχαιολογικά αντικείμενα, κτίρια, μνημεία, ιστορικοί τόποι, ενώ σε αυτή της άυλης συμπεριλαμβάνονται ήθη, έθιμα και πρακτικές, όπου βασίζονται σε πνευματικές πεποιθήσεις και σε προφορικές παραδόσεις [1].

Περιβαλλοντικοί, φυσικοί, χημικοί και βιολογικοί παράγοντες συμβάλλουν στην αλλοίωση και την καταστροφή των μνημείων. Το φαινόμενο της όξινης βροχής [2], η παρουσία μικροοργανισμών στην επιφάνεια των μνημείων καθώς και η ανθρώπινη παρέμβαση κατά την αποκατάσταση των δομικών υλικών των μνημείων αποτελούν σημαντικούς παράγοντες δημιουργίας φθορών στα υλικά κατασκευής των μνημείων [3, 4]. Η αποκατάσταση των φθορών και η επιβράδυνση της επέκτασής τους στο δομικό υλικό είναι αναγκαίες για την διατήρηση των στοιχείων της πολιτιστικής κληρονομιάς.



Εικόνα 1.1. Παρθενώνας [5]

Δομικά υλικά ιστορικών μνημείων

Το μάρμαρο

Τα μνημεία και έργα τέχνης είναι κατασκευασμένα κυρίως από μάρμαρο, και έπειτα από ασβεστόλιθο και από άλλα πυριτικά υλικά. Το μάρμαρο αποτελείται από ασβεστίτη ($CaCO_3$) ή από συνδυασμό ασβεστίτη και δολομίτη ($CaMg(CO_3)_2$) και έχει δημιουργηθεί στη φύση από τη μεταμόρφωση ασβεστόλιθων. Είναι κρυσταλλικό και έχει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Τα μάρμαρα χωρίζονται σε είδη, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το χρώμα και τη σύσταση. Ο καθαρός ασβεστίτης είναι λευκός αλλά ορυκτές προσμίξεις συνήθως προσθέτουν χρώμα. Οι μηχανικές ιδιότητες, καθώς και άλλες όπως το πορώδες, ποικίλλουν ανάλογα με το είδος και τη σύσταση του εκάστοτε είδους μαρμάρου.

Το ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$)

Το ανθρακικό ασβέστιο, στις διάφορες κρυσταλλικές του μορφές, βρίσκεται πολύ συχνά στη φύση. Αποτελεί το 4% του φλοιού της γης [6].

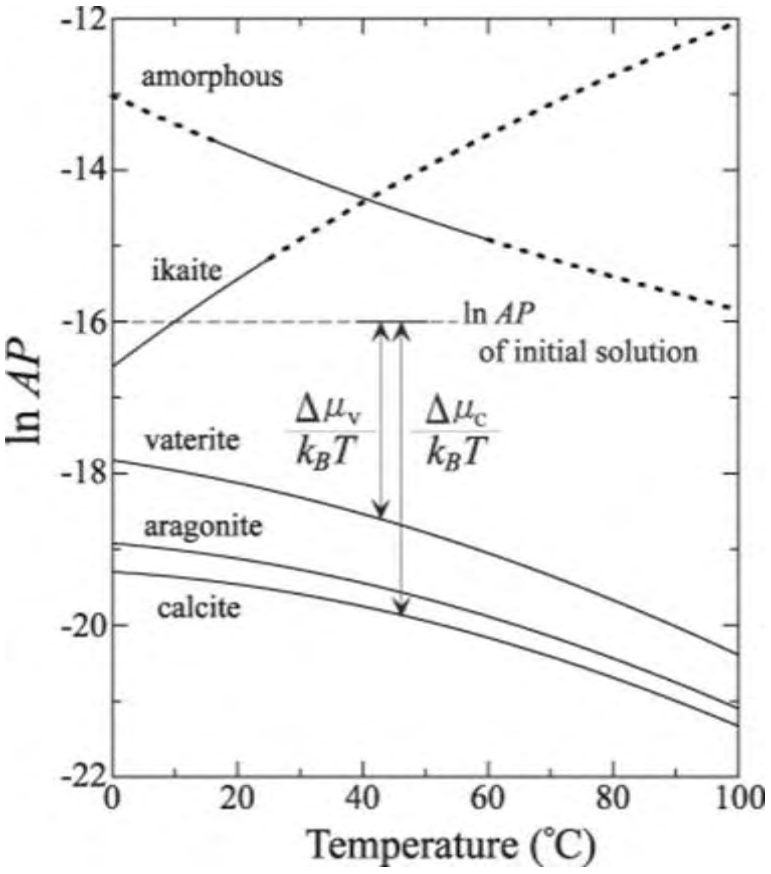
Το ανθρακικό ασβέστιο απαντάται σε έξι διαφορετικές μορφές, τις άνυδρες: ο ασβεστίτης, ο βατερίτης, ο αραγωνίτης καθώς και τρεις ακόμα, ασταθέστερες μορφές: ο ικαϊτης ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$, εξαένυδρο ανθρακικό ασβέστιο), το μονοένυδρο ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3 \cdot H_2O$) και το άμορφο ανθρακικό ασβέστιο (ACC) [7, 8]. Η σταθερότερη μορφή σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης είναι ο ασβεστίτης. Ο αραγωνίτης και ο βατερίτης αποτελούν ασταθείς φάσεις, με την εξής φθίνουσα σειρά θερμοδυναμικής σταθερότητας: ασβεστίτης < αραγωνίτης < βατερίτης [9]. Στον Πίνακας 1.1 παρατίθενται οι μορφές του κρυσταλλικού πλέγματος του ανθρακικού ασβεστίου καθώς και το γινόμενο διαλυτότητας για κάθε κρυσταλλική δομή [10].

Πίνακας 1.1. Διαλυτότητα των κρυσταλλικών δομών του ανθρακικού ασβεστίου

Μορφή ανθρακικού ασβεστίου	**Κρυσταλλική δομή**	**$-\log K_s$ (25°C)**	**Εξισώσεις για τη θερμοκρασία (T σε K, t σε°C)**
Άμορφο	-	6.40	$-\log Ks=6.1987+0.005336t+0.0001096t^2$ [10]
Ικαΐτης	Μονοκλινές	6.62	-logKs =1696/T+0.9336 [11]
Βατερίτης	Εξαγωνικό	7.91	-logKs=+172.1295+0.077993T-3074.688/T-71.595logT [12]
Αραγωνίτης	Ορθορομβικό	8.34	-logKs=+171.9773+0.077993T-2903.293/T-71.595logT [12]
Ασβεστίτης	Ρομβοεδρικό	8.48	-logKs =+171.9065+0.077993T-2839.319/T-71.595logT [12]

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 1.1) παρουσιάζονται οι καμπύλες ισορροπίας για τις αντιδράσεις σχηματισμού των διαφόρων φάσεων του ανθρακικού ασβεστίου, του λογαρίθμου του γινομένου ενεργοτήτων των ιότων ενός διαλύματος (lnAP) συναρτήσει της θερμοκρασίας (Temperature (°C)). Οι σχετικές θέσεις των καμπυλών ισορροπίας στο

διάγραμμα σχετίζονται με τη σταθερότητα που παρουσιάζουν οι διάφορες μορφές του άλατος. Ο ασβεστίτης είναι η πιο σταθερή μορφή σε ολόκληρο το εύρος θερμοκρασιών, ενώ ο αραγωνίτης και ο βατερίτης είναι μετασταθείς φάσεις, με τον αραγωνίτη να παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με το βατερίτη [13].



Σχήμα 1.1. Μεταβολή του ιοντικού γινομένου ενεργοτήτων των πολυμορφικών κρυσταλλικών φάσεων του ανθρακικού ασβεστίου συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]

Οι παρακάτω ισορροπίες αναφέρονται στην καταβύθιση του ανθρακικού ασβεστίου σε υπέρκορα διαλύματα [14]:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

$$Ca^{2+} + HCO_3^- \rightleftarrows CaHCO_3^+$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3^0$$

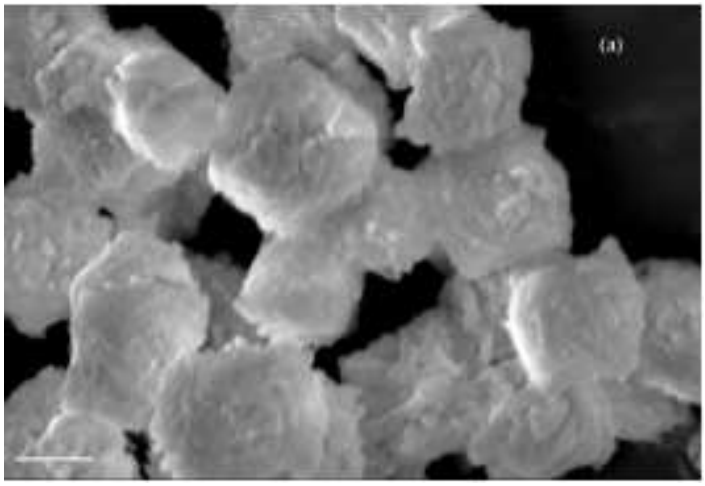
$$Ca^{2+} + OH^- \rightleftarrows CaOH^+$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3$$

Το ανθρακικό ασβέστιο απαντάται στις παρακάτω έξι μορφές.

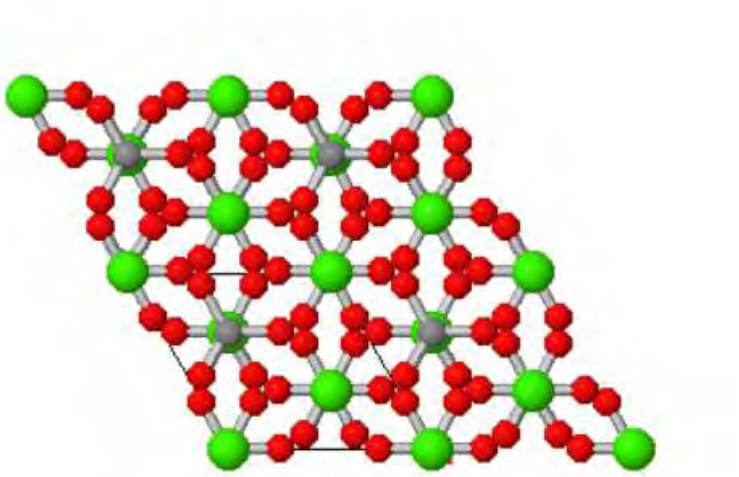
- Ο ασβεστίτης χαρακτηρίζεται θερμοδυναμικά ως η πιο σταθερή κρυσταλλική μορφή του ανθρακικού ασβεστίου σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης [13]. Είναι κατά κανόνα το κύριο προϊόν των αργών εναποθέσεων. Ο κύριος μηχανισμός της δημιουργίας του ασβεστίτη στους πυθμένες των ωκεανών είναι η αργή διαλυτοποίηση των πετρωμάτων και η καταβύθισή τους [15] .

Στην Εικόνα 1.2 που ακολουθεί δίνεται φωτογραφία κρυστάλλων ασβεστίτη από Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).



Εικόνα 1.2. Κρύσταλλοι ασβεστίτη (Bar 1 μm) (φωτογραφία SEM) [16]

Ο ασβεστίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα (space group R3c) [17]. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας a = 4.9896 Å, c = 17.061 Å, α=β=90^o, γ=120^o [18]. Στην Εικόνα 1.3 δίνεται η σχηματικά η μοναδιαία κυψελίδα του ασβεστίτη.

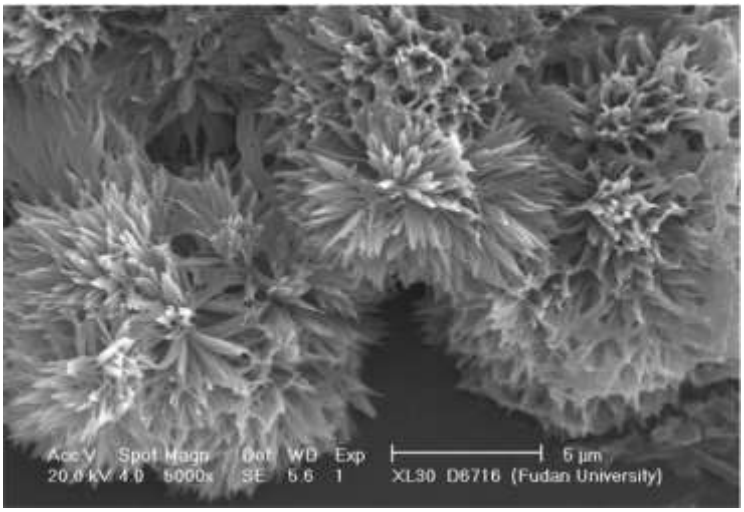


Εικόνα 1.3. Μοναδιαία κυψελίδα ασβεστίτη [18]



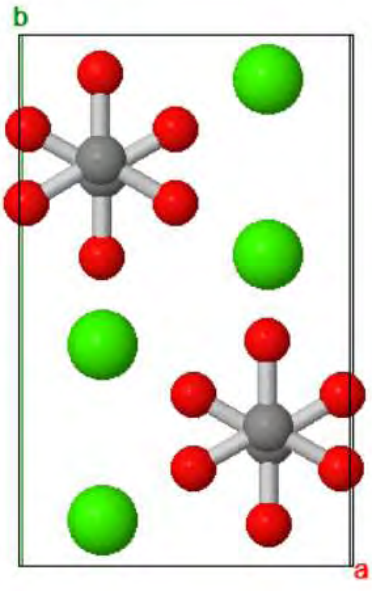
Εικόνα 1.4. Κρύσταλλοι ασβεστίτη από την περιοχή Elmwood Mine, Carthage, Smith County, Tennessee, USA [18]

- Η δεύτερη κατά σειρά θερμοδυναμικής σταθερότητας φάση του ανθρακικού ασβεστίου, ο αραγωνίτης. Σταθεροποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τον ασβεστίτη [19] και σε πιέσεις 300-500MPa [20]. Ανιχνεύτηκε σε πετρώματα που βρίσκονται σε περιβάλλον πλούσιο σε μαγνήσιο, στο οποίο και αποδίδεται η σταθεροποίησή του και η παρεμπόδιση της μετατροπής του σε ασβεστίτη [21].



Εικόνα 1.5. Κρύσταλλοι αραγωνίτη (φωτογραφία SEM) [22]

Ο αραγωνίτης κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα (space group Pmcn) [17] με διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας a = 4.961 Å, b = 7.967 Å, c = 5.740 Å και $\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$ [18]. Στην Εικόνα 1.6 δίνεται η σχηματικά η μοναδιαία κυψελίδα του αραγωνίτη.



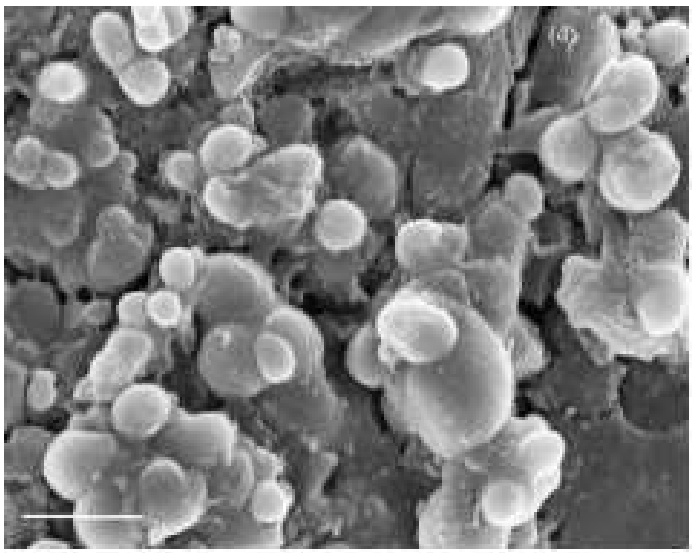
Εικόνα 1.6. Μοναδιαία κυψελίδα αραγωνίτη [18]



Εικόνα 1.7. Κρύσταλλοι ασβεστίτη από την περιοχή Gergovie, La Roche-Blanche, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme, Auvergne-Rhône-Alpes, France [18]

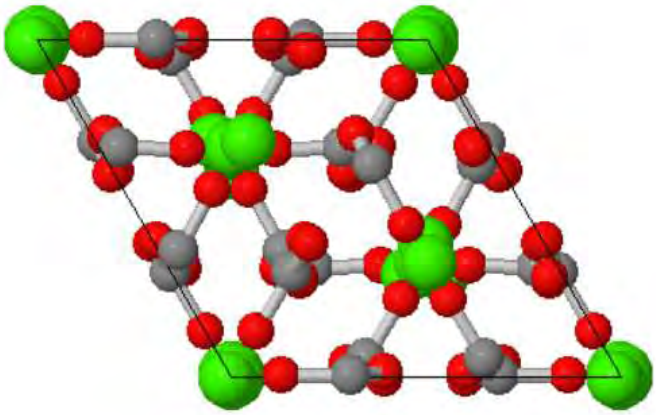
- Ο βατερίτης, η θερμοδυναμικά πιο ασταθής από τις άνυδρες φάσεις του ανθρακικού ασβεστίου, μετατρέπεται εύκολα σε ασβεστίτη ή αραγωνίτη σε υδατικά διαλύματα [23]. Καταβυθίζεται σε υψηλότερο υπερκορεσμό συγκριτικά με τον ασβεστίτη [19].

Στην Εικόνα 1.8 που ακολουθεί δίνεται φωτογραφία κρυστάλλων βατερίτη από Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).



Εικόνα 1.8. Κρύσταλλοι βατερίτη (Bar 2 μm) (φωτογραφία SEM) [16]

Από κρυσταλλογραφική άποψη, ο βατερίτης κρυσταλλώνεται σε εξαγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης (space group P63) [17] με διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας a = 4.13 Å, b = 7.15 Å, c = 8.48 Å και α=β=γ=90^{o} [17, 18]. Στην Εικόνα 3.10 απεικονίζεται η εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα του βατερίτη.



Εικόνα 1.9. Μοναδιαία κυψελίδα βατερίτη [18]

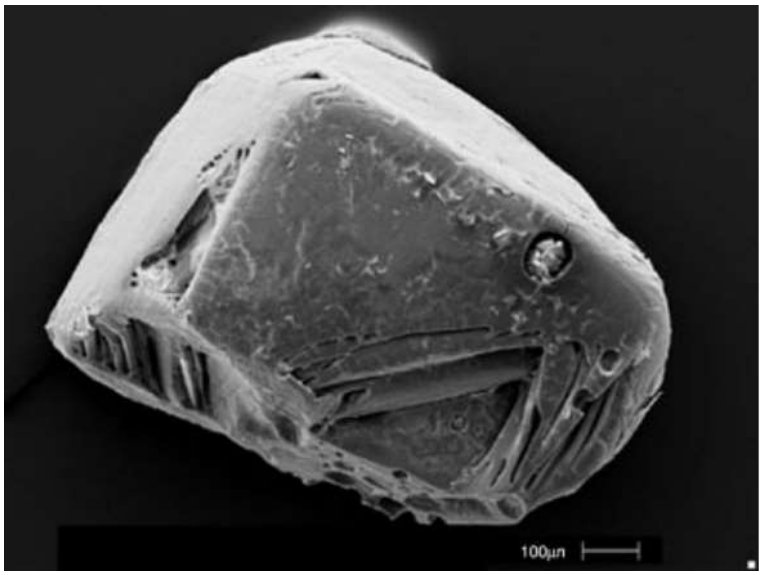


Εικόνα 1.10. Κρύσταλλοι ασβεστίτη από την περιοχή San Vito Quarry, San Vito, Ercolano, Metropolitan City of Naples, Campania, Italy [18]

- Άλλες φάσεις του ανθρακικού ασβεστίου

Το Εξαένυδρο Ανθρακικό Ασβέστιο ή Ικαΐτης ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$) αποτελεί μια μετασταθή φάση του ανθρακικού ασβεστίου. Μετατρέπεται σε ασβεστίτη σε θερμοκρασία 8°C. Ο ικαΐτης κρυσταλλώνεται

στο μονοκλινές σύστημα με την μοναδιαία κυψελίδα του να έχει διαστάσεις: a=8.87 Å, b=8.23 Å, c=11.02 Å και β=110.2^{o} [18]. Στην Εικόνα 1.11 παρουσιάζονται κρύσταλλοι μονοένυδρου ανθρακικού ασβεστίου μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

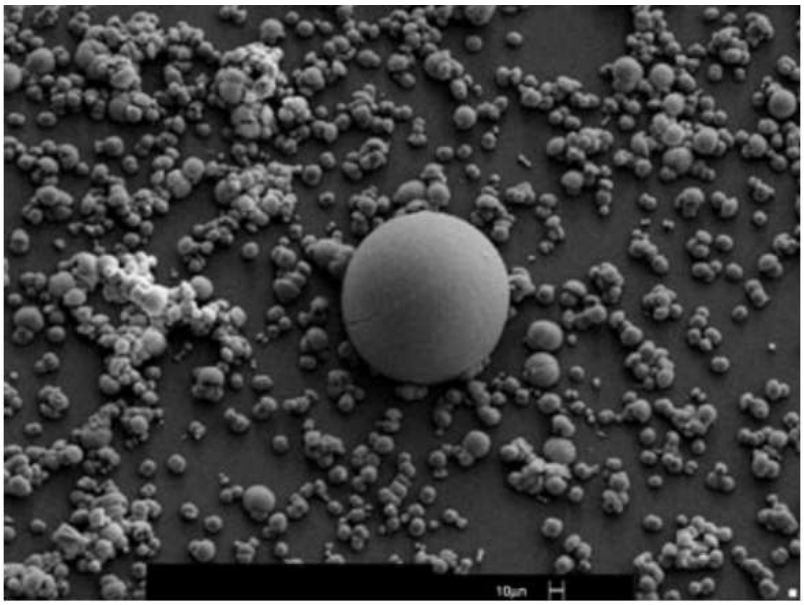


Εικόνα 1.11. Κρύσταλλοι ικαΐτη (φωτογραφία SEM) [24]



Εικόνα 1.12. Κρύσταλλοι ικαΐτη από την περιοχή Olenitsa River, White Sea Coast, Murmansk Oblast, Russia [18]

Το μονοένυδρο ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3 \cdot H_2O$) κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό κρυσταλλικό σύστημα (space group $P3_1$) και η μοναδιαία κυψελίδα του έχει διαστάσεις a = 10.554 Å, c = 7.545 Å [18].
Στην Εικόνα 1.13 παρουσιάζονται κρύσταλλοι μονοένυδρου ανθρακικού ασβεστίου μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

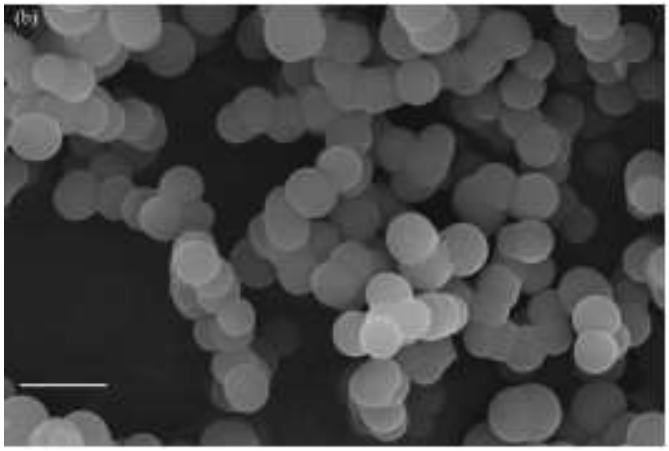


Εικόνα 1.13. Κρύσταλλοι μονοένυδρου ανθρακικού ασβεστίου (φωτογραφία SEM) [24]



Εικόνα 1.14. Κρύσταλλοι μονοένυδρου ανθρακικού ασβεστίου από την περιοχή Lake Fellmongery, Robe, District Council of Robe, South Australia, Australia [18]

Η πιο ασταθής από όλες τις μορφές του ανθρακικού ασβεστίου είναι το άμορφο ανθρακικό ασβέστιο. Αποτελεί πρόδρομη φάση των πιο σταθερών μορφών του ανθρακικού ασβεστίου σε υδατικά διαλύματα [25].
Στην Εικόνα 1.15 που ακολουθεί δίνεται φωτογραφία κρυστάλλων άμορφου ανθρακικού ασβεστίου από Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).



Εικόνα 1.15. Άμορφο ανθρακικό ασβέστιο (Bar 1 μm) (φωτογραφία SEM) [16]

Το πυρίτιο

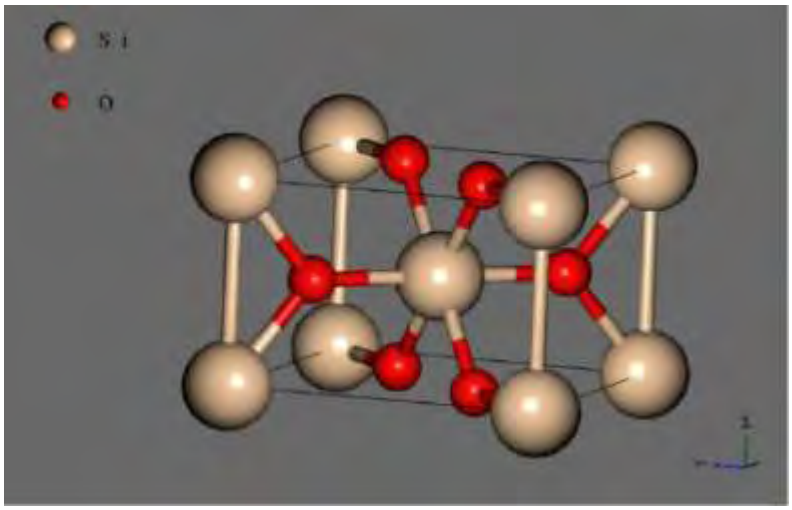
Το διοξείδιο του πυριτίου αποτελεί μια ανόργανη ένωση με μοριακό τύπο SiO_2. Οι δομές πυριτίου έχουν τετράεδρα SiO_4. Το SiO_2 απαιτεί κάθε άτομο οξυγόνου να μοιράζεται δύο τετράεδρα πυριτίου. Παρόλο που η βάση των δομών είναι πολύ απλή, υπάρχουν τρεις πολυμορφικές δομές πυριτίου.

Quartz (870°C) ↔ Tridymite (1470°C) ↔ Cristobalite (1710°C) ↔ melting point

Οι τρεις μορφές δεν είναι εύκολα αλληλομετατρέψιμες, και βρίσκονται ως ορυκτά. Μόνο ο χαλαζίας είναι κοινός [26].

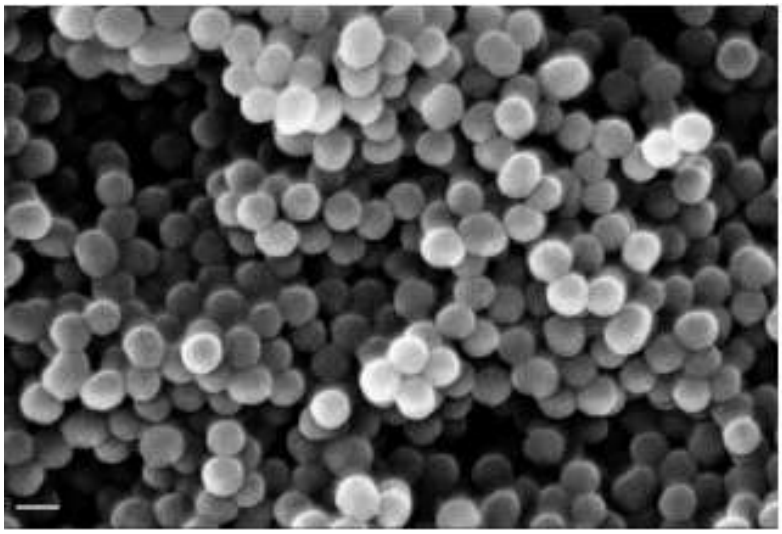
Το υπερψυγμένο υγρό πυριτίου (γυαλί χαλαζία), μπορεί να θεωρηθεί ως ενδιάμεσο μεταξύ της κρυσταλλικής και της άμορφης φάσης. Το άμορφο πυρίτιο δεν έχει κανονική δομή και παρουσιάζει υψηλότερο βαθμό ενυδάτωσης από τις κρυσταλλικές μορφές. Όσον αφορά τη διασπορά, το πυρίτιο είναι διαθέσιμο σε διάφορες μορφές, όπως διαλυτό διοξείδιο του πυριτίου, κολλήματα πυριτίου, υδρογέλη, ξηρογέλη και αεροπήγματα καθώς και με τη μορφή ιζηματογενούς πυριτίας. Αυτές οι μορφές είναι ως επί το πλείστον άμορφες και μπορούν γενικά να θεωρηθούν ως διεσπαρμένα συστήματα, στα οποία το στερεό πυρίτιο κατανέμεται σε ένα υγρό ή αέριο μέσο διασποράς [27].

Στην περίπτωση του αμόρφου, δεν υπάρχει κρυσταλλική μορφή και η δομή της μοναδιαίας του κυψελίδας τείνει να ταυτιστεί με τη μοναδιαία κυψελίδα του πυριτίου. Η κρυσταλλική δομή διοξειδίου του πυριτίου παρουσίαζεται στην Εικόνα 1.16.



Εικόνα 1.16. Κρυσταλλική δομή διοξειδίου του πυριτίου [28]

Στη συνέχεια παρουσιάζεται φωτογραφία SEM από άμορφη σίλικα (Εικόνα 1.17).



Εικόνα 1.17. Άμορφη σίλικα (Bar 100nm) (φωτογραφία SEM) [16]

Αίτια φθοράς των μνημείων

Το μάρμαρο και ο ασβεστόλιθος είναι συνήθως χρησιμοποιούμενα δομικά υλικά για ιστορικά μνημεία, ειδικά στις χώρες της Μεσογείου. Οι φθορές που παρατηρούνται στο πεντελικό μάρμαρο και τα δομικά υλικά των μνημείων οφείλονται στη μεμονωμένη ή συνδυασμένη επίδραση περιβαλλοντικών συνθηκών, μηχανικών, φυσικοχημικών και βιολογικών παραγόντων [2], σε συνδυασμό με την εσωτερική δομή του μαρμάρου καθώς και ανθρώπινες επεμβάσεις. Με κριτήριο τη μορφολογία τους, οι φθορές διακρίνονται ως εξής [5]:

«Ζαχαροειδής» ή περικρυσταλλική φθορά

Οφείλεται στην όξινη προσβολή του μαρμάρου από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους (οξείδια του άνθρακα, του θείου και του αζώτου) [3] που παρουσία του νερού της βροχής, μετατρέπονται σε αραιά οξέα (όξινη βροχή) [2, 4]. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η φθορά να εμφανίζεται στις περιοχές της επιφάνειας, που είναι εκτεθειμένες στη βροχή. Η φθορά αυτή εκδηλώνεται με την προσβολή των κόκκων του μαρμάρου, που οδηγεί στην απώλεια της συνοχής τους και άρα στην τελική πτώση τους [5].



Εικόνα 1.18. Ζαχαροειδής διάβρωση [5]

Γυψοποίηση

Στις περιοχές του μαρμάρου που δεν έρχονται σε επαφή με το νερό της βροχής, εμφανίζεται το φαινόμενο της γυψοποίησης ή θείωσης του μαρμάρου [4]. Το ανθρακικό ασβέστιο του μαρμάρου, σε αυτή την περίπτωση μετατρέπεται σε γύψο, που παραμένει στην επιφάνεια και μέχρι ένα ορισμένο πάχος διατηρεί το ανάγλυφο της [5].



Εικόνα 1.19. Γυψοποίηση μαρμάρου [5]

Επικαθίσεις αιωρουμένων σωματιδίων

Στις περιοχές του υλικού που παραμένουν στεγασμένες από το νερό της βροχής παρατηρούνται οι επικαθίσεις αιωρουμένων σωματιδίων της ατμόσφαιρας. Τέτοιες είναι η αιθάλη, οι υδρογονάνθρακες, τα οξείδια μετάλλων στα οποία οφείλεται η χρωματική αλλοίωση της επιφάνειας. Λόγω της επάλληλης εναπόθεσης γύψου, επικαθίσεων και ανακρυσταλλωμένου ανθρακικού ασβεστίου σχηματίζονται μαύρες κρούστες [5].



Εικόνα 1.20. Φθορές λόγω ατμοσφαιρικής ρύπανσης [5]

Θραύσεις

Τμήματα των δομικών υλικών των μνημείων έχουν υποστεί θραύση με αποτέλεσμα την αλλοίωση της μορφολογίας και της γεωμετρίας τους. Η διάδοση και ο προσανατολισμός των θραύσεων εμφανίζεται είτε με τη μορφή ρηγματώσεων ή με τη μορφή αποφλοιώσεων, (απόσχιση – απόσπαση μεγάλων τεμαχίων από την επιφάνεια του μαρμάρου). Οι περισσότερες ρωγμές έχουν προκληθεί από την οξείδωση και διόγκωση των σιδερένιων συνδέσμων και γόμφων. Επίσης εμφανίζονται ρωγμές, που οφείλονται στην ορυκτολογική ετερογένεια του μαρμάρου (παρουσία αργιλοπυριτικών προσμίξεων) και σε μηχανικά και θερμικά αίτια [5].

Αποσάθρωση και απολεπίσεις

Σε περιοχές της επιφάνειας όπου το μάρμαρο παρουσιάζει μειωμένη συνοχή παρατηρούνται αποσάθρωση και απολεπίσεις με συνέπεια τη διείσδυση και συγκράτηση αυξημένης ποσότητας νερού. Τα φαινόμενα αυτά οφείλονται σε συνδυασμό πολλών παραγόντων, όπως η μικροδομή του μαρμάρου (αργιλοπυριτικές προσμίξεις) και η θερμική καταπόνηση της επιφάνειας από πυρκαγιά [5].



Εικόνα 1.21. Αποσάθρωση και απολεπίσεις

Κυψελοειδής διάβρωση

Κυψελοειδής διάβρωση εμφανίζεται με τη μορφή οπών σποραδικά ή σε συστάδες. Το παραπάνω είδος διάβρωσης οφείλεται στη δράση μικροοργανισμών, η ανάπτυξη των οποίων ευνοείται από την αυξημένη υγρασία. Κυρίως παρατηρείται στις βόρειες όψεις των μνημείων και είναι εντονότερη στις ζώνες των αργιλοπυριτικών φλεβών [5].



Εικόνα 1.22. ΜΙκροκυψελοειδής φθορά [5]

Αστοχία παλαιότερων επεμβάσεων συντήρησης

Εκτός από τα προβλήματα, που δημιουργήθηκαν από την οξείδωση των σιδηρών στοιχείων, αστοχίες παρουσίασαν και τα κονιάματα που τοποθετήθηκαν σε παλαιότερες επεμβάσεις συντήρησης, με σκοπό τη συγκόλληση θραυσμάτων και τις σφραγίσεις ρωγμών. Παρατηρήθηκαν, λοιπόν, ρηγματώσεις στο ίδιο το κονίαμα και στο γειτονικό μάρμαρο, αστοχία τους στη συγκράτηση θραυσμάτων, και εξανθήσεις από τα διαλυτά άλατα [5].



Εικόνα 1.23. Αστοχία παλαιότερων επεμβάσεων συντήρησης [5]

Βιολογική φθορά

Η συμβολή του βιολογικού παράγοντα (παρουσία ποικίλων μικροβιακών πληθυσμών, βακτηρίων, μυκήτων και λειχήνων) επιδρά σημαντικά στη φυσικοχημική φθορά του μαρμάρου [3, 4]. Η επιλιθική και ενδολιθική μικροχλωρίδα αλλοιώνει χρωματικά την επιφάνεια των μνημείων. Η έκκριση διαβρωτικών ενώσεων από ορισμένους μικροοργανισμούς οδηγεί στη διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου και μεγάλη μερίδα της μικροχλωρίδας εξασκεί μικροπιέσεις γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη φθορά της επιφάνειας [5].



Εικόνα 1.24. Βιολογική φθορά [5]

Η διαδικασία συντήρησης των μνημείων, περιλαμβάνει τις ενέργειες που οδηγούν σε αποφυγή και ελαχιστοποίηση μελλοντικών φθορών των δομικών υλικών των μνημείων. Οι ακόλουθες αρχές (μνημεία της αρχαίας Ελληνικής αρχιτεκτονικής) είναι υψίστης σημασίας όσον αφορά την αποκατάσταση των δομικών υλικών των μνημείων και απορρέουν από το σύστημα δόμησης των μνημείων της κλασικής περιόδου [5]:

- Η αρχή της αναστρεψιμότητας των επεμβάσεων, δηλαδή η δυνατότητα επαναφοράς του μνημείου στην κατάσταση που βρισκόταν πριν τις επεμβάσεις.
- Ο σεβασμός του αυθεντικού υλικού, η διατήρηση της δομικής αυτοτέλειας των αρχιτεκτονικών μελών και της αρχικής στατικής τους λειτουργίας.

Η διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς απαιτεί ανάπτυξη νέων υλικών, ικανών να μπορούν να αποκαταστήσουν αποτελεσματικά δομικά υλικά κτιρίων και έργων τέχνης καθώς και να επεξεργαστούν τη φυσική πέτρα.

Ο καθαρισμός είναι συχνά ένα από τα πρώτα βήματα που πρέπει να πραγματοποιηθεί. Όπως αναμένεται, τα ανθρακικά υλικά λόγω της όξινης ρύπανσης επιβάλλεται να δεχθούν καθαρισμό. Καθαρίζοντας το υλικό, είναι πιο ευδιάκριτη η κατάστασή του προκειμένου ληφθούν αποφάσεις όσον αφορά στη συντήρησή του. Ο καθαρισμός μπορεί επίσης να χρησιμεύσει σε ορισμένες περιπτώσεις για την αφαίρεση επιβλαβών υλικών από την επιφάνεια.
Η απομάκρυνση των αλάτων πραγματοποιείται, επίσης, σε περιπτώσεις όπου κρίνεται ότι συμβάλλουν στην διάβρωση των δομικών υλικών.
Στην περίπτωση όπου υπάρχει διάβρωση του δομικού υλικού, αναγκαία είναι η επαναφορά της συνοχής του. Τα στερεωτικά υλικά, συνήθως εφαρμόζονται στην επιφάνεια του υλικού με χρήση πινέλου, σπρέι, πιπέττα, με εμβάπτιση ή μέσω τριχοειδούς αναρριχήσεως [29].

Ανάλογα με τη δομή και τη σύσταση του εκάστοτε δομικού υλικού, καθώς και των κλιματικών συνθηκών, γίνεται εφαρμογή των κατάλληλων προϊόντων επιδιόρθωσης των φθορών. Τα κυριότερα είδη που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής:

Ακριλικά

Πολυμερή με βάση διάφορα ακρυλικά, τα οποία είναι γνωστά ως Paraloids, χρησιμοποιούνται ευρέως στη συντήρηση μνημείων. Τα υλικά χαρακτηρίζονται από μέτρια υδροφοβικότητα και καλή πρόσφυση. Η ανθεκτικότητά τους επηρεάζεται από παράγοντες όπως οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, το ηλιακό φως, η υγρασία και παράγοντες ατμοσφαιρικής ρύπανσης για μεγάλο χρονικό διάστημα [4, 29, 30].

Αλκοξυσιλάνια

Τα αλκοξυσιλάνια όπως το μεθυλοτριμεθοξυσιλάνιο (MTMOS) και το τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως προστατευτικά υλικά τα τελευταία 20 χρόνια. Μετά

την εφαρμογή της επίστρωσης στην επιφάνεια του υλικού, τα αλκοξυσιλάνια υδρολύονται από το νερό για να παράγουν αλκοξυσιλανόλες. Στη συνέχεια, οι αλκοξυσιλανόλες συμπυκνώνονται σε ένα πολυμερές πολυσιλοξάνης. Το προϊόν αυτό προσδίδει την απαιτούμενη αντοχή στον υλικό εναπόθεσης [4, 29].

Φθοριωμένα πολυμερή

Μεταξύ των διαφόρων πολυμερών που είναι γνωστά ως προστατευτικά υλικά, τα φθοριωμένα είναι ευρέως γνωστά λόγω κάποιων σημαντικών ιδιοτήτων τους όπως φωτοσταθερότητα, μη διαβρεξιμότητα σε νερό και λάδι, αποτροπή των καθαλατώσεων και την ικανότητα για ελαχιστοποίηση της κρίσιμης επιφανειακής τάσης [4, 31].

Εποξειδικές ρητίνες

Πολλοί συντηρητές αντιμετωπίζουν τις εποξειδικές ρητίνες ως παχύρρευστα, εύθραυστα, κιτρινισμένα υλικά αξιόλογα όσον αφορά στην ικανότητα συγκόλλησης. Δεν πρέπει να θεωρούνται, δε, ως ενοποιητικοί παράγοντες [29].

Οργανικά – ανόργανα υλικά αποκατάστασης

Η νανοτεχνολογία είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας αποκατάστασης των υλικών αυτών [32]. Τα νέα υλικά που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση κατεστραμμένων λίθων θα πρέπει να εμφανίζουν δομική συγγένεια με τα εκάστοτε υποστρώματα.

Τα κολλοειδή και η επιστήμη των υλικών έχουν συμβάλει σημαντικά στη διατήρηση της τέχνης (χαρτί, καμβάς και ξύλο) με την πάροδο του χρόνου μέσω της χρήσης νανοδομημένων υγρών (μικρογαλακτώματα και μικκυλιακά διαλύματα), χημικά πηκτώματα και αλκαλικά *μη* υδατικά διεσπαρμένα νανοσωματίδια [3].

Αρκετές προσπάθειες για την εξυγίανση και η προστασία των λίθων των ιστορικών μνημείων περιλαμβάνουν τη χρήση πολυμερικών ενώσεων (ακρυλικά, αλκοξυσιλάνια). Φθοριωμένα πολυμερή και υβριδικές οργανικές-ανόργανες επικαλύψεις αποτελούν τα πιο πολλά υποσχόμενα υλικά στον τομέα της προστασίας μνημείων [4]. Αλκοξυσιλάνια και τροποποιημένα νανοσωματίδια πυριτίου εφαρμόζονται σε τεχνουργήματα πέτρας (ψαμμίτης, μάρμαρο και γρανίτης) ως προστατευτικές υδατοαπωθητικές επικαλύψεις [33].

Υλικά που αποτελούνται από πυριτικό αιθυλεστέρα με κολλοειδή νανοσωματίδια (TiO_2 και SiO_2) είναι αποτελεσματικά στη σταθεροποίηση του πορώδους ασβεστόλιθου [34]. Το υβριδικό υλικό (SiO_2 / TiO_2) παρουσιάζει ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην προστασία και τον αυτοκαθαρισμό του μαρμάρου [35, 36]. Ενίσχυση της υδροφοβίκότητας των δομικών υλικών των μνημείων με βάση την πέτρα επιτυγχάνεται για σύνθετα φιλμ νανοσωματιδίων πολυμερούς-πυριτίου σε ορυκτά υποστρώματα (φυσικό μάρμαρο και παρασκευαζόμενο ανθρακικό ασβέστιο) [37]. Ο πηλός, το SiO_2, το $Ca(OH)_2$ και το $CaCO_3$ λειτουργούν ικανοποιητικά για την ενοποίηση του ασβεστόλιθου [38]. Το νανοσύνθετο ανθρακικό ασβέστιο-πολυμερές αυξάνει τη στεγανότητα του ασβεστόλιθου και βελτιώνει τις μηχανικές του ιδιότητες [39].

Σύνθετα αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (ACC) και άμορφου οξαλικού ασβεστίου (ACO) με εφαρμογή πηκτωμάτων αλκοξυσιλανίου για την προστασία μνημειακών οικοδομικών υλικών χωρίς πυριτικά (μάρμαρο, ασβεστίτης, γύψος) είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της υδροφοβικότητας της επιφάνειας και τη βελτιωμένη αντοχή σε επίθεση με οξύ [40]. Οι επικαλύψεις σιλοξάνης με νανοσωματίδια SiO_2, Al_2O_3 SnO_2 και TiO_2 αποδίδουν υπερυδρόφοβες επιφάνειες [41]. Νανοσωματίδια υδροξειδίου βαρίου, ασβεστίου και στροντίου έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την αποκατάσταση τοιχογραφιών και σε δοκιμές σε ψαμμίτη και μάρμαρο [42-45].

Κατά τη στερεοποίηση με σωματίδια $Ca(OH)_2$ κατά την έκθεση σε ατμοσφαιρικό CO_2, λαμβάνει χώρα σχηματισμός ACC, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε θερμοδυναμικά πιο σταθερός ασβεστίτης [46]. Εκτός από τα κρυσταλλογραφικά τους χαρακτηριστικά, αυτά τα δύο ανθρακικά άλατα ασβεστίου διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος των σωματιδίων (σχεδόν 1:10). Το πολύ μικρό μέγεθος των σωματιδίων ACC αναμένεται να ευνοήσει τη διείσδυση στους μεσο- και τους μακροπόρους της κατεστραμμένης πέτρας. Σωματίδια αμόρφου πυριτίου αιωρούμενα σε νερό, που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία πέτρας, καθώς διεισδύει στο εσωτερικό της πέτρινης μήτρας σε πολύ μικρό βάθος το οποίο αυξάνεται με εναιώρηση των σωματιδίων σε αλκοόλη [47].

Στόχος της παρούσας εργασίας

Στην παρούσα εργασία, συντέθηκαν εναιωρήματα αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (ACC), οξειδίου του πυριτίου (σίλικα / SiO_2) και μεικτά εναιωρήματα ACC-SiO_2, σε διαφορετικές αναλογίες (Σύνθετο υλικό 1 (SY1), Σύνθετο υλικό 2 (SY2)). Μάρμαρο Διονύσου καθώς και τρία ιστορικά κονιάματα, αποτελούμενα κυρίως από ασβεστίτη και πυρίτιο σε διάφορες αναλογίες $CaCO_3/SiO_2$, υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με τα παρασκευασθέντα εναιωρήματα νανοσωματιδίων για να αυξηθεί η αντοχή τους στην φθορά λόγω χημικής διάλυσης. Η υπόθεση εργασίας ήταν η τροποποίηση κατά κύριο λόγο της επιφανείας των δοκιμίων με νανοσωματίδια $CaCO_3$ και SiO_2 , τα οποία εκτός της πιθανής κατείσδυσης σε μικρο και μακρο πόρους του υλικού, λόγω της κρυσταλλογραφικής συναφείας τους με το υπόστρωμα θα δημιουργήσουν στην επιφάνεια προστατευτικά επιστρώματα τα οποία είτε θα είναι δυσδιάλυτα είτε θα αποτελέσουν θυσιαζόμενα υλικά. Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν σε κονιοποιημένη μορφή προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η διαθέσιμη επιφάνεια. Τα επεξεργασμένα δείγματα δοκιμάστηκαν με μετρήσεις των ρυθμών διάλυσης σε ακόρεστα διαλύματα ανθρακικού ασβεστίου και σε ελαφρώς όξινες συνθήκες (pH 6,50, 25,0 °C). Βάσει των ρυθμών διάλυσης αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα των υλικών και των μεθόδων επεξεργασίας ως προς την προστασία τους από τη φθορά λόγω χημικής διάλυσης.

Βιβλιογραφία 1ου Κεφαλαίου

1. Willis, K.G., *Chapter 7 - The Use of Stated Preference Methods to Value Cultural Heritage*, in *Handbook of the Economics of Art and Culture*, V.A. Ginsburgh and D. Throsby, Editors. 2014, Elsevier. p. 145-181.
2. Spathis, P., et al., *Characterization and Properties of Silicate and Nanocomposite Coatings for the Protection of Dolomite Marble Against Weathering: Natural and Anthropogenic Hazards and Sustainable Preservation*, 2018. p. 287-294.
3. Baglioni, P., et al., *Colloid and Materials Science for the Conservation of Cultural Heritage: Cleaning, Consolidation, and Deacidification.* Langmuir, 2013. **29**(17): p. 5110-5122.
4. Sadat-Shojai, M. and A. Ershad-Langroudi, *Polymeric coatings for protection of historic monuments: Opportunities and challenges.* Journal of Applied Polymer Science, 2009. **112**(4): p. 2535-2551.
5. https://www.ysma.gr.
6. Dickinson, S.R., G.E. Henderson, and K.M. McGrath, *Controlling the kinetic versus thermodynamic crystallisation of calcium carbonate.* Journal of Crystal Growth, 2002. **244**(3–4): p. 369-378.
7. Gal, J.-Y., et al., *Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition.* Talanta, 1996. **43**(9): p. 1497-1509.
8. Elfil, H. and H. Roques, *Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon.* Desalination, 2001. **137**(1–3): p. 177-186.
9. Brooks, R., et al., *Calcium carbonate and its hydrates.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1950. **243**(861): p. 145-167.
10. Brečević, L. and A.E. Nielsen, *Solubility of amorphous calcium carbonate.* Journal of Crystal Growth, 1989. **98**(3): p. 504-510.
11. Clarkson, J.R., T.J. Price, and C.J. Adams, *Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1992. **88**(2): p. 243-249.
12. Plummer, L.N. and E. Busenberg, *The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO2-H2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO3-CO2-H2O.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982. **46**(6): p. 1011-1040.
13. Jun, K., et al., *Precipitation diagram of calcium carbonate polymorphs: its construction and significance.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(42): p. 425102.
14. Wiechers, H.N.S., P. Sturrock, and G.v.R. Marais, *Calcium carbonate crystallization kinetics.* Water Research, 1975. **9**(9): p. 835-845.
15. Sayles, F.L., *CaCO3 solubility in marine sediments: Evidence for equilibrium and non-equilibrium behavior.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985. **49**(3): p. 877-888.
16. Pavlakou, E.I., et al., *The Protection of Building Materials of Historical Monuments with Nanoparticle Suspensions.* Heritage, 2021. **4**(4): p. 3970-3986.
17. de Leeuw, N.H. and S.C. Parker, *Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach.* The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(16): p. 2914-2922.
18. https://www.mindat.org/.

19. Flaten, E.M., M. Seiersten, and J.-P. Andreassen, *Polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitated in mixed solvents of ethylene glycol and water.* Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(13): p. 3533-3538.
20. White, B.W., *Thermodynamic equilibrium, kinetics, activation barriers, and reaction mechanisms for chemical reactions in Karst Terrains.* Environmental Geology. **30**(1): p. 46-58.
21. Bonatti, E., et al., *Aragonite from deep sea ultramafic rocks.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980. **44**(8): p. 1207-1214.
22. Zhu, D.-Z., D.-M. Sun, and Q.-S. Wu, *Assembly of nano-superstructural aragonite CaCO3 by living bio-membrane.* Journal of Experimental Nanoscience, 2011. **6**(6): p. 622-630.
23. Ren, D., Q. Feng, and X. Bourrat, *Effects of additives and templates on calcium carbonate mineralization in vitro.* Micron, 2011. **42**(3): p. 228-245.
24. Tlili, M.M., et al., *Characterization of CaCO3 hydrates by micro-Raman spectroscopy.* Journal of Raman Spectroscopy, 2002. **33**(1): p. 10-16.
25. Xu, X.-R., et al., *The roles of water and polyelectrolytes in the phase transformation of amorphous calcium carbonate.* Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(16): p. 3779-3787.
26. *Crystal Structures of Silica and Metal Silicates*, in *Structure and Chemistry of Crystalline Solids*, B.E. Douglas and S.-M. Ho, Editors. 2006, Springer New York: New York, NY. p. 233-278.
27. *Chapter 1 General chemistry of silica*, in *Journal of Chromatography Library*, K.K. Unger, Editor 1979, Elsevier. p. 1-14.
28. Ganbaatar, A., et al., *First-Principles Study of Adsorption of Hazardous Atoms on the Silica Surface*2021.
29. Price, C.A. and E. Doehne, *Stone Conservation: An Overview of Current Research*2011: Getty Conservation Institute.
30. Mazzola, M., et al., *New strategies for the synthesis of partially fluorinated acrylic polymers as possible materials for the protection of stone monuments.* European Polymer Journal, 2003. **39**(10): p. 1995-2003.
31. Malshe, V.C. and N.S. Sangaj, *Fluorinated acrylic copolymers: Part I: Study of clear coatings.* Progress in Organic Coatings, 2005. **53**(3): p. 207-211.
32. Baglioni, P., E. Carretti, and D. Chelazzi, *Nanomaterials in art conservation.* Nature nanotechnology, 2015. **10 4**: p. 287-90.
33. de Ferri, L., et al., *Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection.* Journal of Cultural Heritage, 2011. **12**(4): p. 356-363.
34. Ksinopoulou, E., A. Bakolas, and A. Moropoulou, *Modification of Si-Based Consolidants by the Addition of Colloidal Nanoparticles: Application in Porous Stones.* Journal of Nano Research, 2014. **27**: p. 143-152.
35. Kapridaki, C. and P. Maravelaki-Kalaitzaki, *TiO2–SiO2–PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection.* Progress in Organic Coatings, 2013. **76**(2): p. 400-410.
36. Kapridaki, C. and P. Maravelaki-Kalaitzaki, *TiO2-SiO2-PDMS nanocomposites with self-cleaning properties for stone protection and consolidation.* Geological Society, London, Special Publications, 2015. **416**.
37. Manoudis, P., et al., *Polymer-Silica nanoparticles composite films as protective coatings for stone-based monuments.* Journal of Physics: Conference Series, 2007. **61**(1): p. 1361.
38. Aldoasri, M.A., et al., *Performance of Clay, SiO2, Ca (OH) 2 and CaCO3-Polymeric Nanocomposites for Conservation and Preservation of Limestone Artworks.* 2018.

39. Aldoasri, M.A., et al., *Enhancing the Durability of Calcareous Stone Monuments of Ancient Egypt Using CaCO3 Nanoparticles.* Sustainability, 2017. **9**(8): p. 1392.
40. Burgos-Cara, A., et al., *Bioinspired Alkoxysilane Conservation Treatments for Building Materials Based on Amorphous Calcium Carbonate and Oxalate Nanoparticles.* ACS Applied Nano Materials, 2019. **2**(8): p. 4954-4967.
41. Manoudis, P.N., et al., *Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets.* Applied Physics A, 2009. **97**(2): p. 351-360.
42. Giorgi, R., et al., *Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation.* Chemistry – A European Journal, 2010. **16**(31): p. 9374-9382.
43. Baglioni, M., et al., *Advanced Materials in Cultural Heritage Conservation.* Molecules, 2021. **26**(13): p. 3967.
44. Rodriguez-Navarro, C. and E. Ruiz-Agudo, *Nanolimes: from synthesis to application.* Pure and Applied Chemistry, 2018. **90**(3): p. 523-550.
45. Dei, L. and B. Salvadori, *Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay.* Journal of Cultural Heritage, 2006. **7**: p. 110-115.
46. Rodriguez-Navarro, C., et al., *Formation of amorphous calcium carbonate and its transformation into mesostructured calcite.* CrystEngComm, 2015. **17**(1): p. 58-72.
47. Sierra-Fernandez, A., et al., *New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review.* Materiales de Construcción, 2017. **67**: p. 107.

2 Θεωρητικό μέρος

2.1 Κρυστάλλωση

2.1.1 Εισαγωγή

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων $CaCO_3$, SiO_2 έγινε με μεθόδους καταβύθισης σε υδατικά κατά κύριο λόγο διαλύματα. Η δημιουργία νέας φάσης (των στερεών τα οποία συντέθηκαν) σε αρχικώς ομογενή υδατικά διαλύματα, συνιστά τη διεργασία της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Για την κατανόηση λοιπόν των παραμέτρων οι οποίες καθορίζουν τα χαρακτηριστικά των παρασκευαζομένων σωματιδίων, είναι απαραίτητο να λάβουμε υπόψη βασικές αρχές, οι οποίες διέπουν τη διεργασία.

Η διεργασία της κρυστάλλωσης απαντάται σε όλες σχεδόν τις χημικές βιομηχανίες, είτε ως μέθοδος παραγωγής είτε ως μέθοδος καθαρισμού ή ανάκτησης στερεών. Αποτελεί μέθοδο παραγωγής καθαρών στερεών από μη καθαρά διαλύματα. Τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν είναι δυνατό να αποκτήσουν επιθυμητές ιδιότητες οι οποίες διευκολύνουν τη μετέπειτα χρήση τους. Τέτοιες είναι το μέγεθος, το σχήμα, η σύνθεση και η εσωτερική δομή. Η βιομηχανική χρήση της κρυστάλλωσης δεν περιορίζεται μόνο στην παραγωγή χημικά καθαρών υλικών με επιθυμητά μορφολογικά χαρακτηριστικά. Επιπλέον, λαμβάνει χώρα σε βιομηχανίες παραγωγής χημικών προϊόντων, φαρμάκων, τροφίμων και πετρελαίου [1].
Εκτός από τις βιομηχανικές εφαρμογές, η κρυστάλλωση συναντάται τόσο στους ζωντανούς οργανισμούς όσο και στη φύση. Ο σχηματισμός οστών και δοντιών, αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα κρυσταλλικής ανάπτυξης αλάτων του ασβεστίου [2, 3].
Επιπλέον, η κρυστάλλωση οδηγεί στο σχηματισμό διαφόρων ορυκτών και πετρωμάτων [4].

Η κρυστάλλωση περιλαμβάνει μια σειρά διεργασιών τελικό αποτέλεσμα των οποίων αποτελεί ο σχηματισμός μιας νέας φάσης, θερμοδυναμικά σταθερής, σε ένα ομογενές διάλυμα. Απαραίτητος παράγοντας για να σχηματιστεί η νέα φάση είναι να επιτευχθεί ο υπερκορεσμός στο διάλυμα. Η ύπαρξη υπερκορεσμού (μιας κατάστασης θερμοδυναμικά ασταθούς) αποτελεί αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη για το σχηματισμό της νέας φάσης είναι. Στη δεδομένη κατάσταση, σε κάποια σημεία του διαλύματος τα μόρια της διαλυμένης ουσίας αρχίζουν να τοποθετούνται με τρόπο χαρακτηριστικό της νέας φάσης, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μια νέα φάση η οποία διαχωρίζει τα μόρια τα οποία έχουν τη δομή της νέας φάσης από τα υπόλοιπα. Οι δημιουργούμενοι νέοι πυρήνες (ή έμβρυα) είτε επαναδιαλύονται στο διάλυμα είτε καταφέρνουν και ξεπερνούν ένα ενεργειακό φράγμα και έτσι αναπτύσσονται και δημιουργούν τη νέα φάση μέσω της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs αποτελεί κινητήριο δύναμη για το σχηματισμό της νέας φάσης για τη μετάβαση από μια θερμοδυναμικά ασταθή φάση στην κατάσταση κορεσμού. Το ενεργειακό φράγμα που απαιτείται να ξεπεραστεί για το σχηματισμό των πρώτων κρυσταλλιτών της νέας φάσης αντιστοιχεί στην επιφανειακή τους ενέργεια [5]. Το φαινόμενο της κρυστάλλωσης περιγράφεται από τις εξής διεργασίες:

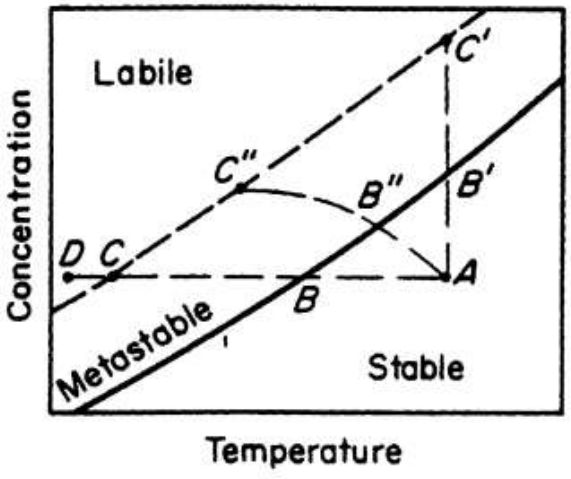
- την επίτευξη του υπερκορεσμού
- την πυρηνογένεση
- την κρυσταλλική ανάπτυξη
- τις δευτερογενείς διαδικασίες

Οι διεργασίες που οδηγούν στο σχηματισμό της νέας φάσης μπορούν να συμβαίνουν ταυτόχρονα ή διαδοχικά με αποτέλεσμα η επιμέρους μελέτη τους να καθίσταται πολύ δύσκολη και παράλληλη επεξεργασία τους αναγκαία. Η φύση της τελικής φάσης εξαρτάται από μεταβλητές όπως ο υπερκορεσμός, το pH, η θερμοκρασία, η κινητική πυρηνογένεσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης, η πίεση, οι δονήσεις, η ύπαρξη ξένων ουσιών στο διάλυμα κλπ.

2.1.2 Διαλυτότητα

2.1.2.1 Διάγραμμα διαλυτότητας

Ο όρος διάλυμα χαρακτηρίζει κάθε ομοιογενές μείγμα δύο ή περισσοτέρων ουσιών. Κάθε διάλυμα αποτελείται από το μέσο διασποράς (διαλύτης ή διαλυτικό μέσο) και από την ουσία που διαλύεται σε αυτό (διαλυμένη ουσία). Ο διαλύτης είναι το νερό στις περισσότερες περιπτώσεις. Υπάρχει ένα μέγιστο ποσό στερεής ένωσης το οποίο μπορεί να διαλυθεί σε μια ορισμένη ποσότητα διαλύτη, για μια δεδομένη θερμοκρασία. Όταν το ποσό αυτό προσεγγιστεί, τότε το διάλυμα λέγεται κορεσμένο. Το ποσό της διαλυμένης ουσίας που χρειάζεται για το σχηματισμό κορεσμένου διαλύματος λέγεται διαλυτότητα της ουσίας αυτής. Οι διαλυτότητες των δυσδιάλυτων αλάτων εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και συνήθως εκφράζονται ως γινόμενα διαλυτότητας. Το διάγραμμα στο οποίο παρίσταται γραφικά η συγκέντρωση του άλατος συναρτήσει της θερμοκρασίας ονομάζεται διάγραμμα διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος.



Σχήμα 2.1. Διάγραμμα διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος: Μεταβολή της διαλυτότητας άλατος συναρτήσει της θερμοκρασίας [5]

- Σταθερή περιοχή (Περιοχή ακόρεστου διαλύματος): Ορίζεται η περιοχή κάτω από την καμπύλη διαλυτότητας. Στην περιοχή αυτή το διάλυμα είναι ακόρεστο ως προς το συγκεκριμένο άλας. Η μόνη φάση που κυριαρχεί είναι η υδατική.

- Μετασταθής περιοχή: Ορίζεται η περιοχή πάνω από την καμπύλη διαλυτότητας, η οποία περιγράφει την ισορροπία μεταξύ υγρής και στερεάς φάσης. Σε αυτή την περιοχή, η οποία

από θερμοδυναμική άποψη είναι ασταθής, δεν λαμβάνει χώρα διαχωρισμός φάσεων και ο μόνος τρόπος για να δημιουργηθούν κρύσταλλοι είναι η εισαγωγή ξένων ουσιών στο διάλυμα. Τα διαλύματα στην περιοχή αυτή μπορεί να είναι σταθερά πρακτικά επ' άπειρον. Επειδή στην περιοχή αυτή τα διαλύματα είναι υπέρκορα, λαμβάνει χώρα πυρηνογένεση (δημιουργία πυρήνων της κρυσταλλούμενης ουσίας) αλλά οι σχηματιζόμενοι πυρήνες δεν φθάνουν το κρίσιμο μέγεθος, με αποτελεσμα να επαναδιαλύονται. Η καμπύλη υπερδιαλυτότητας αποτελεί το άνω όριο της μετασταθούς περιοχής.

- Ασταθής περιοχή: Ορίζεται η περιοχή των υπέρκορων διαλυμάτων πέρα από τη μετασταθή περιοχή. Στην περιοχή αυτή λαμβάνει χώρα αυθόρμητη καταβύθιση με την δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης στο υπέρκορο διάλυμα (πυρηνογένεση). Η έναρξη της καταβύθισης πραγματοποιείται μετά την πάροδο ενός χρονικού διαστήματος, του χρόνου επαγωγής (induction time), ο οποίος είναι αντιστρόφως ανάλογος του υπερκορεσμού του διαλύματος ως προς την ουσία η οποία κρυσταλλώνεται.

2.1.2.2 Γινόμενο Διαλυτότητας [5]

Ως γινόμενο διαλυτότητας ορίζεται η θερμοδυναμική ισορροπία ανάμεσα στο διάλυμα και στην κρυσταλλική φάση. Για άλατα της μορφής A_mB_n που διίστανται σύμφωνα με την παρακάτω γενική αντίδραση:

$$A_mB_{n(S)} = mA^{n+} + nB^{m-} \tag{2.1}$$

Το χημικό δυναμικό των ιόντων στο διάλυμα, σε ισορροπία με το στερεό, δίνεται από τις σχέσεις:

$$\mu_{A^{+n}} = \mu^0_{A^{+n}} + kTlna_{A^{+n}} \tag{2.2}$$

$$\mu_{B^{-m}} = \mu^0_{B^{-m}} + kTlna_{B^{-m}} \tag{2.3}$$

όπου μ_i^0, τα πρότυπα χημικά δυναμικά και α_i οι ενεργότητες των ιόντων i. Όμοια για την στερεά φάση ισχύει:

$$\Delta\mu = \mu\alpha^0_{A_mB_n} + kTln(A_mB_n) \tag{2.4}$$

Η μεταβολή του χημικού δυναμικού κατά την κρυστάλλωση είναι:

$$\Delta\mu = m\mu_{A^+} + n\mu_{B^-} + \mu_{A_nB_m} \tag{2.5}$$

Στην κατάσταση ισορροπίας, ισχύει ότι:

$$\Delta\mu = 0 \tag{2.6}$$

Άρα:

$$\Delta\mu^0 = -kTln(\frac{a^m_{A^{n+}} + a^n_{B^{m-}}}{\alpha_{A_mB_n}}) \tag{2.7}$$

και:

$$\Delta G^0 = -RTln\left(\frac{a_{A^{n+}}^m + a_{B^{m-}}^n}{\alpha_{A_mB_n}}\right) = -RTlnK_{sp}^0 \quad (2.8)$$

Όπου K_{sp}^0, είναι το θερμοδυναμικό γινόμενο διαλυτότητας.

Ισχύει ότι για την στερεά κατάσταση έχουμε:

$$\alpha_{A_mB_n} = 1 \quad (2.9)$$

Όπότε:

$$\Delta G^0 = -RTln\left(a_{A^{n+}}^m + a_{B^{m-}}^n\right) \quad (2.10)$$

Επομένως:

$$K_{sp}^0 = a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n \quad (2.11)$$

2.1.3 Ενεργότητα και Ιοντική ισχύς

Σε ένα διάλυμα τα διάφορα χημικά είδη αλληλεπιδρούν τόσο μεταξύ τους καθώς και με τα μόρια του διαλύτη. Για τον υπολογισμό της αναλυτικής συγκέντρωσης μιας διαλυμένης ουσίας (η οποία προσδιορίζεται με χημική ανάλυση από τη δραστική συγκέντρωση), έχει εισαχθεί ο όρος της ενεργότητας. Η ενεργότητα ενός χημικού είδους i, α_i, συνδέεται με την αναλυτική συγκέντρωση, C_i, ως εξής:

$$\alpha_i = \gamma_i \, C_i \quad (2.12)$$

Ο συντελεστής ενεργότητας, γi, αποτελεί μέτρο της απομάκρυνσης του διαλύματος από την ιδανική συμπεριφορά, λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων χημικών ειδών στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Όταν γίνεται αναφορά σε πολύ αραιά διαλύματα, οι αλληλεπιδράσεις θεωρούνται αμελητέες οπότε τα διαλύματα συμπεριφέρονται ιδανικά. Στην περίπτωση αυτή ο συντελεστής ενεργότητας είναι ίσος με τη μονάδα με αποτέλεσμα η ενεργότητα και η συγκέντρωση του χημικού είδους i να είναι ίσες. Όταν τα διαλύματα είναι πιο πυκνά η ενεργότητα είναι διαφορετική από την συγκέντρωση. Ο συντελεστής ενεργότητας σε αυτή την περίπτωση είναι μικρότερος από την μονάδα. Τότε τα διαλύματα παρουσιάζουν απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά. Ο συντελεστής ενεργότητας είναι αδύνατο να μετρηθεί πειραματικά από ένα μόνο χημικό είδος σε ένα διάλυμα. Για το λόγο αυτό, ορίζεται ο μέσος ιοντικός συντελεστής ενεργότητας, γ±, ο οποίος μπορεί να υπολογιστεί και θεωρητικά και να μετρηθεί πειραματικά. Ο μέσος ιοντικός συντελεστής ενεργότητας ενός ηλεκτρολύτη, AmBn, ο οποίος διΐσταται στα ιόντα A_{n+} και B_{m-} δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$(\gamma_{\pm})^{m+n} = \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n \quad (2.13)$$

Ο μέσος ιοντικός συντελεστής ενεργότητας εξαρτάται από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, A_mB_n, καθώς και από τη συγκέντρωση και το φορτίο όλων των ιόντων του διαλύματος. Η έννοια της ιοντικής ισχύος του διαλύματος, I, περιγράφει την εξάρτηση αυτή.

Είναι ίση με το ημιάθροισμα των γινομένων των αναλυτικών συγκεντρώσεων όλων των ιόντων του διαλύματος επί τα φορτία τους:

$$I = \frac{1}{2} C_i z_i^2 \tag{2.13}$$

όπου z_i το φορτίο του χημικού είδους i στο διάλυμα.

Ο μέσος ιοντικός συντελεστής ενεργότητας με βάση το φορτίο και το μέγεθος των ιόντων μπορεί να υπολογισθεί από τον οριακό νόμο Debye-Hückel:

$$\log\gamma_{\pm} = -A|z_A z_B| I^{1/2} \tag{2.14}$$

Όπου A, σταθερά που περιλαμβάνει τη σταθερά Boltzmann, την διηλεκτρική σταθερά του διαλύματος, το φορτίο του ηλεκτρονίου, την απόλυτη θερμοκρασία και τον αριθμό Avogardo.

Για μεγαλύτερες τιμές ιοντικής ισχύος μεγαλύτερες των 0.001M τα φορτία δεν θεωρούνται πλέον σημειακά αλλά έχουν ορισμένο μέγεθος το οποίο αντιστοιχεί στο ιοντικό μέγεθος a. Τότε ο οριακός νόμος Debye-Hückel διορθώνεται για το ιοντικό μέγεθος, με την βοήθεια της παραμέτρου μεγέθους, α:

$$\log\gamma_{\pm} = -\frac{A|z_A z_B| I^{1/2}}{1 + Ba I^{1/2}} \tag{2.15}$$

όπου B, σταθερά που σχετίζεται με την ακτίνα κ^{-1} της ιονικής ατμόσφαιρας της θεωρίας των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων Debye-Hückel. Περιλαμβάνει, τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύματος, την απόλυτη θερμοκρασία, το φορτίο του ηλεκτρονίου, τον αριθμό Avogardo καθώς και τη σταθερά Boltzmann. Η παραπάνω σχέση, δηλαδή η διορθωμένη έκφραση του οριακού νόμου Debye-Hückel ισχύει για διαλύματα με ιοντική ισχύ μέχρι 0.05M. Για διαλύματα με μεγαλύτερες τιμές ιοντικής ισχύος χρησιμοποιούνται ημιεμπειρικές σχέσεις:

$$\log\gamma_{\pm} = -\frac{A|z_A z_B| I^{\frac{1}{2}}}{1 + Ba I^{\frac{1}{2}}} + bI \tag{2.16}$$

όπου b, σταθερά που αντιστοιχεί στις αλληλεπιδράσεις των ιόντων και λαμβάνει τιμές από πειραματικά δεδομένα. Όσον αφορά ηλεκτρολύτες 1:1 με ιοντική ισχύ εως 0.3M ισχύει η ημιεμπειρική έκφραση της εξίσωσης Davies:

$$\log\gamma_{\pm} = -\frac{A z^2 I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} - 0.3I \tag{2.17}$$ [5]

2.1.4 Υπερκορεσμός

Υπερκορεσμός ενός διαλύματος ως προς ένα άλας ορίζεται το μέτρο της απομάκρυνσης του διαλύματος από την κατάσταση ισορροπίας. Με την έννοια του υπερκορεσμού [5] εκφράζεται η διαφορά ανάμεσα στη συγκέντρωση της ένωσης στο υπέρκορο διάλυμα (C) και στη συγκέντρωση ισορροπίας (C_{eq}):

$$\text{Υπερκορεσμός} \equiv C - C_{eq} \tag{2.18}$$

Δύο άλλες εκφράσεις του υπερκορεσμού, είναι αυτή του σχετικού υπερκορεσμού (σ) και του βαθμού υπερκορεσμού (S):

$$\text{Σχετικός υπερκορεσμός, } \sigma = \frac{C - C_{eq}}{C_{eq}} \tag{5.19}$$

$$\text{Βαθμός υπερκορεσμού, } S = \sigma + 1 \tag{2.20}$$

Στην περίπτωση αλάτων ηλεκτρολυτών του τύπου A_mB_n, βαθμός υπερκορεσμού, Ω, ορίζεται ως το ιοντικό γινόμενο ενεργοτήτων του άλατος (IAP), διαιρεμένο με το θερμοδυναμικό γινόμενο διαλυτότητας (K^0_{sp}):

$$\Omega = \frac{IAP}{K^0_{sp}} \tag{2.21}$$

Όταν Ω<1, το διάλυμα είναι ακόρεστο και είναι δυνατή η διάλυση του στερεού, όταν Ω=1, το διάλυμα είναι κορεσμένο και βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, ενώ όταν Ω>1 το διάλυμα είναι υπέρκορο και είναι δυνατή η καταβύθιση του στερεού.

Ο βαθμός υπερκορεσμού συνδέεται με τον υπερκορεσμό:

$$\sigma = \Omega^{1/\nu} - 1 \tag{2.22}$$

όπου ν, ο αριθμός των ιόντων του άλατος που καταβυθίζεται

Η μεταβολή του χημικού δυναμικού δίνεται:

$$\Delta\mu = \frac{k_B T}{\nu} \ln\Omega \tag{2.23}$$

όπου k_B, η σταθερά του Boltzmann, με $k_B = 1.381 \cdot 10\text{-}23$ J K^{-1} και T η απόλυτη θερμοκρασία (K)

Κινητήριος δύναμη για τις διεργασίες της κρυστάλλωσης, αποτελεί η διαφορά ελεύθερης ενέργειας Gibbs μεταξύ της υπέρκορης ή υπέρψυκτης φάσης από την ελεύθερη ενέργεια της νέας φάσης που σχηματίζεται:

$$\Delta G = -\frac{RT}{\nu} \ln\frac{IAP}{K^0_{sp}} = -\frac{RT}{\nu}\ln\Omega \tag{2.24}$$

όπου R = 8.314 $Jmol^{-1}K^{-1}$, είναι η παγκόσμια σταθερά ιδανικών αερίων.

2.1.5 Πυρηνογένεση

Απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό μιας νέας φάσης είναι η επίτευξη υπερκορεσμού ως προς την καταβυθιζόμενη φάση. Για να σχηματιστεί η νέα φάση είναι απαραίτητη και η υπέρβαση κάποιου ενεργειακού φράγματος. Η επίτευξη του υπερκορεσμού έχει καθοριστική σημασία για την διεργασία της κρυστάλλωσης. Γίνεται κατανοητό ότι η πυρηνογένεση μπορεί να γίνει είτε αυθόρμητα είτε να προκληθεί εξωγενώς. Η διεργασία της κρυστάλλωσης και μπορεί να θεωρηθεί ότι συντελείται σε τρία βασικά στάδια :

1. Επίτευξη υπερκορεσμού
2. Σχηματισμός των πυρήνων κρυστάλλωσης

3. Κρυσταλλική ανάπτυξη των πυρήνων

Όταν η επίτευξη υπερκορεσμού αποτελεί πια γεγονός και πριν από το σχηματισμό των πρώτων κρυστάλλων υπάρχει μία μεταβατική κατάσταση στην οποία σχηματίζονται οι πρώτοι ασταθείς πυρήνες κρυστάλλωσης (ή έμβρυα), οι οποίοι λειτουργούν ως κέντρα κρυστάλλωσης. Οι πρώτοι πυρήνες είναι φύτρα δομικών μονάδων, το δε μέγεθός τους σταδιακά αυξάνει μέχρι το σχηματισμό φυτρών με κρίσιμο μέγεθος. Τα φύτρα που χαρακτηρίζονται από μέγεθος ίσο προς το κρίσιμο μέγεθος, συνεχίζουν να αναπτύσσονται με την δημιουργία μακροσκοπικών κρυστάλλων. Τα τρία παραπάνω στάδια μπορούν να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα σε διαφορετικές περιοχές του διαλύματος, στο οποίο πραγματοποιείται η κρυστάλλωση, πάντα όμως με την αυστηρή διαδοχή τους. Η διαδικασία αυτή λέγεται πυρηνογένεση. Η πυρηνογένεση μπορεί να γίνει είτε αυθόρμητα είτε μπορεί να προκληθεί από εξωγενείς παράγοντες.

2.1.5.1 Πρωτογενής πυρηνογένεση

Περιλαμβάνει δύο επιμέρους μηχανισμούς: την ομογενή και την ετερογενή πυρηνογένεση. Κατά τη διαδικασία της πρωτογενούς πυρηνογένεσης απουσιάζουν από το διάλυμα οι κρύσταλλοι της καταβυθιζόμενης φάσης.

- Ομογενής πυρηνογένεση

Λαμβάνει χώρα σε πολύ καθαρά διαλύματα απουσία ξένου σωματιδίου ή επιφάνειας. Προκύπτει μετά τις διμοριακές αντιδράσεις ανάμεσα σε μόρια ή ιόντα της διαλυμένης ουσίας δημιουργώντας έτσι μοριακές πλειάδες ή έμβρυα. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μεταξύ των ιόντων ή μορίων έχουν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό, πρώτα, ενός πυρήνα αρκετά μεγάλου, έτσι ώστε το μέγεθος του να είναι μικρότερο από κάποιο κρίσιμο μέγεθος. Η αύξηση του μεγέθους των μικρών αυτών πυρήνων, οδηγεί στην ανάπτυξη του κρυστάλλου. Για να οδηγηθούμε σε κρυσταλλική ανάπτυξη θα πρέπει να υπερνικηθεί το ενεργειακό φράγμα της πυρηνογένεσης. Το αποτέλεσμα μιας σειράς αυτοκαταλυομένων διμοριακών αντιδράσεων μεταξύ πλειάδων δομικών μονάδων είναι ο σχηματισμός ενός σταθερού πυρήνα. Παρατηρείται ο σχηματισμός διαδοχικά μεγαλύτερου μεγέθους πλειάδων, οι οποίες είτε επαναδιαλύονται είτε αυξάνουν σε μέγεθος μέχρι του σχηματισμού μιας πλειάδας δομικών μονάδων η οποία έχει ένα κρίσιμο μέγεθος. Η κρίσιμη αυτή πλειάδα αναπτύσσεται περισσότερο σαν κρύσταλλος με την προσθήκη νέων δομικών μονάδων. Ο μηχανισμός σχηματισμού των πυρήνων έχει την ακόλουθη μορφή.

$$A + A \rightleftharpoons A_2$$

$$A_2 + A \rightleftharpoons A_3$$

.

.

.

$$A_{n-1} + A \rightleftharpoons A_n \text{ (κρίσιμος πυρήνας)}$$

Σχήμα 2.2. Διμοριακή αντίδραση προσθήκης μορίων διαλυμένης ουσίας κατά το σχηματισμό κρίσιμου πυρήνα [5]

Ο κρίσιμος πυρήνας θεωρείται είτε ότι είναι κρύσταλλος με τέλειο σχήμα, είτε μια διάχυτη μάζα μορίων ή ιόντων σε μια κατάσταση όχι και τόσο καθορισμένης επιφάνειας. Δεν είναι γνωστή η ακριβής δομή του καθώς το μέγεθός του είναι αρκετά μικρό και δεν είναι δυνατή η απευθείας παρατήρηση. Για το σχηματισμό ενός σταθερού πυρήνα, θα πρέπει ένα πλήθος από ελεύθερα κινούμενα μόρια ή ιόντα να αρχίσουν να συνωστίζονται σε ολοένα μικρότερη περιοχή. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται απελευθέρωση ενέργειας και στη συνέχεια σχηματισμό της στερεής επιφάνειας του πυρήνα που απαιτεί δαπάνη ενέργειας.

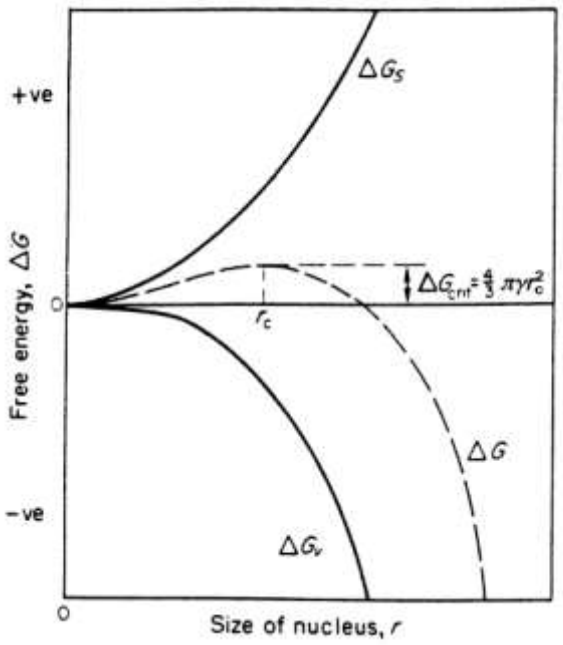
Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για τον σχηματισμό ενός σφαιρικού συσσωματώματος δομικών μονάδων είναι ίση με το άθροισμα της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG, για το σχηματισμό της επιφάνειας του συσσωματώματος, ΔGs>0, και της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για την δημιουργία του όγκου του συσσωματώματος, ΔGv<0. Οπότε προκύπτουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \tag{2.25}$$

$$\text{ή} \qquad \Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi r^3 \Delta G_u}{3} \tag{2.26}$$

όπου r, είναι η ακτίνα του σφαιρικού σχήματος συσσωματώματος
γ, είναι η επιφανειακή ενέργεια της ουσίας που κρυσταλλώνεται
ΔG_u, είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανά mole που συνοδεύει την μεταβολή της υγρής σε στερεά φάση

Η συνολική ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού θα έχει ένα μέγιστο. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.3), η τιμή της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος για την δημιουργία νέων πυρήνων αρχικά αυξάνει, φτάνει σε ένα μέγιστο και ύστερα μειώνεται σταδιακά. Στο μέγιστο μέγεθος του πυρήνα η τιμή της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας έχει την κρίσιμη τιμή και η ακτίνα του αντιστοιχεί στην κρίσιμη ακτίνα r_c. Ο σχηματισμός πυρήνων με μέγεθος μικρότερο από το r_c δεν ευνοείται από θερμοδυναμική άποψη επειδή οδηγεί σε θετική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Επομένως, για $r < r_c$ παρατηρείται αύξηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, δηλαδή πρέπει να προσφερθεί ενέργεια για την δημιουργία ενός φύτρου με κρίσιμη ακτίνα. Στην περίπτωση αυτή την περίπτωση το φύτρο είναι ασταθές και μπορεί να εξαφανιστεί. Για $r > r_c$ τα φύτρα μεγαλώνουν αυθόρμητα χωρίς προσφορά ενέργειας. Για $r = r_c$ το φύτρο έχει τις ίδιες πιθανότητες να αναπτυχθεί ή να διαλυθεί στις δομικές μονάδες που το απαρτίζουν.



Σχήμα 2.3. Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος συναρτήσει της ακτίνας του σχηματιζόμενου πυρήνα [5]

Η συνάρτηση αυτή έχει ένα μέγιστο (λόγω του ενός όρου ο οποίος αυξάνει και του άλλου όρου ο οποίος ελαττώνει την ΔG). Παραγωγίζοντας την εξίσωση ως προς την ακτίνα του σωματιδίου και θέτοντας την παράγωγο ίση με μηδέν (δηλαδή συνθήκη μεγίστου) υπολογίζεται η ακτίνα του κρίσιμου πυρήνα:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \tag{2.27}$$

Επομένως η ακτίνα του κρίσιμου πυρήνα είναι:

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_u} \tag{2.28}$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για τον σχηματισμό του κρίσιμου πυρήνα, ΔG_{crit}, είναι ίση με την ολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG, στο μέγιστο της καμπύλης.

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_u^2} = \frac{4}{3}\pi r_c^2\gamma \tag{2.29}$$

Ένα σωματίδιο σε ένα υπέρκορο διάλυμα είτε επαναδιαλύεται είτε αναπτύσσεται, ανάλογα με το μέγεθός του. Και οι δυο διαδικασίες έχουν σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας του σωματιδίου. Η κρίσιμη ακτίνα είναι η ελάχιστη ακτίνα ενός σταθερού σωματιδίου (πυρήνα) μέσα σε ένα υπέρκορο διάλυμα. Όταν δημιουργηθεί ο κρίσιμος πυρήνας, εμφανίζει την τάση να ελαττώσει την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος.

Η ταχύτητα με την οποία οι σχηματιζόμενοι πυρήνες ξεπερνούν το μέγιστο στην καμπύλη της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει της ακτίνας των πλειάδων των δομικών μονάδων, ονομάζεται ταχύτητα της ομογενούς πυρηνογένεσης, J.

Η ταχύτητα πυρηνογένεσης, δηλαδή ο αριθμός των σχηματιζόμενων πυρήνων ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου, εκφράζεται με την βοήθεια εξίωσης τύπου Arrhenius:

$$J = A\exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (2.30)$$

Όπου, Α ο προεκθετικός παράγοντας (σταθερός σε ορισμένη θερμοκρασία)

Ο βαθμός υπερκορεσμού του διαλύματος δίνεται μέσω της σχέσης Gibbs-Thomson:

$$\ln S = \frac{2\gamma\upsilon}{kTr} \quad (2.31)$$

Για σφαιρικό πυρήνα ισχύει:

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma + \frac{16\pi\gamma^3\upsilon^2}{3(kT\ln S)^2} \quad (2.32)$$

και

$$J = A\exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3\upsilon^2}{3k^3T^3(\ln S)^2}\right] \quad (2.33)$$

Ο χρόνος επαγωγής, τ, χρησιμοποιείται για την περιγραφή του σχηματισμού των πυρήνων. Αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα που μεσολαβεί ανάμεσα στην χρονική στιγμή στην οποία επιτυγχάνεται ο υπερκορεσμός και την χρονική στιγμή στην οποία ανιχνεύεται ο σχηματισμός νέας φάσης με κάποια φυσικοχημική μέθοδο. [5]

• Ετερογενής Πυρηνογένεση

Σε ένα υπέρκορο διάλυμα, η ετερογενής πυρηνογένεση λαμβάνει χώρα, λόγω της παρουσίας αιωρούμενων σωματιδίων. Η ετερογενής πυρηνογένεση είναι, επίσης, αυτή που συνήθως λαμβάνει χώρα στη φύση ενώ η ομογενής πυρηνογένεση είναι πολύ δύσκολο να συμβεί σε συνθήκες μη απόλυτα ελεγχόμενες ώστε να αποφευχθεί η παρουσία αιωρουμένων σωματιδίων.

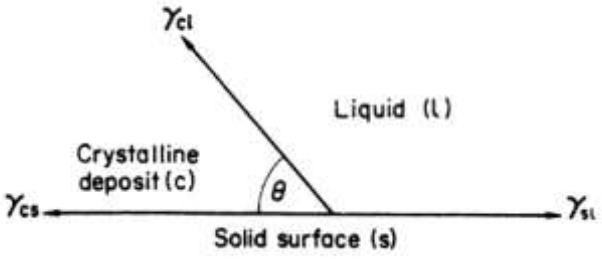
Η εισαγωγή κρυσταλλιτών του υλικού που πρόκειται να κρυσταλλωθεί ακολουθείται ώστε να βοηθήσει στην έναρξη της κρυστάλλωσης σε υπέρκορα διαλύματα, κατά κύριο λόγο σε συνθήκες, οι οποίες αντιστοιχούν στη μετασταθή περιοχή. Συνήθως, ως υποστρώματα σποράς των υπέρκορων διαλυμάτων, χρησιμοποιούνται υλικά τα οποία έχουν κρυσταλλογραφική συμβατότητα τους κρυστάλλους οι οποίοι πρόκειται να αναπτυχθούν σε αυτά. Σε άλλες περιπτώσεις, υλικά τα οποία δεν έχουν καμία σχέση ή ομοιότητα πλέγματος με τα προς κρυστάλλωση υλικά, είναι επίσης δυνατό να προκαλέσουν πυρηνογένεση και κρυστάλλωση, η οποία ωστόσο λαμβάνει κατά κύριο λόγο στον κύριο όγκο του διαλύματος και όχι επιλεκτικά στην επιφάνεια των εισαγομένων υποστρωμάτων.

Η ετερογενής πυρηνογένεση λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες τιμές υπερκορεσμού σε σύγκριση με τις αντίστοιχες, οι οποίες απαιτούνται για ομογενή πυρηνογένεση. Η πυρηνογένεση πάνω σε ξένα σωματίδια γενικά απαιτεί χαμηλότερη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε σύγκριση με την αντίστοιχη για ομογενή πυρηνογένεση.

$$\Delta G_{ET} = \varphi \Delta G_{OM} \quad (2.34)$$

όπου, ϕ συντελεστής μικρότερος της μονάδας (0<ϕ<1)

Η πυρηνογένεση επηρεάζεται σημαντικά από τη διεπιφανειακή τάση. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα διεπιφανειακών ενεργειών στο σύστημα των τριών φάσεων (υγρό, υπόστρωμα, κρύσταλλος):



Σχήμα 2.4. Διανύσματα επιφανειακής τάσης στις διεπιφάνειες των τριών φάσεων υποστρώματος (s), κρυστάλλου (c) και διαλύματος (l) [5]

Οι τρεις διαφασικές επιφανειακές ενέργειες που φαίνονται παραπάνω είναι:

γ_{sl}: διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ υποστρώματος και υγρού

γ_{cs}: διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ υποστρώματος και κρυστάλλου

γ_{cl}: διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ κρυστάλλου και υγρού

θ, είναι η γωνία επαφής μεταξύ κρυσταλλικής φάσης και στερεάς επιφάνειας. Η τιμή της καθορίζει την διαβροχή σε συστήματα υγρού-στερεού. Για τα διανύσματα των επιφανειακών ενεργειών ισχυει ότι:

$$\gamma_{cl} = \gamma_{sc} + \gamma_{sl} \cdot \cos\theta \Rightarrow \cos\theta = \frac{(\gamma_{sl} - \gamma_{sc})}{\gamma_{sl}} \quad (2.35)$$

και

$$\varphi = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} \quad (2.36)$$

Ανάλογα με τις τιμές της γωνίας επαφής, θ, διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

- Για $\theta=180^o \Rightarrow \phi=1$, οπότε $\Delta G_{OM}=\Delta G_{ET}$. Πλήρης κρυσταλλική ασυμβατότητα. Η παρουσία ξένου υποστρώματος δεν μπορεί να προκαλέσει ετερογενή πυρηνογένεση.

- Για $\theta=0 \Rightarrow \phi=0$, οπότε $\Delta G_{ET}=0$. Πλήρης κρυσταλλική συμβατότητα. Η περίπτωση αυτή είναι ισοδύναμη με την σπορά του υπέρκορου διαλύματος με κρυστάλλους, της υπό κρυστάλλωσης νέας φάσης. Δεν χρειάζεται να δημιουργηθούν νέοι πυρήνες. Η ελεύθερη ενέργεια πυρηνογένεσης μηδενίζεται.

- Για $0<\theta<180^{o} \Rightarrow \phi<1$, οπότε $\Delta G_{OM}<\Delta G_{ET}$. Μερική κρυσταλλική συμβατότητα. Η ελεύθερη ενέργεια ετερογενούς κρυστάλλωσης είναι μικρότερη από την ελεύθερη ενέργεια ομογενούς κρυστάλλωσης. [5]

2.1.5.2 Δευτερογενής Πυρηνογένεση

Δευτερογενής πυρηνογένεση λαμβάνει χώρα παρουσία κρυστάλλων ή θραυσμάτων αυτών, του άλατος το οποίο κρυσταλλώνεται, οι οποίοι λειτουργούν ως πρόσθετα κέντρα κρυστάλλωσης στα υπέρκορα διαλύματα. Αυτού του είδους η διεργασία λαμβάνει χώρα συνήθως σε βιομηχανικούς κρυσταλλωτήρες. Ο ακριβής μηχανισμός της δευτερογενούς πυρηνογένεσης δεν έχει περιγραφεί λεπτομερώς.

Οι μηχανισμοί δευτερογενούς πυρηνογένεσης μπορούν να χωρισθούν σε τρεις κατηγορίες:

- Φαινόμενη δευτερογενής πυρηνογένεση. Οι κρύσταλλοι που εισάγονται στο σύστημα είναι η πηγή των πυρήνων. Δεν λαμβάνει χώρα σχηματισμός νέων πυρήνων.
- Αληθής δευτερογενής πυρηνογένεση. Οι πυρήνες κρυστάλλωσης μπορούν να δημιουργηθούν με την αλληλεπίδραση κρυστάλλων-διαλύματος.
- Πυρηνογένεση επαφής. Οι πυρήνες κρυστάλλωσης σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση των κρυστάλλων με άλλες στερεές επιφάνειες όπως με τον αναδευτήρα ή τα τοιχώματα του κρυσταλλωτήρα.

2.1.6 Κρυσταλλική ανάπτυξη

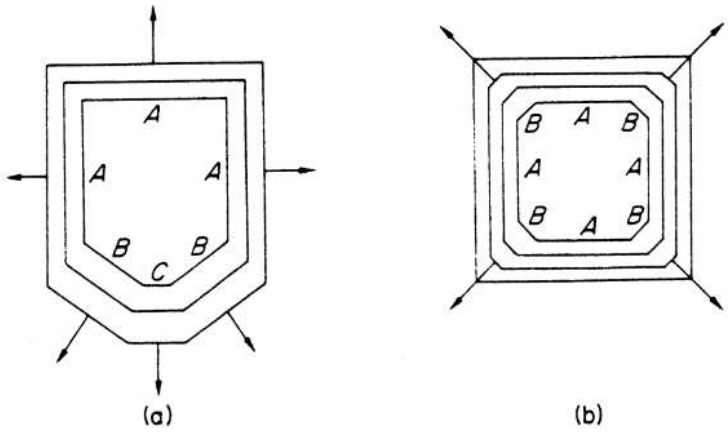
Τη δημιουργία των σταθερών πυρήνων ακολουθεί η κρυσταλλική ανάπτυξη. Οι σταθεροί υπερκρίσιμοι πυρήνες συνεχίζουν να αναπτύσσονται και δημιουργούν κρυστάλλους. Οι θεωρίες οι οποίες περιγράφουν την κρυσταλλική ανάπτυξη τόσο από θερμοδυναμική άποψη όσο και από κινητική και κατατάσσονται σε τρεις βασικές κατηγορίες [5]:

- Τις θεωρίες επιφανειακής ενέργειας
- Τις θεωρίες προσρόφησης στρώματος
- Τις θεωρίες διάχυσης

2.1.6.1 Θεωρίες επιφανειακής ενέργειας

Η ανάπτυξη του κρυστάλλου στηρίζεται στην αρχή που υποστηρίζει ότι μια σταγόνα ενός υγρού είναι σταθερή όταν η επιφανειακή της ενέργεια, άρα και η επιφάνειά της γίνεται ελάχιστη, σύμφωνα με το Gibbs. Η ολική ελεύθερη ενέργεια ενός κρυστάλλου σε ισορροπία με το περιβάλλον του, σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, είναι ελάχιστη για ένα δεδομένο όγκο. Κατά συνέπεια, το σχήμα ενός κρυστάλλου σε ισορροπία με το περιβάλλον του, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι το μικρότερο δυνατό για ένα δεδομένο όγκο. Επομένως, το σχήμα ενός κρυστάλλου ο οποίος αναπτύσσεται μέσα σε ένα υπέρκορο ρευστό είναι το "σχήμα ισορροπίας". Οι έδρες του κρυστάλλου αναπτύσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική ενέργειά του να είναι ελάχιστη. Η ταχύτητα ανάπτυξης της κρυσταλλικής έδρας είναι δυνατόν να μην είναι ίδια για όλες τις έδρες του κρυστάλλου. Όταν κατά την ανάπτυξή του το σχήμα του παραμένει σταθερό και ίδιο με το αρχικό, τότε

θεωρείται ότι ο κρύσταλλος αυτός αναπτύσσεται ιδανικά. Κατά την αντίστροφη διαδικασία, αυτή της διάλυσής του παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά. Οι μικρότερες έδρες του διαλύονται ταχύτερα από τις μεγαλύτερες. Στην πραγματικότητα βέβαια οι μικρότερες έδρες και οι ταχύτερα αναπτυσσόμενες εξαφανίζονται. Σε αυτή την περίπτωση η ανάπτυξη χαρακτηρίζεται ως «επικαλυπτόμενη». Η αδυναμία να εξηγήσουν την επίδραση του υπερκορεσμού στις ταχύτητες ανάπτυξης αποτελεί μειονέκτημα των θεωριών αυτών.



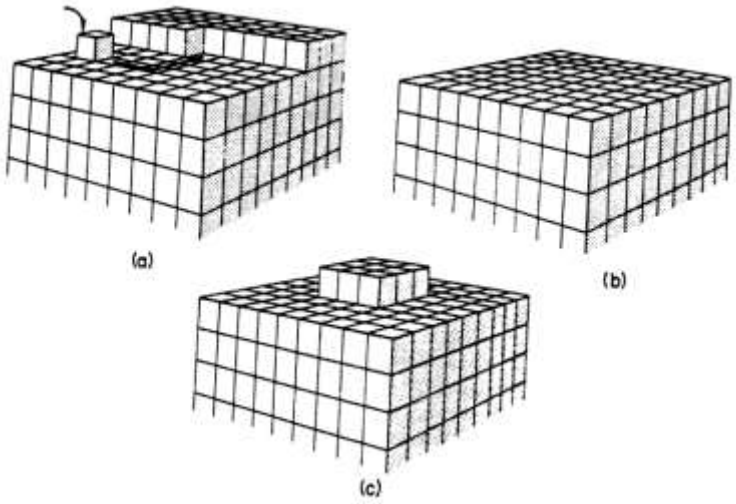
Σχήμα 2.5. Μηχανισμός επιφανειακής ενέργειας (a) Ιδανική επικάλυψη, (b) Επικαλυπτόμενη ανάπτυξη [5]

2.1.6.2 Θεωρίες προσρόφησης στρώματος

Σύμφωνα με το Volmer, ένα στρώμα προσροφημένων ατόμων ή μορίων της διαλυμένης ουσίας ευθύνεται για την κρυσταλλική ανάπτυξη. Αρκετοί ερευνητές τροποποίησαν ή συμπλήρωσαν την αρχική πρόταση. Σύμφωνα με το Volmer, όταν οι δομικές μονάδες του προς κρυστάλλωση υλικού πλησιάσουν την επιφάνεια του κρυστάλλου δεν ενσωματώνονται αμέσως στο πλέγμα. Χάνουν ένα βαθμό ελευθερίας και η μετακίνησή τους περιορίζεται μόνο πάνω στην κρυσταλλική επιφάνεια. Κατά συνέπεια, αυτό δημιουργείται ένα χαλαρά προσροφημένο στρώμα δομικών μονάδων γύρω από την επιφάνεια του κρυστάλλου και αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ του στρώματος αυτού και της κύριας μάζας του διαλύματος. Ύστερα, οι δομικές μονάδες συνδέονται σε κατάλληλες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα (ενεργά κέντρα) όπου οι ελκτικές δυνάμεις είναι ισχυρότερες και η ανάπτυξη του κρυστάλλου προχωρεί μέχρι να ολοκληρωθεί το στρώμα. Πριν αρχίσει η ανάπτυξη του επόμενου στρώματος, ένα μονοστρωματικό κέντρο κρυστάλλωσης ή δισδιάστατος πυρήνας σχηματίζεται επάνω στο στρώμα. Για να σταθεροποιηθεί αυτός ο πυρήνας, θα πρέπει ικανός αριθμός δομικών μονάδων που βρίσκονται προσροφημένες στην επιφάνεια να σχηματίσουν ένα δισδιάστατο πυρήνα μέσω δεσμών, μεταξύ τους και με την επιφάνεια του κρυστάλλου.

Στην επιφάνεια του κρυστάλλου σχηματίζονται, συνήθως, περισσότεροι του ενός πυρήνες οι οποίοι στη συνέχεια αναπτύσσονται. Ο χρόνος που απαιτείται για να δημιουργηθεί το

μονόστρωμα είναι μικρότερος από το χρόνο που χρειάζεται για να δημιουργηθούν οι πυρήνες.

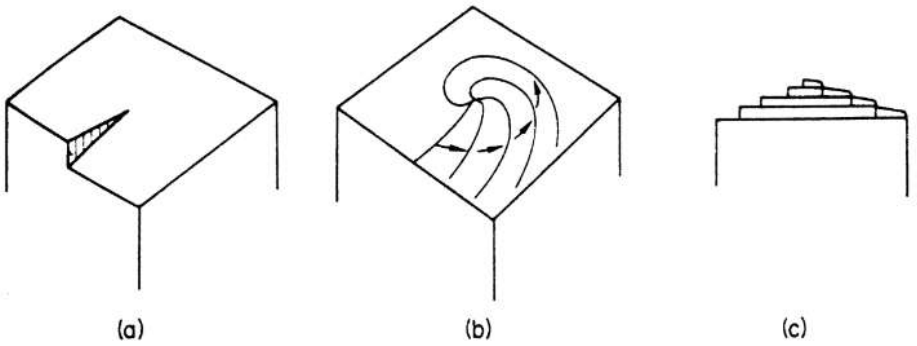


Σχήμα 2.6. Κρυσταλλική ανάπτυξη: (a) μεταφορά της δομικής μονάδας στο σημείο ενσωμάτωσής της στο κρυσταλλικό πλέγμα (b) ολοκλήρωση του μονομοριακού στρώματος (c) επιφανειακή πυρηνογένεση

Τα πρότυπα της κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι το μονοπυρηνικό, το πολυπυρηνικό και το πρότυπο γέννησης-εξάπλωσης. Σύμφωνα με το μονοπυρηνικό πρότυπο ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης μιας έδρας είναι ευθέως ανάλογος της επιφάνειάς της. Οι μεγαλύτερες έδρες αναπτύσσονται πιο γρήγορα σε σχέση με τις μικρότερες. Το γεγονός αυτό δεν συμφωνεί με την παρατήρηση ότι οι γρηγορότερα αναπτυσσόμενες έδρες ενός κρυστάλλου έχουν μικρότερες επιφάνειες. Οπότε, το μονοπυρηνικό πρότυπο καθίσταται μη ρεαλιστικό στις περισσότερες περιπτώσεις. Το πολυπυρηνικό πρότυπο αναφέρει ότι ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης αυξάνεται αυξανομένου του ρυθμού πυρηνογένεσης. Παρόλα αυτά, ελαττώνεται με μείωση του μεγέθους του κρίσιμου πυρήνα. Το μέγεθος του κρίσιμου πυρήνα ελαττώνεται με αύξηση του υπερκορεσμού. Κατά συνέπεια ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης να αποτελεί πολύπλοκη συνάρτηση του υπερκορεσμού. Σύμφωνα με το πρότυπο γέννησης-εξάπλωσης ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης αυξάνεται με αύξηση του υπερκορεσμού και της θερμοκρασίας. Αυτό το πρότυπο δεν παρουσιάζει τα προβλήματα των δύο απλούστερων μοντέλων καθώς η εξάρτηση του ρυθμού από τις μεταβλητές αυτές δεν είναι απλή συνάρτηση του υπερκορεσμού.

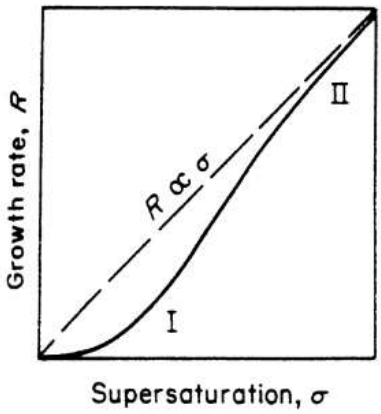
Το γεγονός ότι παρατηρείται κρυσταλλική ανάπτυξη και σε χαμηλότερες τιμές υπερκορεσμού από αυτούς που προβλέπονται για περιπτώσεις επιφανειακής πυρηνογένεσης εξήγησαν οι Burton, Cabrera, Frank (BCF). Παρουσίασαν μια εναλλακτική θεωρία σύμφωνα με την οποία

οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν ατέλειες εξάρθρωσης οι οποίες είναι και οι αιτίες σχηματισμού βαθμίδων στην επιφάνειά τους ευνοώντας την κρυσταλλική ανάπτυξη.



Σχήμα 2.7. Εξέλιξη του φαινομένου της κρυστάλλωσης σε ελικοειδή μορφή [5]

Σύμφωνα με την θεωρία των Burton, Cabrera και Frank οι ρυθμοί κρυσταλλικής ανάπτυξης σε συνάρτηση με τον υπερκορεσμό μεταβάλλεται παραβολικά. Καθώς ο υπερκορεσμός αυξάνεται, η σχέση μεταβάλλεται σε γραμμική (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8. Εξάρτηση της ταχύτητας κρυσταλλικής ανάπτυξης από τον σχετικό υπερκορεσμό σύμφωνα με το πρότυπο BCF, (I) Παραβολική, (II) Γραμμική [5]

2.1.6.3 Θεωρίες διάχυσης

Η πρώτη θεώρηση των Noyes και Whitney και Nernst αναφέρει ότι η κρυστάλλωση συνίσταται στην μεταφορά των ουσιών που κρυσταλλώνονται, με διάχυση. Υποστηρίζει, δηλαδή, ότι η εναπόθεση μάζας στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου είναι μια συνεχής διεργασία με ταχύτητα ανάλογη της διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ του σημείου εναπόθεσης και της κύριας μάζας του διαλύματος. Με την υπόθεση ότι υπάρχει ένα λεπτό

στάσιμο στρώμα υγρού γύρω από τον αναπτυσσόμενο κρύσταλλο στο οποίο διαχέονται οι δομικές μονάδες θα ισχύει

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A_1 (C - C_S) \quad (2.37)$$

όπου

m, η μάζα του εναποτιθέμενου στερεού σε χρόνο t
D, ο συντελεστής διάχυσης του διαλυμένου σώματος
δ, το πάχος του στρώματος διάχυσης
A, το εμβαδόν της επιφάνειας του κρυστάλλου
C, η συγκέντρωση του διαλυμένου σώματος στο διάλυμα
Cs, η συγκέντρωση ισορροπίας (διαλυτότητα)

Η ύπαρξη και μόνο ενός στρώματος διάχυσης δεν είναι δυνατό να εξηγήσει επαρκώς την κρυσταλλική ανάπτυξη. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην υπόθεση ότι η κρυσταλλική ανάπτυξη λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη μεταφορά δομικών μονάδων του διαλυμένου σώματος από το διάλυμα στη στερεή επιφάνεια. Το δεύτερο την τακτοποίηση των δομικών μονάδων του διαλυμένου σώματος στο πλέγμα του κρυστάλλου με μια αντίδραση πρώτης τάξης. Κινητήρια δύναμη και στα δυο στάδια είναι η διάφορα συγκέντρωσης. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας σε κάθε στάδιο μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\frac{dm}{dt} = K_d A_1 (C - C_{ii}) \quad (2.38)$$

$$\frac{dm}{dt} = K_r A_1 (C_{ii} - C_s) \quad (2.39)$$

Όπου

Cii, η συγκέντρωση στη διεπιφάνεια διαλύματος/κρυστάλλου

Στην πράξη είναι δύσκολη η μέτρηση της συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια διαλύματος/κρυστάλλου και κατά συνέπεια χρησιμοποιείται η ολική διαφορά συγκέντρωσης:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (C - C_S)^n \quad (2.40)$$

όπου

K, ο συντελεστής κρυσταλλικής ανάπτυξης και n η ολική τάξη της κρυστάλλωσης

Η ταχύτητα κρυστάλλωσης:

$$R_G = \frac{1}{A_1} \frac{dm}{dt} = K_G (C - C_S)^n \quad (2.41)$$

2.2 Κολλοειδή συστήματα

Το κολλοειδές εναιώρημα είναι ένα μίγμα στο οποίο το συνεχές μέσο είναι σε υγρή κατάσταση ενώ η διεσπαρμένη φάση αποτελείται από στερεά σωματίδια. Το μέγεθος των σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας κυμαίνεται από 10 nm έως 1 μm περίπου. Μερικά κοινά παραδείγματα κολλοειδών διαλυμάτων είναι τα χρώματα, τα μελάνια, τα λύματα και τα κεραμικά [6].

Πίνακας 2.1. Κατηγορίες κολλοειδών συστημάτων [7]

Διεσπαρμένη Ουσία	**Μέσο Διασποράς**	**Ονομασία Κολλοειδούς**
Υγρή	Αέρια	Υγρό αερόλυμα (liquid aerosol)
Στερεή	Αέρια	Στερεό αερόλυμα (solid aerosol)
Αέρια	Υγρό	Αφρός (foam)
Υγρή	Υγρό	Γαλάκτωμα Emulsion)
Στερεή	Υγρό	Λύμα, εναιώρημα (sol, suspension)
Αέρια	Στερεό	Στερεός αφρός (solid foam)
Υγρή	Στερεό	Στερεό γαλάκτωμα (solid emulsion)
Στερεή	Στερεό	Στερεό εναιώρημα (solid suspension)

Τα κολλοειδή ταξινομούνται σε λυοφοβικά και λυοφιλικά, ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και του μέσου διασποράς. Στα λυοφοβικά κολλοειδή η διεσπαρμένη φάση και το μέσο διασποράς βρίσκονται σε διαφορετική φάση. Με την προσθήκη της διεσπαρμένης φάσης στο μέσο διασποράς δεν προκαλείται σημαντική μεταβολή στις θερμοφυσικές τους ιδιότητες. Τα σωματίδια της διεσπαρμένης φάσης δεν προσροφούν μόρια του μέσου διασποράς. Τα λυοφιλικά είναι σταθερά κολλοειδή τα οποία σχηματίζονται αυθόρμητα με επαφή του διαλύτη με την διαλυμένη ουσία. Οι θερμοφυσικές ιδιότητες των λυοφιλικών, είναι αρκετά διαφορετικές από εκείνες του μέσου διασποράς, ενώ τα σωματίδια της διεσπαρμένης ουσίας προσροφούν μόρια του μέσου διασποράς. Μια ακόμη κατηγοριοποίηση αφορά τα μικύλλια των κολλοειδών συστημάτων. Τα μικύλλια αποτελούν σωματίδια κολλοειδούς μεγέθους. Σχηματίζονται από τη σύνδεση μορίων τασιενεργού, πάνω από μια ορισμένη συγκέντρωση σε διάλυμα, που αναφέρεται ως κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίων. Όταν τα μικύλλια αποτελούνται από πολλά μόρια καλούνται πολυμοριακά, ενώ όταν ένα μόριο αποτελεί το μικύλλιο, καλούνται μονομοριακά [8].

- Κίνηση Brown

Περιγράφεται από συνεχόμενη άτακτη κίνηση προς όλες τις διευθύνσεις του χώρου καθώς και σε περιστροφή. Οι κινήσεις αυτές, οι οποίες οφείλονται στις συγκρούσεις των σωματιδίων με τα μόρια του διαλύτη ονομάζονται κινήσεις Brown. Ο Αινστάιν, χρησιμοποιώντας τη θεωρία των πιθανοτήτων κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η μέση τιμή του τετραγώνου της μετατόπισης του σωματιδίου που πραγματοποιεί κίνηση Brown, είναι [6, 8]:

$$< dx^2 >= 2t \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (2.42)$$

Όπου,

R, η σταθερά των αερίων (8,31 J/mol K)

N, ο αριθμός Avogadro ($6{,}0221367\times10^{23}$/mol)

t, χρόνος

T, θερμοκρασία

r, ακτίνα του σωματιδίου

η, ιξώδες του μέσου

Η κίνηση Brown των σωματιδίων οδηγεί στη διάχυσή τους προς περιοχές με μικρότερη συγκέντρωση σωματιδίων. Η ποσότητα α (σε mol) των σωματιδίων που διαχέονται στη μονάδα του χρόνου ανά μονάδα επιφανείας ($mol\cdot s^{-1}\cdot m^{-2}$) περιγράφεται από το νόμο του Fick.

$$\alpha = D \frac{dc}{dx} \quad (2.43)$$

όπου,

D, ο συντελεστής διάχυσης των σωματιδίων στο μέσο

dc/dx, η βαθμίδα της συγκέντρωσης των σωματιδίων στη διεύθυνση x.

Από τις δύο παραπάνω σχέσεις προκύπτει η σταθερά της διάχυσης D, σε συγκεκριμένο μέσο, θερμοκρασία και ακτίνα:

$$D=\frac{<dx^2>}{2t} = 2t \frac{KT}{6\pi\eta r} \quad (2.44)$$

όπου,

K, η σταθερά του Boltzmann ($1.3806505 \times 10^{-23}\ J\cdot K^{-1}$)

D, ο συντελεστής διάχυσης

r, η υδροδυναμική ακτίνα

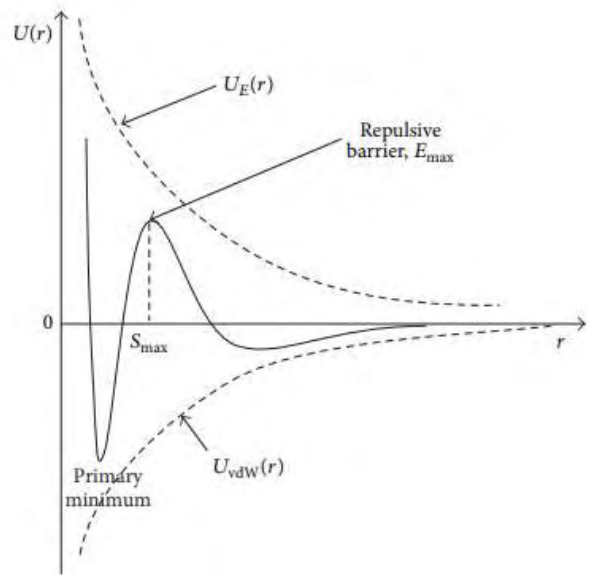
T, η απόλυτη θερμοκρασία

η, το ιξώδες

- DLVO Δυναμικό (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)

Η σταθερότητα των αιωρημάτων εξαρτάται από την ισορροπία των ελκτικών και των απωστικών αλληλεπιδράσεων. Όταν οι απωστικές δυνάμεις υπερισχύουν, το αιώρημα παραμένει σταθερό. Αντίθετα, όταν υπερισχύουν οι ελκτικές ευνοείται η συσσωμάτωση και η αποσταθεροποίηση του αιωρήματος.

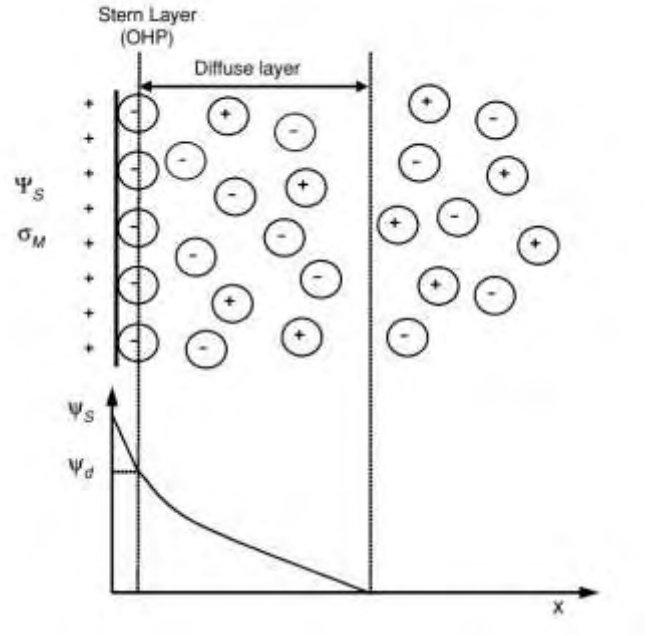
Η θεωρία DLVO αφορά το συνολικό δυναμικό των αλληλεπιδράσεων που είναι το άθροισμα των απωστικών (Coulomb) και ελκτικών (Van der Waals) αλληλεπιδράσεων. Οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals, υπερισχύουν στις μικρές διασωματιδιακές αποστάσεις. Στις ενδιάμεσες αποστάσεις, κυριαρχούν οι απωστικές μεταξύ των σωματιδίων δυνάμεις. Οπότε, κατά την προσέγγιση δύο σωματιδίων, υφίσταται ενεργειακό φράγμα. Εαν η κινητική ενέργεια των σωματιδίων ενός αιωρήματος κολλοειδών σωματιδίων είναι μικρότερη του ενεργειακού φράγματος, τότε τα σωματίδια δεν προσεγγίζουν σημαντικά με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του αντιστοίχου αιωρήματος, με αποτέλεσμα τα συστήματα, τα οποία ανήκουν σε αυτή την κατηγορία χαρακτηρίζονται ως σταθερά από κινητική άποψη [6, 8].



Σχήμα 2.9. Αλληλεπίδραση DLVO [6]

- Σταθεροποίηση λόγω φορτίου - Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα

Κατά τη διασπορά σωματιδίων σε πολικό διαλύτη (όπως ένα υδατικό σύστημα), συνήθως δημιουργείται ένα επιφανειακό ηλεκτρικό φορτίο. Στην περίπτωση διασποράς σε υδατικό μέσο, το φορτίο εμφανίζεται λόγω του ιοντισμού των επιφανειακών χημικών ομάδων ή εξαιτίας της προσρόφησης φορτισμένων μορίων ή ιόντων. Η ανάπτυξη φορτίων αυτού του τύπου οδηγεί στην αλλαγή της συγκέντρωσης των ιόντων του διαλύματος σε ένα στρώμα κοντά στην επιφάνεια των σωματιδίων και γύρω από αυτά, το οποίο διαθέτει διαφορετική κατανομή ιόντων από αυτή του κυρίως διαλύματος. Το εσωτερικό μέρος της κατανομής των ιόντων προς την επιφάνεια του στερεού λέγεται στρώμα Stern (Stern layer) και αποτελείται από ιόντα, τα οποία λόγω αντίθετου φορτίου, συνδέονται ισχυρά στα σωματίδια. Στο διάχυτο στρώμα υπάρχει ένα νοητό όριο, το οποίο ονομάζεται επίπεδο ολίσθησης. Στην περιοχή αυτή τα ιόντα και τα μόρια του διαλύτη αλληλεπιδρούν με τη φορτισμένη επιφάνεια του σωματιδίου αρκετά ισχυρά με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας σταθερής περιοχής. Στην περίπτωση κινούμενου σωματιδίου, τα ιόντα κινούνται μαζί του μέσα σε αυτό το όριο. Το ηλεκτρικό δυναμικό στο εξωτερικό μέρος αυτού του ορίου ονομάζεται δυναμικό ζ (ή ζ-potential). Το δυναμικό ζ αποτελεί ένδειξη της σταθερότητας του αιωρήματος και του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων [8].

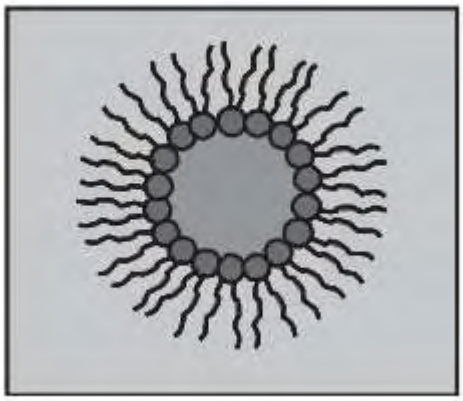


Σχήμα 2.10. Σχηματική απεικόνιση της κατανομής των ιόντων ηλεκτρολυτικού διαλύματος στη διεπιφάνεια φορτισμένου σωματιδίου-ηλεκτρολύτη, σύμφωνα με το μοντέλο Stern [8]

2.3 Επιφανειοδραστικές ή τασιενεργές ενώσεις

Οι επιφανειοδραστικές ή τασιενεργές είναι ενώσεις, έχουν ως αποτέλεσμα την ελάττωση της επιφανειακής τάσης μεταξύ δύο υγρών, μεταξύ ενός αερίου και ενός υγρού ή μεταξύ ενός υγρού και ενός στερεού. Οι ενώσεις αυτές υποβοηθούν τη διασπορά των σωματιδίων. Είναι κυρίως οργανικές ενώσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται ως αμφίφιλες καθώς αποτελούνται από υδρόφοβες ομάδες (ουρές) και από υδρόφιλες ομάδες (κεφαλές). Οπότε, οι επιφανειοδραστικές ενώσεις περιέχουν ένα αδιάλυτο στο νερό (ελαιοδιαλυτό) συστατικό και ένα υδατοδιαλυτό συστατικό. Διαχέονται στο νερό και προσροφούνται στις διεπαφάνειες μεταξύ αέρα και ελαϊκής φάσης στη περίπτωση ανάμιξης του νερού με κάποια ελαϊκή φάση. Έτσι, η υδρόφοβη ομάδα μπορεί να παρουσιάζεται εκτός της υδατικής φάσης, ενώ η υδρόφιλη ομάδα παραμένει στην υδατική.

Κάθε επιφανειοδρασική ουσία χαρακτηρίζεται από μία κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίωσης, (CMC ή critical micelle concentration), η οποία αποτελεί και το όριο συγκέντρωσης για το σχηματισμό μικυλλίων. Τα μικύλλια είναι κατά κανόνα σφαιρικά ή κυλινδρικά. Οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν κυρίως το σχήμα αυτό είναι η χημική δομή των επιφανειοδραστικών ενώσεων, δηλαδή η ισορροπία στην απόσταση μεταξύ του υδρόφιλου και του υδρόφοβου τμήματος. Στην υδατική φάση, οι επιφανειοδραστικές ενώσεις μπορούν να σχηματίζουν συσσωματώματα, τα μικκύλια, στα οποία οι υδρόφοβες ουρές σχηματίζουν τον πυρήνα ενώ οι υδρόφιλες κεφαλές είναι σε επαφή με το περιβάλλον υγρό.



Σχήμα 2.11. Ελαιοδιαλυτά μικύλλια [8]

Οι επιφανειοδραστικές ενώσεις μπορεί να προέρχονται από φυσικές ή συνθετικές πηγές. Χρησιμοποιούνται ως σαπούνια, απορρυπαντικά καθώς και για την ανθρώπινη υγειινή.

Είδη επιφανειοδραστικών ενώσεων

Υπάρχουν τέσσερα είδη επιφανειοδραστικών ενώσεων που ταξινομούνται με βάση της πολικότητας της ομάδας κεφαλής:

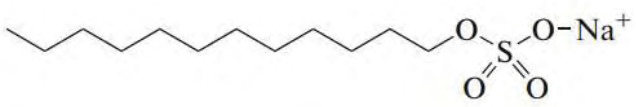
- ανιοντικές
- κατιοντικές

- μη ιοντικές
- επαμφοτερίζουσες

Ανιοντική ονομάζεται μια επιφανειοδραστική ένωση στην περίπτωση όπου η κεφαλή της φέρει αρνητικό φορτίο, κατιοντική εαν το φορτίο είναι θετικό, ενώ εαν η κεφαλή δε φέρει φορτισμένη ομάδα χαρακτηρίζεται ως μη ιοντική. Στην περίπτωση όπου περιέχει μια κεφαλή με δύο αντίθετα φορτισμένες ομάδες, ονομάζεται αμφίφιλη [8].

- Μετά νατρίου άλας του θειικού δωδεκυλίου (Sodium dodecyl sulfate (SDS))

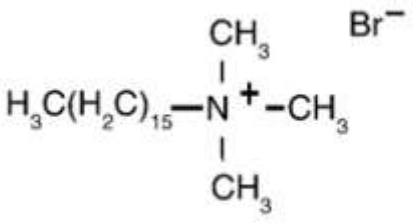
Το Μετά νατρίου άλας του θειικού δωδεκυλίου (SDS) είναι μια οργανική τασιενεργός ένωση με τον τύπο $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$. Είναι ανιοντική ένωση, η οποία χρησιμοποιείται σε πολλά προϊόντα καθαρισμού και υγιεινής. Συνίσταται από μια γραμμική ουρά δώδεκα ατόμων άνθρακα προσαρτημένη σε μια θειική ομάδα. Το SDS συναντάται ως κοινό συστατικό πολλών οικιακών καθαριστικών, προσωπικής υγιεινής και καλλυντικών, αλλά και φαρμακευτικών και προϊόντων διατροφής. Επιπλέον, χρησιμοποιείται σε προϊόντα βιομηχανικού και εμπορικού καθαρισμού και αλλά και σε διάφορα παρασκευάσματα προϊόντων. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται κάποιες χαρακτηριστικές ιδιότητες του.



Σχήμα 2.12. Μετά νατρίου άλας του θειικού δωδεκυλίου [9]

- Βρωμίδιο του δεκαεξυλοτριμεθυλαμμωνίου (Cetrimonium bromide ή cetyltrimethylammonium bromide, hexadecyltrimethylammonium bromide CTAB)

Το CTAB είναι μία τασιενεργός ένωση τεταρτοταγούς αμμωνίου με χημικό τύπο $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Br$. Χρησιμοποιείται επίσης σε πολλά οικιακά προϊόντα όπως καλλυντικά. Επειδή το κόστος του είναι ιδιαίτερα υψηλό, χρησιμοποιείται σε μικρές ποσότητες. Όπως και με τις περισσότερες επιφανειοδραστικές ενώσεις, το CTAB είναι δυνατόν να σχηματίζει μικύλλια σε υδατικά διαλύματα.



Σχήμα 2.13. Βρωμίδιο του δεκαεξυλοτριμεθυλαμμωνίου (CTAB) [10]

Η διεργασία της διάλυσης ανόργανων αλάτων, όπως το ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο αποτελεί το κύριο ανόργανο χημικό συστατικό των δομικών υλικών τα οποία χαρακτηρίζονται ως ασβεστολιθικά από την άποψη του μηχανισμού, είναι δυνατό να θεωρηθεί ότι είναι το αντίστροφο της κρυστάλλωσης. Η διεργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε για την τεκμηρίωση και τη σχετική αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των υλικών και των μεθόδων οι οποίες αναπτύχθηκαν για την προστασία επιφανειών των δομικών υλικών (μάρμαρο Διονύσου και ιστορικά κονιάματα). Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την διάλυση των αλάτων δίνονται στη συνέχεια.

2.4 Η διάλυση αντίστροφη διεργασία της κρυστάλλωσης

Η ανάπτυξη και η διάλυση μιας κρυσταλλικής φάσης μπορούν να θεωρηθούν ως δύο αντίθετες διεργασίες. Για έναν κρύσταλλο $A_\alpha B_\beta$, σε ένα υδατικό διάλυμα, οι αντίστοιχες αντιδράσεις μπορούν να γραφούν ως ακολούθως:

$$\alpha A_{(aq)} + \beta B_{(aq)} \leftrightarrow A_\alpha B_{\beta(s)} \quad (2.45)$$

οι δείκτες (aq) και (s) αντιστοιχούν στα διαλελυμένα στο νερό και άρα ενυδατωμένα ιόντα και στην κρυσταλλική φάση αντίστοιχα. Στην παραπάνω εξίσωση τα φορτία των ιόντων έχουν παραλειφθεί για λόγους απλότητας.

2.4.1 Κινητήρια δύναμη για τη διάλυση

Η κινούσα δύναμη για το φαινόμενο της διάλυσης είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για τη μετάβαση από την ακόρεστη κατάσταση στην κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή στο κορεσμένο διάλυμα. Μπορεί συνεπώς να εκφραστεί ως η διαφορά των χημικών δυναμικών, μ, του υδατικού ακόρεστου διαλύματος και της αντίστοιχης τιμής στην ισορροπία [11,12]:

$$\Delta\mu_{CaCO_3} = \mu_{CaCO_{3(\iota\sigma)}} - \mu_{CaCO_{3(\alpha\kappa)}} \quad (2.46)$$

όπου οι δείκτες (ακ) και (ισ) αντιστοιχούν στο ακόρεστο διάλυμα και στην ισορροπία (κορεσμένο διάλυμα) αντίστοιχα. Τα χημικά δυναμικά στις προαναφερθείσες καταστάσεις δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις :

$$\mu_{CaCO_{3(\alpha\kappa)}} = \mu^0_{CaCO_3} + KT \cdot \ln(\alpha_{Ca^{2+}(\alpha\kappa)}\alpha_{CO_3^{2-}(\alpha\kappa)})^{1/2} \quad (2.47)$$

$$\mu_{CaCO_{3(\iota\sigma)}} = \mu^0_{CaCO_3} + KT \cdot \ln(\alpha_{Ca^{2+}(\iota\sigma)}\alpha_{CO_3^{2-}(\iota\sigma)})^{1/2} \quad (2.48)$$

όπου K η σταθερά του Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, ο εκθέτης ο υποδηλώνει την πρότυπη κατάσταση και α_i η ενεργότητα του είδους i. Η εξίσωση (2.46) διαμορφώνεται ως εξής με αντικατάσταση των εξισώσεων (2.47) και (2.48):

$$\Delta\mu_{CaCO_3} = -KT \cdot ln(\frac{\alpha_{Ca^{2+}(\alpha\kappa)}\alpha_{CO_3^{2-}(\alpha\kappa)}}{\alpha_{Ca^{2+}(\iota\sigma)}\alpha_{CO_3^{2-}(\iota\sigma)}})^{1/2} \quad (2.49)$$

Ο αριθμητής του κλάσματος στην εξίσωση (2.49) είναι το ιοντικό γινόμενο IP του $CaCO_3$ στα ακόρεστα διαλύματα,ενώ ο παρονομαστής είναι η σταθερά διαλυτότητας K_{sp}. Ο λόγος IP/K_{sp} ισούται με Ω που είναι η ακορεστότητα του υδατικού διαλύματος ως προς το την φάση του ανθρακικού ασβεστίου που για τα ασβεστιτικά μάρμαρα ελήφθη ο ασβεστίτης.

$$\Omega_{CaCO_3} = \frac{IP}{K_{SP,CaCO_3}} \quad (2.50)$$

Η ακορεστότητα είναι ένα μέτρο της απόκλισης από την κατάσταση ισορροπίας, άρα και μέτρο της οδηγούσας δύναμης για το φαινόμενο. Όταν Ω>1 το διάλυμα είναι υπέρκορο και γίνεται κρυστάλλωση κατά την μετάβαση από το ακόρεστο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας. Για Ω<1 το διάλυμα είναι ακόρεστο ως προς την αντίστοιχη κρυσταλλική φάση, οπότε προσθήκη στερεού στο συγκεκριμένο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την διάλυσή του. Όσο πιο μακριά από την κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή όσο πιο μεγάλο είναι το Ω, τόσο μεγαλύτερη η τάση για το αντίστοιχο φαινόμενο και τόσο μεγαλύτερη αναμένεται να είναι η ταχύτητα του.

Άλλες εκφράσεις για την ακορεστότητα ενός διαλύματος είναι, ο βαθμός κορεσμού S :

$$S = \Omega^{1/2}_{CaCO_3} = (\frac{IP}{K^0_{SP,CaCO_3}})^{1/2} \quad (2.51)$$

Η σχετική ακορεστότητα σ ορίζεται ως:

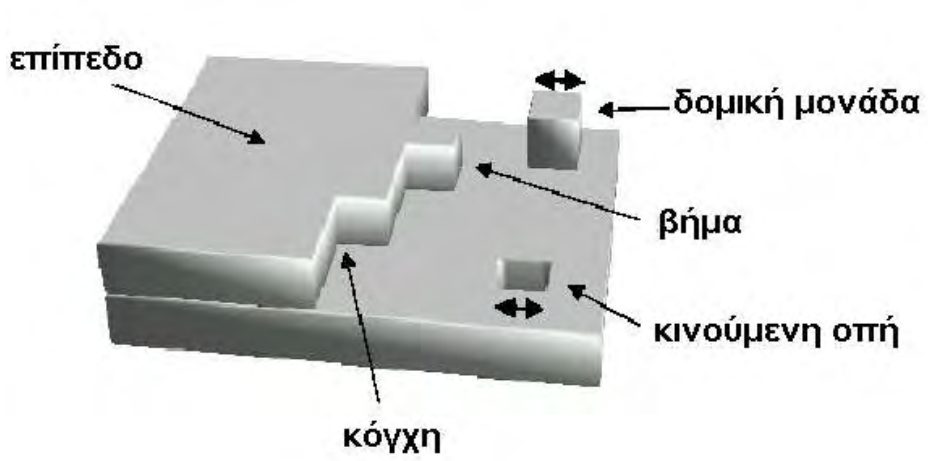
$$\sigma = 1 - S = 1 - \Omega^{1/2} \quad (2.52)$$

2.4.2 Μηχανισμός Διάλυσης Κρυσταλλικών Αλάτων

Η Επιφάνεια των Κρυστάλλων [11,13,14]

Το πρώτο μοντέλο που περιγράφει την επιφάνεια ενός κρυστάλλου είναι αυτό του Kossel όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.14.

Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο μια φαινομενικά επίπεδη επιφάνεια αποτελείται από κινούμενα επίπεδα (βήματα-steps) πάχους ενός ατόμου τα οποία περιλαμβάνουν μια ή περισσότερες κόγχες (kinks). Επίσης υπάρχουν κάποιες ροφημένες και χαλαρά συγκρατούμενες δομικές μονάδες στην επιφάνεια του κρυστάλλου (άτομα, μόρια ή ιόντα) όπως και διάφορες διάσπαρτες οπές. Οι κόγχες, οι οπές και τα βήματα που αναφέρθηκαν αποτελούν τα ενεργά κέντρα διάλυσης δηλαδή τα σημεία από τα οποία θα ξεκινήσει η αποδόμηση του υλικού. Έτσι, οι κόγχες όπως και τα βήματα μετακινούνται μέχρι να εξαφανιστεί το επίπεδο και τελικά να μειωθεί ο όγκος και το μέγεθος του κρυστάλλου.

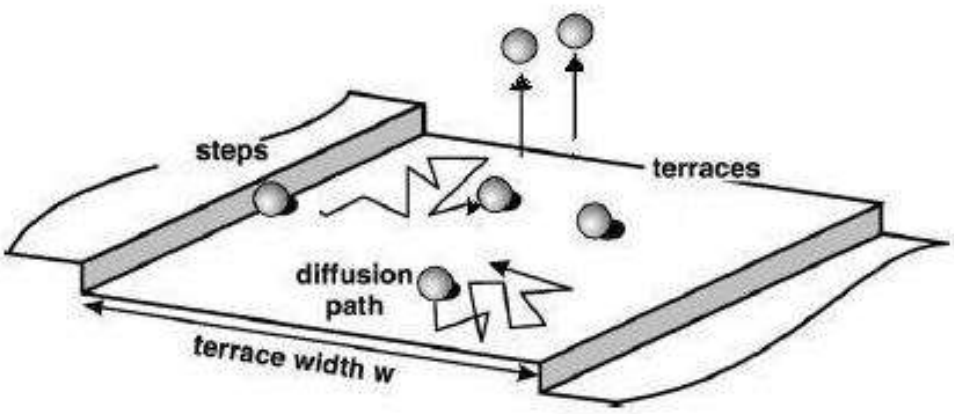


Σχήμα 2.14. Μοντέλο Kossel για την επιφάνεια ενός κρυστάλλου [11]

- Η Αποδόμηση του Κρυστάλλου [11,15]

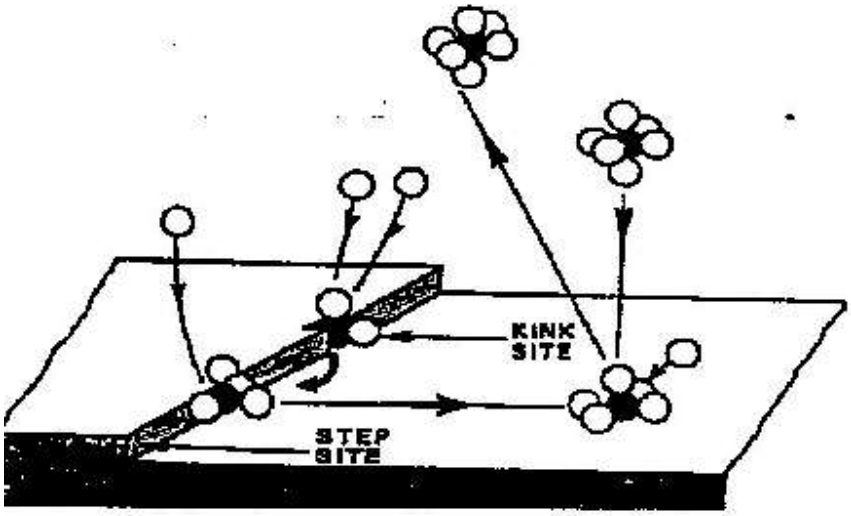
Όταν ένας κρύσταλλος διαλύεται μετά από την αποκόλληση των δομικών λίθων από το πλέγμα του (από τα ενεργά κέντρα) αυτοί θα διαχυθούν επιφανειακά στο στρώμα προσρόφησης (επιφανειακή διάχυση) και στη συνεχεία θα μεταφερθούν στο κυρίως διάλυμα μέσω του οριακού στρώματος (μεταφορά μάζας) (Σχήμα 2.15). Η διαδικασία αυτή είναι πιο πολύπλοκη από ότι περιγράφηκε και περιλαμβάνει περισσότερα στάδια τα οποία είναι τα εξής:

1. Αποκόλληση μιας δομικής μονάδας από κάποιο ενεργό κέντρο (πχ. κόγχη)



Σχήμα 2.15. Σχηματική παράσταση διάλυσης [11]

2. Μερική ενυδάτωση της δομικής μονάδας, ενυδάτωση της θέσης από την οποία αποκολλήθηκε η δομική μονάδα.



Σχήμα 2.16. Σχηματική παράσταση της μερικής ενυδάτωσης δομικής μονάδας [11]

3. Διάχυση της μερικά ενυδατωμένης δομικής μονάδας πάνω σε μια βαθμίδα, διάχυση της μερικά ενυδατωμένης δομικής μονάδας σε επιφανειακό στρώμα προσρόφησης (Σχήμα 2.16).

4. Εκρόφηση από το στρώμα προσρόφησης που καλύπτει την επιφάνεια.

5. Διάχυση των μορίων του διαλύτη προς την επιφάνεια και ολική ενυδάτωση της δομικής μονάδας.

6. Μεταφορά της διαλελυμένης ουσίας στην κύρια μάζα του διαλύματος μέσω του οριακού στρώματος που περιβάλλει τον κρύσταλλο.

Από τα παραπάνω βήματα 1-6 το βραδύτερο είναι εκείνο το οποίο καθορίζει τον ρυθμό της διάλυσης. Τα βήματα 1-5 αφορούν στη διάχυση των δομικών μονάδων στην επιφάνεια ενώ το βήμα 6 αφορά στη μεταφορά μάζας.

- Διάχυση στο Διάλυμα

Τα στάδια στα οποία λαμβάνει χώρα η διάχυση είναι δύο :

1. Η αποκόλληση των δομικών μονάδων από το πλέγμα μέσω αντίδρασης.
2. Η μεταφορά των δομικών μονάδων από την επιφάνεια στο κυρίως διάλυμα με μια διεργασία διάχυσης.

Οι εξισώσεις που αναπαριστούν τα στάδια αυτά είναι οι ακόλουθες :

$$\frac{dc}{dt}\Big|_R = K_R(C_{eq} - C_s)^g \quad \text{αντίδραση} \tag{2.53}$$

$$\frac{dc}{dt}\Big|_D = K_D\ (C_S - C_b) \quad \text{διάχυση} \tag{2.54}$$

$\frac{dc}{dt}\Big|_R$, $\frac{dc}{dt}\Big|_D$

είναι οι ταχύτητες για την επιφανειακή αντίδραση και τη μεταφορά μάζας αντίστοιχα, K_R και K_D οι σταθερές ταχύτητας και διάχυσης αντίστοιχα και C_{eq} ,C_s και C_b οι συγκεντρώσεις της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας δηλαδή στον κορεσμό, στην επιφάνεια του κρυστάλλου και στο κυρίως διάλυμα αντίστοιχα και το g αναφέρεται ως ‘’τάξη της αντίδρασης’’ αλλά δεν θα πρέπει να συγχέεται με τον αντίστοιχο όρο στη θερμοδυναμική.

Οι τιμές των K_R και K_D είναι δύσκολο να προσδιοριστούν πειραματικά. Ακόμα η τιμή τους μπορεί να μεταβάλλεται από πλευρά σε πλευρά του ίδιου κρυστάλλου αλλά και από σημείο σε σημείο της ίδιας πλευράς. Είναι εξαιρετικά σημαντική η εκτίμηση τους γιατί οδηγούν σε σημαντικά συμπεράσματα για τη διεργασία. Αν το $K_R >> K_D$ η πειραματικά μετρούμενη ταχύτητα είναι ελεγχόμενη από την αντίδραση διότι αυτή αποτελεί το βραδύ στάδιο της διεργασίας. Αν το $K_R << K_D$ τότε η ταχύτητα της διεργασίας ελέγχεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας στο κυρίως διάλυμα.

Η σταθερά ταχύτητας της διάχυσης K_D δίνεται από τη σχέση:

$$K_D = \frac{D}{\delta} \tag{2.55}$$

όπου D ο μοριακός συντελεστής διάχυσης και δ το πάχος του οριακού στρώματος διάχυσης. Το πάχος δ εξαρτάται από την ταχύτητα της σχετικής κίνησης στερεού – υγρού ή αλλιώς από την ταχύτητα ανάδευσης του συστήματος.

2.4.3 Κινητική της Διάλυσης [11,13,16,17]

Η διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου είναι δυνατόν να παρασταθεί με την αντίδραση:

$$CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2CO_3^{2-} \quad (2.56)$$

Η ταχύτητα διάλυσης δίνεται από την ημιεμπειρική σχέση :

$$R = K_d \sigma^n \quad (2.57)$$

όπου
K_d = η φαινόμενη σταθερά της διάλυσης

σ = η σχετική ακορεστότητα

n = η φαινόμενη τάξη της διάλυσης

Το βήμα που καθορίζει τη ταχύτητα της διάλυσης μπορεί να είναι :

i. Η διάχυση, δηλαδή, η απομάκρυνση των δομικών μονάδων του κρυστάλλου από τα ενεργά κέντρα του και η διάχυση τους στο υγρό που βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια του κρυστάλλου (μεταφορά μάζας).

ή

ii. Η επιφανειακή διάχυση των δομικών μονάδων.

Από την τάξη της εξάρτησης του ρυθμού διάλυσης από την σχετική ακορεστότητα, δηλαδή από το n, παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό της διάλυσης.

Για $n \geq 1$, η διάλυση ελέγχεται κινητικά από τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του κρυστάλλου.

Στην περίπτωση δε που n=1 τότε η διάλυση ελέγχεται είτε από την επιφανειακή διάχυση είτε από φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

Για να βρεθεί το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο για τη διάλυση, θα πρέπει πρώτα να μετρηθεί η ταχύτητα διάλυσης σε διαφορετικές τιμές ακορεστότητας και εν συνεχεία από την καμπύλη του διαγράμματος της ταχύτητας διάλυσης συναρτήσει της σχετικής ακορεστότητας θα αποκαλυφθεί ο μηχανισμός της διάλυσης.

2.5 Βιβλιογραφία 2ου Κεφαλαίου

1. Larsen, P.A., D.B. Patience, and J.B. Rawlings, *Industrial crystallization process control.* IEEE Control Systems Magazine, 2006. **26**(4): p. 70-80.
2. Elliott, J.C., *Calcium phosphate biominerals.* Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2002. **48**(1): p. 427-453.
3. Sekar, C., et al., *Effect of fluorides (KF and NaF) on the growth of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) crystal.* Materials Chemistry and Physics, 2009. **115**(1): p. 21-27.
4. Morse, J.W. and R.S. Arvidson, *The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals.* Earth-Science Reviews, 2002. **58**(1–2): p. 51-84.
5. Mullin, J.W., *Crystallization.* 2001.
6. López-Esparza, R., et al., *Importance of Molecular Interactions in Colloidal Dispersions.* Advances in Condensed Matter Physics, 2015. **2015**(1): p. 683716.
7. Schramm, L.L., *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*2006: Wiley.
8. Cosgrove, T., *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*2005: Wiley.
9. Soboleva, O.A. and L.A. Tsarkova, *Surface Properties of Aqueous Solutions of Mixtures of Sodium Dodecyl Sulphate and Linalool under Equilibrium and Dynamic Conditions.* Colloid Journal, 2020. **82**: p. 437-447.
10. Altay, E., T. Shahwan, and M. Tanoğlu, *Morphosynthesis of CaCO3 at different reaction temperatures and the effects of PDDA, CTAB, and EDTA on the particle morphology and polymorph stability.* Powder Technology, 2007. **178**(3): p. 194-202.

11. Κανελλοπούλου, Δ., Διδακτορική Διατριβή: Φυσικοχημική διερεύνηση της αποσάθρωσης δομικών υλικών ιστορικών μνημείων και μέθοδοι προστασίας. Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών. 2012.

12. Mullin, J.W., Crystallization. 1993.

13. Όρκουλα, Μ., Διδακτορική Διατριβή: Μηχανισμοί διάλυσης ασβεστολιθικών δομικών υλικών. Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών. 2000.

14. Orkoula, M.G., Koutsoukos, P.G., Dissolution Effects on Specific Surface Area, Particle Size, and Porosity of Pentelic Marble. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **239**: p. 483-488.

15. Wilkins, S.J., Compton, R.G., Viles, H.A., The Effect of Surface Pretreatment with Polymalcic Acid, Phosphoric Acid, or Oxalic Acid on the Dissolution Kinetics of Calcium Carbonate in Aqueous Acid, Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University, United Kingdom. 2001.

16. Morse, J.W., Arvidson, R.S., The dissolution Kinetics of Major Sedimentary Carbonate Minerals, Earth Science Reviews, **58**, p. 51-84. 2002.

17. Mouli, P.C., Mohan, S.V., Reddy, S.J., Rainwater Chemistry at a Regional Represantative Urban Site: Influence of Terrestrial Sourses on Ionic Composition, Atmospheric Envinronment, **39**, p. 999-1008. 2005.

3 Αναλυτικές Τεχνικές

3.1 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, AAS)

Η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης βασίζεται στην αλληλεπίδραση ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον προσδιορισμό στοιχείων και κυρίως μετάλλων σε δείγματα [1, 2]. Στην αρχή το δείγμα εκτίθεται σε ηλεκτρική ή θερμική ενέργεια με σκοπό τη διάσπαση των μορίων του σε άτομα. Η ατομοποίησή του γίνεται είτε σε φλόγα είτε σε φούρνο ηλεκτροθερμικά. Το άτομο, σε αυτή την περίπτωση, βρίσκεται στην πιο σταθερή του ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, δηλαδή στην κατάσταση με τη χαμηλότερη ενέργεια, στη θεμελιώδη. Στη συνέχεια, ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος προσφέρεται στα άτομα που βρίσκονται στα θεμελιώδη κατάσταση. Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία και μεταπίπτουν σε μια λιγότερο σταθερή διαμόρφωση (διεγερμένη κατάσταση). Όταν η ακτινοβολία διέρχεται από τα άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση, η ένταση της μειώνεται καθώς μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από τα άτομα, τα οποία με τη διαδικασία αυτή διεγείρονται. Η ένταση της απορροφημένης ακτινοβολίας εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων που συμμετέχουν στο φαινόμενο. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας ακολουθεί το νόμο Beer-Lambert:

$$-\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = A \tag{3.1}$$

όπου

A, απορρόφηση
I_1, ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
I_0, ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

Η απορρόφηση ακολουθεί γραμμική σχέση με τη συγκέντρωση και δίνεται από τον τύπο:

$$A = \varepsilon\, b\, c \tag{3.2}$$

όπου

α, η απορροφητικότητα
b, το μήκος της οπτικής διαδρομής της ακτινοβολίας
c, η συγκέντρωση των ατόμων που απορροφούν

Το φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από μία πηγή ακτινοβολίας, μια συσκευή ατομοποίησης, ένα μονοχρωμάτορα, (διασπείρει τα διάφορα μήκη κύματος και απομονώνει το κατάλληλο για το στοιχείο που αναλύεται), έναν ανιχνευτή (φτάνει η ακτινοβολία από το μονοχρωμάτορα και τη μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα) και ένα σύστημα μέτρησης (διαθέτει ενισχυτή του σήματος και όργανο ανάγνωσης). Ο ανιχνευτής ο οποίος χρησιμοποιείται συχνότερα στα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης είναι ένας φωτοπολλαπλασιαστής (PMT).

Πηγή ακτινοβολίας για μετρήσεις ατομικής απορρόφησης είναι συνήθως η λυχνία κοίλης καθόδου (hollow cathode lamp, HCl). Η λυχνία αυτή αποτελείται από μία άνοδο βολφραμίου

και μια κυλινδρική κάθοδο που σφραγίζονται σε υάλινο σωλήνα που περιέχει νέον ή αργό σε πίεση 1-5 Torr. Η κάθοδος είτε κατασκευάζεται από μέταλλο του επιθυμητού φάσματος είτε επιστρώνεται με ένα στρώμα αυτού του μετάλλου. Όταν η τάση που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια φτάσει τα 300V, το εσωτερικό αέριο ιονίζεται και δημιουργεί ρεύμα 5-15 mA από τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια που μετακινούνται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Εάν το δυναμικό αυξηθεί αρκετά, τα κατιόντα του αερίου αποκτούν αρκετή κινητική ενέργεια ώστε να εκτοπίσουν μερικά μεταλλικά άτομα από την επιφάνεια της καθόδου και παράγουν ένα ατομικό νέφος. Ένα κλάσμα των απομακρυνόμενων ατόμων του μετάλλου από την κάθοδο βρίσκονται σε διεγερμένες καταστάσεις και εκπέμπουν τη χαρακτηριστική ακτινοβολία τους κατά τη μετάπτωση τους στη θεμελιώδη. Η ακτινοβολία αυτή είναι της ίδιας συχνότητας με αυτή που απορροφούν τα άτομα του στοιχείου που αναλύεται. Τα μεταλλικά άτομα διαχέονται και εναποτίθενται είτε στα υάλινα τοιχώματα του σωλήνα είτε στην επιφάνεια της καθόδου.

Ανάλογα με τα μέταλλα που θα μετρηθούν σε κάθε περίπτωση, χρησιμοποιείται η αντίστοιχη λυχνία. Η συσκευή ατομοποίησης είναι ευθυγραμμισμένη με την οπτική διαδρομή της ακτινοβολίας. Δημιουργεί ένα νέφος από τα άτομα του στοιχείου που αναλύεται με χρήση φλόγας ή ηλεκτροθερμαινόμενου φούρνου. Το σήμα που φτάνει στο μονοχρωμάτορα πρέπει να προέρχεται μόνο από την πηγή και όχι από εκπομπή ακτινοβολίας από το σύστημα ατομοποίησης. Αυτό επιτυγχάνεται με την παρεμβολή ενός περιστρεφόμενου τεμαχιστή στην πορεία της δέσμης μεταξύ πηγής και φλόγας. Ανάλογα με την απαιτούμενη θερμοκρασία της φλόγας για την ατομοποίηση του δείγματος χρησιμοποιούνται τα κατάλληλα αέρια ως καύσιμα και οξειδωτικά. Με τη χρήση του αέρα ως οξειδωτικό, οι θερμοκρασίες κυμαίνονται μεταξύ 1700-2400°C. Ο πιο κοινός τύπος καυστήρα είναι ο καυστήρας προανάμειξης νηματικής (στρωτής) ροής. Το δείγμα αναμιγνύεται με το καύσιμο και το οξειδωτικό σε ένα θάλαμο πριν την ανάφλεξη. Τα μεγαλύτερα σταγονίδια απομακρύνονται και το δείγμα που παραμένει εισέρχεται στον καυστήρα. Η ταχύτητα ροής τόσο του οξειδωτικού όσο και του καυσίμου αποτελεί σημαντική μεταβλητή και πρέπει να ελέγχεται. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να βρεθούν πειραματικά οι βέλτιστες συνθήκες για την επίτευξη της ατομοποίησης .

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων (του ασβεστίου για παράδειγμα) των αγνώστων δειγμάτων παρασκευάζονται σειρές από πρότυπα διαλύματα. Τα διαλύματα των προτύπων πρέπει να έχουν όσο το δυνατό παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες με τα διαλύματα των δειγμάτων. Έτσι περιέχουν ό,τι και τα δείγματα στην ίδια ιοντική ισχύ και συγκεντρώσεις εντός της γραμμικής περιοχής.

Η μέτρηση των ιόντων ασβεστίου πραγματοποιείται στα 422.7nm χρησιμοποιώντας φλόγα αέρα/ασετυλίνης. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται με αραίωση από αρχικό διάλυμα 1000 ppm Ca^{+2} (Merck) σε συγκεντρώσεις 1ppm εως 5ppm και έχουν την ίδια ιοντική ισχύ με τα δείγματα προς αποφυγή παρεμβολών κατά τη διαδικασία. Μετράται η απορρόφηση των προτύπων διαλυμάτων και του τυφλού και κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης της συγκέντρωσης αυτών έναντι της μετρούμενης απορρόφησης τους. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται και για τα δείγματα. Υπολογίζεται η απορρόφηση και μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης υπολογίζεται απευθείας η συγκέντρωση. Ο νόμος Beer-Lambert ισχύει για την περιοχή όπου η απορρόφηση είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης της ουσίας. Για διατήρηση της μέγιστης δυνατής ακρίβειας των μετρήσεων, η συγκέντρωση προτύπων και δειγμάτων θα πρέπει να βρίσκεται εντός της γραμμικής περιοχής (1ppm εως 5ppm). Κατά την ατομοποίηση και τη μέτρηση της απορρόφησης απαιτείται τακτικός έλεγχος

των προτύπων στη διάρκεια της μέτρησης. Κάθε απόκλιση του προτύπου από την αρχική καμπύλη βαθμονόμησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διόρθωση του αναλυτικού αποτελέσματος.

Το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία ήταν AAnalyst 300 Perkin-Elmer.

3.2 Φασματοφωτομετρία Μοριακής Απορρόφησης Υπεριώδους/Ορατού (Uv/Vis)

Για τη μέτρηση των πυριτικών χρησιμοποιήθηκε η φασματοφωτομετρική μέθοδος. Οι αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους. Ο θεμελιώδης νόμος βάσει του οποίου συσχετίζεται η απορρόφηση των διαλυμάτων με τη συγκέντρωση του διαλύτη, είναι ο νόμος Beer-Lambert:

$$-\log \frac{I_t}{I_o} = \varepsilon \, b \, c = A \qquad (3.3)$$

όπου

I_t, ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
I_o, ένταση της απορροφημένης ακτινοβολίας
Ε, μοριακή απορροφητικότητα
Β, μήκος κυψελίδας
C, συγκέντρωση του δείγματος
Α, απορρόφηση

Η απορρόφηση ενός δείγματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της προς ανάλυση ουσίας για συγκεκριμένο μήκος κύματος. Θα πρέπει να ισχύουν οι παρακάτω υποθέσεις:

- Η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική
- Τα χημικά είδη που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα στη διαδικασία απορρόφησης
- Η απορρόφηση πραγματοποιείται σε έναν όγκο ομοιόμορφης διατομής
- Η ενεργειακή υποβάθμιση είναι γρήγορη
- Ο δείκτης διάθλασης είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται στη μελέτη της εκπομπής ή της απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος λέγονται φασματόμετρα ή φασματοφωτόμετρα. Οι οπτικές και ηλεκτρονικές αρχές που χρησιμοποιούνται είναι οι ίδιες για όλες τις περιοχές του φάσματος, από το υπεριώδες υπό κενό μέχρι το άπω υπέρυθρο. Υπάρχουν, όμως, μερικές σημαντικές διαφορές στα εξαρτήματα που χρησιμοποιούνται ειδικά στις διάφορες περιοχές.

Τα βασικά εξαρτήματα ενός φασματοφωτόμετρου είναι :

- Σταθερή πηγή ακτινοβολίας
- Σύστημα φακών, καθρεπτών και σχισμών που ορίζουν, ευθυγραμμίζουν και εστιάζουν τη δέσμη

- Μονοχρωμάτορας για την ανάλυση της ακτινοβολίας σε επιμέρους μήκη κύματος ή ζώνες μηκών κύματος
- Διαφανής κυψελίδα για το μίγμα
- Ανιχνευτής ακτινοβολίας με ένα σύστημα μέτρησης (ανάγνωση ή καταγραφή)

Τα όργανα του φασματοφωτόμετρου είναι τα εξής [3]:

Πηγές
Αποτελούνται από υλικά που διεγείρονται σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις με ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης ή με ηλεκτρική θέρμανση. Κατά την επιστροφή τους σε χαμηλές ενεργειακές καταστάσεις (ή στις θεμελιώδεις) εκπέμπουν φωτόνια χαρακτηριστικών ενεργειών που αντιστοιχούν στη διαφορά ενέργειας μεταξύ διεγερμένης και χαμηλής κβαντισμένης ενέργειας, ΔΕ. Η πιο φθηνή και παράλληλα ικανοποιητική πηγή ορατής και εγγύς υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι μια λυχνία με νήμα από βολφράμιο. Το νήμα θερμαίνεται με σταθερή πηγή ρεύματος. Εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία η οποία κατευθύνεται μέσω κατόπτρων στον μονοχρωμάτορα.

Μονοχρωμάτορες
Αποτελούνται από σχισμή εισόδου, διάταξη ευθυγράμμισης (φακός ή καθρέφτης), διάταξη διασποράς (πρίσμα ή φράγμα), φακό ή καθρέφτη εστίασης και σχισμή εξόδου. Διαχωρίζουν τις φαρδιές ζώνες της πολυχρωματικής ακτινοβολίας της πηγής σε στενές ζώνες ή σε μονοχρωματική ακτινοβολία. Ο μονοχρωμάτορας διαχωρίζει την πολυχρωματική ακτινοβολία σε επιμέρους μήκη κύματος και τα απομονώνει σε στενές ζώνες.

Κυψελίδες
Τα δείγματα τοποθετούνται σε κυψελίδες. Το γυαλί χρησιμοποιείται στην ορατή ακτινοβολία, ενώ αντίθετα ο χαλαζίας στο υπεριώδες. Οι κυψελίδες απορρόφησης τοποθετούνται μετά το μονοχρωμάτορα στα όργανα υπεριώδους και ορατού για να περιορισθεί η αποσύνθεση ή ο φθορισμός που μπορεί να προκληθεί από την πολυχρωματική ακτινοβολία.

Ανιχνευτές
Κάθε ανιχνευτής απορροφεί την ενέργεια των φωτονίων, τα οποία προσκρούουν επάνω του. Τη μετατρέπει σε μια μετρήσιμη ποσότητα, όπως είναι το ηλεκτρικό ρεύμα.

3.3 Ποτενσιομετρικές Μέθοδοι (Μέτρηση pH)

Είναι αναλυτικές μέθοδοι οι οποίες βασίζονται κυρίως στη μέτρηση διαφορών δυναμικού. Τα όργανα που απαιτούνται για τις ποτενσιομετρικές μεθόδους περιλαμβάνουν ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα επιλεκτικό ηλεκτρόδιο τα οποία είναι εμβαπτισμένα στο ίδιο διάλυμα και μια συσκευή μέτρησης δυναμικού. Τα δύο ηλεκτρόδια (επιλεκτικό και αναφοράς), μπορεί να είναι ξεχωριστά ή να συνδυάζονται στο ίδιο στέλεχος οπότε προκύπτει το συνδυασμένο ηλεκτρόδιο. Η αρχή των ποτενσιομετρικών τεχνικών βασίζεται στα γαλβανικά στοιχεία. Το ηλεκτροχημικό στοιχείο που χρησιμοποιείται είναι της μορφής:

Ηλεκτρόδιο Εργασίας / Διάλυμα / Γέφυρα Άλατος / Ηλεκτρόδιο Αναφοράς

Η γέφυρα άλατος αποτελεί τη διαχωριστική επιφάνεια για την ηλεκτρολυτική επαφή των ηλεκτροδίων με το διάλυμα. Αναφέρεται σε ένα κεραμικό υλικό πορώδους μορφής που επιτρέπει την διάχυση των ιόντων από την μια υγρή φάση στην άλλη. Αποτέλεσμα της ύπαρξης της γέφυρας άλατος είναι η ανάπτυξη ενός επιπλέον δυναμικού, το οποίο λέγεται δυναμικό συνδέσμου. Ως δυναμικό του στοιχείου ορίζεται ως το άθροισμα του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας, $E_{εργ}$, του δυναμικού του ηλεκτροδίου αναφοράς, $E_{αναφ}$ και του δυναμικού συνδέσμου E_j:

$$E=E_{εργ}+E_{αναφ}+E_j \tag{3.4}$$

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (το δυναμικό του οποίου είναι γνωστό, σταθερό και ανεξάρτητο από την σύσταση του εξεταζόμενου διαλύματος), είναι απαραίτητο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το σχετικό δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μπορεί να μετρηθεί ως προς ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο με σταθερό δυναμικό [4]. Συνήθως χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια αναφοράς το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος και το ηλεκτρόδιο χλωριούχου αργύρου. Τα ηλεκτρόδια καλομέλανα αποτελούνται από υδράργυρο σε επαφή με διάλυμα κορεσμένο σε χλωριούχο υδράργυρο (καλομέλανα), το οποίο περιέχει χλωριούχο κάλιο σε γνωστή συγκέντρωση [Hg / Hg_2Cl_2 (κορεσμένο), KCl (xM)]. Τα ηλεκτρόδια χλωριούχου αργύρου αποτελούνται από σύρμα αργύρου, βυθισμένο σε διάλυμα χλωριούχου καλίου και κορεσμένο σε χλωριούχο άργυρο [Ag / AgCl (κορεσμένο), KCl (xM)]. Τα ηλεκτρόδια εργασίας είναι δυνατόν να είναι μεταλλικά ή μεμβράνης. Το δυναμικό τους εξαρτάται από την συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου χημικού είδους. Τα ηλεκτρόδια μεμβράνης χαρακτηρίζονται ως εκλεκτικά ή επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων. Το σήμα τους καταγράφεται ως συνάρτηση p (αρνητικός λογάριθμος της ενεργότητας των ιόντων), όπως pH, pCa. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στην μέτρηση του δυναμικού το οποίο αναπτύσσεται εξωτερικά της μεμβράνης τους [3]. Τα διαφορετικά είδη των επιλεκτικών ηλεκτροδίων μεμβράνης που έχουν αναπτυχθεί διαφέρουν ως προς τη φυσική και χημική σύσταση της μεμβράνης. Υπάρχουν ηλεκτρόδια κρυσταλλικής μεμβράνης (μονοκρυσταλλική και πολυκρυσταλική ή μίγματος κρυστάλλων) καθώς και μη κρυσταλλικής μεμβράνης (υάλινη, υγρή και μεμβράνης με ακινητοποιημένο υγρό σε σταθερό πλαστικό στέλεχος). Όσον αφορά στις μετρήσεις του pH υδατικών διαλυμάτων, χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υάλου [5]. Το παραπάνω ηλεκτρόδιο είναι επιλεκτικό για τα ιόντα υδρογόνου. Η μέτρηση του pH των διαλυμάτων στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε συνδυασμένο ηλεκτρόδιο υάλου Ag/AgCl.

Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από μια μεμβράνη υάλου επιλεκτική στα ιόντα υδρογόνου του διαλύματος με το οποίο έρχεται σε επαφή. Η μεμβράνη αυτή αποτελείται από ένα τρισδιάστατο δίκτυο ομάδων SiO_4^{-4}. Κάθε άτομο πυριτίου συνδέεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου και κάθε άτομο οξυγόνου με δύο άτομα πυριτίου. Στις κενές περιοχές του δικτύου βρίσκονται αρκετά κατιόντα τα οποία αντισταθμίζουν το αρνητικό φορτίο των πυριτικών. Η εσωτερική πλευρά της υάλινης μεμβράνης βρίσκεται σε επαφή με διάλυμα HCl 0.1 M, στο οποίο είναι βυθισμένο ένα σύρμα αργύρου. Η εξωτερική επιφάνεια της υάλου, εφάπτεται με το διάλυμα, του οποίου το pH πρόκειται να μετρηθεί. Η ανταλλαγή των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος, τα οποία διαχέονται μέσω της μεμβράνης με τα κατιόντα του δικτύου της υάλινης μεμβράνης προκαλούν την απόκριση του ηλεκτροδίου. Η θερμοδυναμική ισορροπία οδηγεί σε δυναμικό στην διαχωριστική επιφάνεια κάθε πλευράς της μεμβράνης. Το μέγεθός του είναι ανάλογο της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος. Το δυναμικό αυτό του ηλεκτροδίου υάλου, $E_{εργ}$, δίνεται σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst:

$$E_{εργ} = E^0_{εργ} \frac{2.303RT}{F} \log \frac{1}{a_{H^+}} = E^0_{εργ} - \frac{2.303RT}{F} pH \tag{3.5}$$

όπου

$E^0_{\varepsilon\rho\gamma}$: το πρότυπο δυναμικό του αντίστοιχου στοιχείου

Κατά τις μετρήσεις θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν και το άθροισμα των δυναμικών όπου είναι ανεξάρτητα από την ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος. Σε αυτή την κατηγορία ανήκει το δυναμικό του εσωτερικού ηλεκτροδίου Ag / AgCl, το δυναμικό που αναπτύσσεται στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης καθώς και το δυναμικό ασυμμετρίας λόγω των ανωμαλιών στην υφή της μεμβράνης. Ωστόσο, τις περισσότερες φορές θεωρούνται σταθερά και αγνοούνται.

$$pH = -loga_{H^+} - \frac{\mathrm{E}-(E^0_{\varepsilon\rho\gamma}+E_{\alpha\nu\alpha\varphi}+E_j)}{\frac{2.303RT}{F}} = -\frac{E-E^*}{\frac{2.303RT}{F}} \quad (3.6)$$

όπου

E^*, το σταθερό δυναμικό που προέρχεται από τα σταθερά δυναμικά $E^0_{\varepsilon\rho\gamma}$, $E_{\alpha\nu\alpha\varphi}$ και το δυναμικό συνδέσμου E_j το οποίο δεν μπορεί να μετρηθεί ή να υπολογιστεί θεωρητικά.

Το δυναμικό του στοιχείου:

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}^* - \frac{2.303\mathrm{RT}}{\mathrm{F}}\mathrm{pH} \quad (3.7)$$

Η βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου με συγκεκριμένα ρυθμιστικά διαλύματα, σύμφωνα με το λειτουργικό ορισμό του pH [6, 7] η οποία ακολουθείται από τον προσδιορισμό του pH του αγνώστου διαλύματος είναι απαραίτητη. Το δυναμικό του στοιχείου όταν τα ηλεκτρόδια βυθίζονται σε ένα πρότυπο ρυθμιστικό διάλυμα με γνωστή τιμή pH_1 είναι:

$$\mathrm{E}_1 = \mathrm{E}^* - \frac{2.303\mathrm{RT}}{\mathrm{F}}\mathrm{pH}_1 \quad (3.8)$$

Το δυναμικό του στοιχείου όταν τα ηλεκτρόδια βυθίζονται σε ένα άγνωστο διάλυμα με τιμή pH_i:

$$\mathrm{E}_\mathrm{i} = \mathrm{E}^* - \frac{2.303\mathrm{RT}}{\mathrm{F}}\mathrm{pH}_\mathrm{i} \quad (3.9)$$

Το pH ορίζεται:

$$\mathrm{pH}_\mathrm{i} = \mathrm{pH}_1 - \frac{(\mathrm{E}_\mathrm{i}-\mathrm{E}_1)\,\mathrm{F}}{2.303\mathrm{RT}} \quad (3.10)$$

Η βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου με δύο ρυθμιστικά διαλύματα με γνωστές τιμές pH πραγματοποιείται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η κλίση του χρησιμοποιούμενου

ηλεκτροδίου υπολογίζεται από την μέτρηση του δυναμικού του στοιχείου στα δυο ρυθμιστικά διαλύματα:

$$\text{κλίση} = -\frac{E_2 - E_1}{pH_2 - pH_1} = \frac{2.303RT}{F} \quad (3.11)$$

όπου

R, σταθερά των αερίων

F, η σταθερά Faraday

3.4 Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ αποτελεί τεχνική για τη μελέτη της δομής των κρυσταλλικών στερεών. Χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση και την ποιοτική ανάλυση του εκάστοτε υλικού. Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος (100 pm περίπου), η οποία παράγεται μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Το μήκος κύματος ακτίνων Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στα κρυσταλλικά πλέγματα. Ανάλογα με το μήκος κύματος των ακτίνων Χ, τον προσανατολισμό του κρυστάλλου καθώς και τη δομή του, μια ακτίνα Χ που προσπίπτει σε ένα κρύσταλλο υπόκειται περίθλαση. Αλληλεπιδρά με την πυκνότητα ηλεκτρονίων των ατόμων ή των ιόντων του πλέγματος του κρυστάλλου, παράγοντας έναν συγκεκριμένο χάρτη ηλεκτρονίων για το κρυσταλλικό υλικό το οποίο μελετάται. Κάθε κρύσταλλος έχει ένα μοναδικό σχήμα και η περίθλαση των ακτίνων Χ δίνει τρόπον τινά το δακτυλικό αποτύπωμα του υλικού. Η περίθλαση των ακτίνων Χ στην μελέτη κονιοποιημένων και στερεών σε λεπτό διαμερισμό, χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανάλυση των κρυσταλλικών υλικών καθώς και για τις ποσοτικές μετρήσεις των κρυσταλλικών τμημάτων στα σύνθετα υλικά.

Η διάταξη των ατόμων ενός κρυσταλλικού πλέγματος χαρακτηρίζεται από περιοδικότητα. Κατά την πρόσπτωση ακτίνων Χ σε παράλληλα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου, μέρος αυτών, περιθλώνται από το πρώτο επίπεδο (πρώτης τάξης σκέδαση), μέρος από το δεύτερο (δεύτερης τάξης σκέδαση) και κάποιες από τα χαμηλότερα επίπεδα (σκέδαση ανώτερης τάξης). Από τις ακτίνες, οι οποίες εξέρχονται από το δείγμα, ανιχνεύονται μόνο αυτές που βρίσκονται σε συμφωνία φάσης, δηλαδή αυτές που συμβάλλουν ενισχυτικά, παράγοντας δέσμη περίθλασης ισχυρότερη από την αρχική. Για την ύπαρξη ενισχυτικής συμβολής των περιθλώμενων ακτίνων θα πρέπει η διαφορά πορείας τους στο εσωτερικό του κρυστάλλου να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο, n, δηλαδή του μήκους κύματος των ακτίνων. Σε διαφορετική περίπτωση συμβάλλουν αποσβεστικά και κατά συνέπεια μηδενίζεται η έντασή τους.

Έστω ότι δύο ακτίνες μήκους κύματος λ προσπίπτουν σε δείγμα υπό γωνία θ. Και οι δύο ανακλώνται υπό γωνία θ. Οι δύο ακτίνες, που εξέρχονται από το πλέγμα βρίσκονται στην ίδια διεύθυνση δίνουν φαινόμενα περίθλασης με αύξηση της έντασής τους καθώς βρίσκονται σε φάση.

Η ακτίνα που εξέρχεται από το δείγμα έχει μήκος κύματος ακέραια πολλαπλάσια του λ:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.12)$$

όπου

λ, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας
d, η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση
θ, η γωνία περίθλασης και
m, ένας ακέραιος που δείχνει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας.

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση (εξίσωση του Bragg [8]) η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των πλεγματικών επιπέδων στην αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Επίσης, διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα, έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση d μεταξύ δυο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller (hkl) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος (a,b,c,α,β,γ). Η ακριβής σχέση εξαρτάται από το κρυσταλλογραφικό σύστημα. Για το απλό κυβικό σύστημα ισχύει:

$$d = \frac{a}{h^2+k^2+l^2} \quad (3.13)$$

Για άλλα κρυσταλλικά συστήματα ισχύουν πολυπλοκότερες σχέσεις. Από τις εξισώσεις προηγούμενες εξισώσεις υπολογίζεται η γωνία περίθλασης. Για στερεό που κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα η γωνία περίθλασης:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4\alpha^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.14)$$

Το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ αποτελείται από πηγή παραγωγής ακτίνων Χ, διάταξη περιορισμού της περιοχής μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας, δειγματοφορέα, ανιχνευτή καθώς και ένα σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος. Η συνηθέστερη πηγή ακτίνων Χ για αναλυτικές εφαρμογές είναι ο σωλήνας ή λυχνία ακτίνων Χ ή σωλήνας Coolidge, όπου αποτελείται από ένα σωλήνα-περίβλημα με υψηλό κενό, στο οποίο βρίσκεται μια θερμαινόμενη κάθοδος νήματος βολφραμίου και μια άνοδος αποτελούμενη από ένα συμπαγές τεμάχιο χαλκού. Στην επιφάνεια του χαλκού ηλεκτροαποτίθεται το μέταλλο-στόχος. Ως στόχοι χρησιμοποιούνται τα μέταλλα: βολφράμιο, χρώμιο, χαλκός, μολυβδαίνιο, ρόδιο, σκάνδιο, άργυρος, σίδηρος και κοβάλτιο. Για την θέρμανση του νήματος και την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων προς τον στόχο χρησιμοποιούνται ξεχωριστά κυκλώματα. Με το κύκλωμα θέρμανσης ελέγχεται η ένταση. Η τιμή της επιταχύνουσας τάσης καθορίζει την ενέργεια ή το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας Χ. Η παραγωγή των ακτίνων Χ με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων είναι μια διαδικασία με εξαιρετικά χαμηλή απόδοση. Πολύ λιγότερο από το 1% της παρεχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας μετατρέπεται σε ακτινοβολία, ενώ το υπόλοιπο διασκορπίζεται ως

θερμότητα. Οπότε είναι αναγκαία η ψύξη των ανόδων των λυχνιών ακτίνων Χ. Φίλτρα και μονοχρωμάτορες χρησιμοποιούνται προκειμένου περιοριστεί το εύρος των τιμών μήκους κύματος και το φιλτράρισμα πραγματοποιείται με λεπτές μεταλλικές λωρίδες. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα ζεύγος κατευθυντήρων δέσμης και ένα στοιχείο διασποράς. Το στοιχείο αυτό είναι ένας μονοκρύσταλλος προσαρμοσμένος σε ένα γωνιόμετρο, ο οποίος επιτρέπει την μεταβολή και την ακριβή μέτρηση ή ρύθμιση της γωνίας θ, μεταξύ της μετωπικής επιφάνειας του κρυστάλλου και της εισερχόμενης δέσμης. Προκειμένου ληφθεί το φάσμα, προσαρμόζεται ο κατευθυντήρας εξόδου και ο ανιχνευτής προσαρμόζονται σε περιστροφική τράπεζα, που περιστρέφεται με διπλάσια ταχύτητα από το γωνιόμετρο. Οι κατευθυντήρες αποτελούνται συνήθως από μια σειρά πυκνά τοποθετημένων μεταλλικών πλακών οι οποίοι απορροφούν όλη την εκτός παραλληλότητας ακτινοβολία της δέσμης. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Siemens D5000. Η ακτινοβολία Χ παράγεται από λυχνία Coolidge (Cu Ka) η οποία λειτουργεί στα 40 kV και 30 mA και χρησιμοποιείται η ακτινοβολία Ka του Cu με μήκος κύματος λ=1.5415 Å. Όταν η ακτινοβολία περάσει από τον μονοχρωμάτορα εστίασης, είναι πλέον πλήρως μονοχρωματική και ευθυγραμμισμένη. Στη συνέχεια προσπίπτει στο δείγμα, (το οποίο περιστρέφεται) με διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης θ. Η απόκλιση της προσπίπτουσας σε σχέση με την περιθλώμενη είναι συνολικά 2θ. Ο ανιχνευτής με ταυτόχρονη στροφή κατά γωνία 2θ συλλέγει τις διάφορες περιθλάσεις αφού πρώτα περάσουν από φίλτρο Ni. Όταν το άνοιγμα του φίλτρου είναι μικρό τότε οι μικρές κορυφές μπορεί να μη φαίνονται. Στην περίπτωση όπου το άνοιγμα είναι μεγάλο τότε είναι πολύ πιθανό να υπάρχει θόρυβος και πολύ υψηλές κορυφές. Ο ανιχνευτής μετατρέπει την ακτινοβολία σε ηλεκτρικό ρεύμα. Τα αποτελέσματα συλλέγονται με το κατάλληλο λογισμικό δίνοντας το φάσμα περίθλασης του δείγματος που αναλύεται. Η πειραματική διαδικασία μέτρησης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ (Siemens Diffraktometer D5000).

Ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών στερεών: Το κρυσταλλικό δείγμα κονιοποιείται μέχρι να διαμεριστεί ομοιογενώς και μεταφέρεται στον δειγματοφορέα. Οι κρυσταλλίτες προσανατολίζονται προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Κατά την πρόσπτωση της δέσμης των ακτίνων Χ στο στερεό, οι κρυσταλλίτες καταλαμβάνουν όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς και κατά συνέπεια ικανοποιείται η συνθήκη Bragg. Με το γράφημα περίθλασης των ακτίνων Χ, γίνεται η ταυτοποίηση των στερεών, χρησιμοποιώντας κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα (Crystallographica Search Match) το οποίο διαθέτει βάση δεδομένων φασμάτων περίθλασης μεγάλου αριθμού ενώσεων. Η ένταση των κορυφών εξαρτάται από τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών που περιλαμβάνει το δείγμα.

3.5 Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας Στερεών Με Φυσική Ρόφηση Αζώτου (BET)

Με την έκθεση στερεού σε ατμόσφαιρα αερίου δεδομένης μερικής πίεσης σε κλειστό χώρο, μόρια του αερίου εμφανίζουν την τάση να ροφηθούν πάνω στην επιφάνεια του στερεού. Το γεγονός αυτό γίνεται εμφανές από τη μείωση της πίεσης του αερίου και την αύξηση του βάρους του στερεού. Όταν αποκατασταθεί ισορροπία, αφού γίνει μέτρηση των παραπάνω μεταβολών, υπολογίζεται το ποσό του αερίου που ροφήθηκε και στη συνέχεια η επιφάνεια του στερεού [9].

Η ρόφηση χωρίζεται σε φυσική ή χημική, γεγονός που εξαρτάται από το είδος των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ της ροφημένης ουσίας (αερίου) και του προσροφητή (στερεού).

Φυσική ρόφηση πραγματοποιείται όταν τα μόρια του αερίου αναπτύσσουν με το στερεό ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις van der Waals. Χημική ρόφηση πραγματοποιείται σε περιπτώσεις όπου η ρόφηση οι δυνάμεις που συγκρατούν τα προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του στερεού υφίσταται συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ροφημένων μορίων και επιφάνειας. Τη ρόφηση ακολουθεί έκλυση θερμότητας, με αποτέλεσμα η ποσότητα του ροφημένου είδους να αυξάνεται μειούμενης της θερμοκρασίας. Στη φυσική ρόφηση, η θερμότητα ρόφησης είναι μικρή και σχεδόν ίση με την θερμότητα υγροποίησης της προσροφημένης ουσίας. Η φυσική ρόφηση συμβαίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες και η κάλυψη της επιφάνειας είναι πολυστρωματική. Αντίθετα, κατά τη χημική ρόφηση παρατηρούνται μεγάλες θερμότητες ρόφησης, είναι μονοστρωματική και υφίσταται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η γραφική παράσταση του ποσού που ροφείται συναρτήσει της πίεσής του ως προς την πίεση κορεσμού σε σταθερή θερμοκρασία, δηλαδή η ισόθερμος ρόφησης, περιγράφει μια δυναμική θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ ροφημένης ουσίας και στερεής επιφάνειας χωρίς να υφίσταται μεταφορά μάζας μεταξύ αυτών.

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο της ρόφησης στην επιφάνεια των στερεών, γίνεται με τη μαθηματική έκφραση που ανέπτυξαν οι Brunauer-Emmett-Teller (BET) και είναι η εξής:

$$\frac{p}{V_a(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{p}{p_0} \tag{3.15}$$

όπου

p, πίεση
p_0, πίεση κορεσμού του αερίου
V_a, όγκος ο οποίος ροφείται
V_m, όγκος του αερίου που απαιτείται για το σχηματισμό ενός μονοστρώματος
C, σταθερά ανάλογη της θερμότητας ρόφησης και της θερμότητας υγροποίησης του αερίου

Η ειδική επιφάνεια SSA (specific space aeria) υπολογίζεται από τον τύπο:

$$SSA = \frac{V_m \sigma_N N_A}{m_s V_0} \tag{3.16}$$

όπου

σ, η επιφάνεια που καλύπτει ένα μόριο αζώτου (σ=16.2 $Å^2$)

N_A, αριθμός Avogadro

m_s, μάζα του στερεού δείγματος

V_0, μοριακός όγκος του αερίου (V_0=22400cm^3 σε T=25^oC και P=1atm)

Η γραφική παράσταση του λόγου $\frac{P}{V_a(p_0-p)}$ με το λόγο $\frac{p}{p_0}$ δίνει ευθεία γραμμή με κλίση $\frac{C-1}{V_m C}$. Υπολογίζεται, έτσι, ο όγκος V_m του αερίου που απαιτείται για το σχηματισμό ενός μονοστρώματος και η σταθερά C.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της ειδικής επιφάνειας είναι η Micromeritics, Gemini III 2375. Η διαδικασία ελέγχεται από υπολογιστή, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τη συσκευή και υπολογίζει τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας του στερεού.

Ακολουθείται η διαδικασία:
Το δείγμα ξηραίνεται (προκειμένου απομακρυνθεί η υγρασία), στη συνέχεια τοποθετείται στον υάλινο δειγματοφορέα και συνδέεται αεροστεγώς στην θέση του δείγματος στη συσκευή. Στη θέση αναφοράς, στη συσκευή, τοποθετείται ένας ίδιος κενός δειγματοφορέας. Οι δύο δειγματοφορείς βρίσκονται στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Εκκενώνονται για να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας. Εισάγεται ήλιο, He, υψηλής καθαρότητας για να μετρηθεί ο νεκρός όγκος (δηλαδή ο όγκος του δειγματοφορέα που δεν καταλαμβάνεται από στερεό). Χρησιμοποιείται το ήλιο γιατί είναι ιδανικό αέριο και ροφάται ελάχιστα από τα περισσότερα υλικά. Ύστερα πραγματοποιείται ξανά εκκένωση, οι δύο δειγματοφορείς βυθίζονται σε δοχείο που περιέχει υγρό άζωτο σε θερμοκρασία 77 K, δηλαδή το σημείο ζέσεως του αζώτου. Το αέριο άζωτο εισάγεται στους δειγματοφορείς μέχρι συγκεκριμένη τελική τιμή πίεσης [10]. Κατά τη ρόφηση των μορίων του αζώτου στην επιφάνεια του στερεού, η πίεση στον δειγματοφορέα του δείγματος ελαττώνεται. Το αέριο εισάγεται μέχρι να αποκατασταθεί ισορροπία. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε προκαθορισμένη τιμή σχετικής πίεσης μέχρι την συγκεκριμένη τελική τιμή. Από την πτώση πίεσης, υπολογίζεται υπολογίζεται ο όγκος ο οποίος ροφείται. Τα αποτελέσματα του ροφημένου όγκου στην αντίστοιχη τιμή σχετικής πίεσης λαμβάνονται όταν τελειώσει η διαδικασία.

3.6 Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM) παρέχει πληροφορίες σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων των κρυσταλλιτών, οπότε αποτελεί τεχνική για το μορφολογικό χαρακτηρισμό των υλικών. Δίνει λεπτομέρειες για την επιφάνεια των στερεών και ποιοτική ανάλυση των στοιχείων που την αποτελούν. Η επιφάνεια του στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Κατά συνέπεια, λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια που χρησιμοποιούνται για μελέτες επιφανειών και για στοιχειακή ανάλυση [9, 11]. Το ηλεκτρονιακό μικροσκόπιο σάρωσης παρουσιάζει αυξημένη διακριτική ικανότητα έναντι του οπτικού μικροσκοπίου, γεγονός που οφείλεται στο μικρότερο μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων σε σχέση με το μήκος κύματος του φωτός και στη δυνατότητα εξέτασης του δείγματος σε μεγαλύτερο βάθος πεδίου.

Οι αλληλεπιδράσεις ενός στερεού με μια δέσμη ηλεκτρονίων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις ελαστικές και τις ανελαστικές. Οι ελαστικές αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν τις ενέργειές τους σημαντικά. Οι ανελαστικές, αντίστοιχα, έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μέρους ή όλης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο στερεό. Το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες Χ και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος. Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται με ένα άτομο, η κατεύθυνση του ηλεκτρονίου αλλάζει, αλλά η ταχύτητα του δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου και κατά συνέπεια η κινητική ενέργειά του

δεν μεταβάλλεται. Η γωνία εκτροπής για μια δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία και ποικίλει (0-180^{o}). Μερικά από τα ηλεκτρόνια τελικά χάνουν ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις και παραμένουν στο στερεό. Παρόλα αυτά, τα περισσότερα υφίστανται πολλές ελαστικές συγκρούσεις με αποτέλεσμα να εξέρχονται τελικά από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

Η διάμετρος της δέσμης των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της προσπίπτουσας δέσμης, οπότε περιορίζεται η διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η ένταση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από την τοπογραφία του δείγματος, τον ατομικό αριθμό των στοιχείων που το αποτελούν και την ένταση της δέσμης των ηλεκτρονίων. Οι ελαστικές συγκρούσεις αυξάνονται σε υλικά που περιέχουν υψηλούς ατομικούς αριθμούς και όταν η ένταση της δέσμης των ηλεκτρονίων είναι χαμηλή. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας και έχουν προκύψει από διείσδυση της προσπίπτουσας δέσμης σε βάθος μερικών μm. Εκτός από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, εκπέμπονται από την επιφάνεια του στερεού και ηλεκτρόνια ενέργειας μικρότερης των 50 keV, τα οποία λέγονται δευτερογενή. Προέρχονται από ανελαστικές αλληλεπιδράσεις και είναι λιγότερα από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Παράγονται από βάθος μερικών νανομέτρων και εξέρχονται σε δέσμη, ελαφρά μεγαλύτερη σε διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη, εξαιτίας της χαμηλής ενέργειάς τους. Η έντασή τους εξαρτάται από την γωνία της προσπίπτουσας δέσμης με την επιφάνεια του δείγματος.

Κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με το δείγμα παράγονται χαρακτηριστικές ακτίνες Χ, όταν διεγερμένα ηλεκτρόνια επιστρέφουν σε επίπεδα χαμηλότερης ενέργειας από την αντίστοιχη των ατομικών τροχιακών τους. Εαν η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων είναι αρκετά υψηλή τότε είναι δυνατή η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από κάποιο εσωτερικό φλοιό του ατόμου. Αποτέλεσμα της σύγκρουσης αποτελεί η δημιουργία ενός διεγερμένου ιόντος, το οποίο έχει χάσει ηλεκτρόνιο από εσωτερικό τροχιακό. Λόγω της αστάθειας που χαρακτηρίζει τη δομή, άλλο ηλεκτρόνιο από εξωτερικό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας μεταπίπτει και συμπληρώνει το κενό τροχιακό υπό την εκπομπή ενός φωτονίου. Το φωτόνιο αυτό αντιστοιχεί σε ηλεκτρομαγνητική εκπομπή στην περιοχή των ακτίνων Χ. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες Χ έχουν προέλθει από την διείσδυση της δέσμης των ηλεκτρονίων σε πολύ μεγαλύτερο βάθος πεδίου.

Το ηλεκτρονιακό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από μια πηγή ηλεκτρονίων, ένα μαγνητικό σύστημα εστίασης, έναν θάλαμο δείγματος εφοδιασμένο με το κατάλληλο σύστημα κενού καθώς και ανιχνευτές.

Ένα λεπτό σχήματος V νήμα από μέταλλο το οποίο διαρέεται από ρεύμα, θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (2700 K) και εκπέμπει ηλεκτρόνια, αποτελεί την πηγή των ηλεκτρονίων. Για να ελευθερωθεί ένα ηλεκτρόνιο θα πρέπει να πάρει ενέργεια μεγαλύτερη από το έργο εξόδου του μετάλλου. Το μέταλλο που χρησιμοποιείται κυρίως είναι το βολφράμιο (παρουσιάζει χαμηλό έργο εξόδου και η δέσμη που παράγεται χαρακτηρίζεται από σταθερότητα). Στην περίπτωση των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης εκπομπής πεδίου, η εκπομπή δε δημιουργείται από θερμική ενέργεια αλλά μέσω φαινομένου σήραγγος. Λόγω της μεγάλης διαφοράς δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ καθόδου (νήμα βολφραμίου) και ανόδου (μεταλλική πλάκα), τα παραγόμενα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσω οπής προς την άνοδο. Η διάμετρος της οπής οπότε και της παραγόμενης δέσμης ηλεκτρονίων είναι 10-50 μm ενώ τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τάση που φτάνει τα 40 keV. Η διάμετρος της δέσμης των ηλεκτρονίων χαρακτηρίζει τη διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Η διάμετρος της δέσμης των ηλεκτρονίων μειώνεται με το μαγνητικό σύστημα εστίασης, που αποτελείται από ζεύγη ηλεκτρομαγνητών ευθυγραμμισμένα μεταξύ πηγής ηλεκτρονίων και δείγματος και λειτουργούν ως συγκεντρωτικοί και αντικειμενικοί φακοί. Τα ζεύγη μαγνητών που αποτελούν τον συγκεντρωτικό φακό είναι υπεύθυνα για την διάδοση της δέσμης των ηλεκτρονίων που φτάνει στο ζεύγος μαγνητών που αποτελούν τον αντικειμενικό φακό. Το σύστημα του τελευταίου βρίσκεται ακριβώς πριν από το δείγμα και είναι υπεύθυνο για την μείωση της διαμέτρου της δέσμης στα 5200nm και για την εκτροπή της δέσμης προκειμένου να σαρώσει περιοχή του δείγματος.

Η σάρωση επιτυγχάνεται με δυο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό. Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στη διεύθυνση x και το άλλο στην διεύθυνση y. Όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό σήμα στο ένα ζεύγος των πηνίων η δέσμη των ηλεκτρονίων κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος και στη συνέχεια επιστρέφει στην αρχική της θέση. Το άλλο ζεύγος πηνίων εκτρέπει κατακόρυφα τη δέσμη για διάστημα ίσο με την διάμετρό της και επαναλαμβάνεται η κατά μήκος κίνηση της δέσμης από το πρώτο ζεύγος πηνίων. Κατά συνέπεια, ολόκληρη η επιφάνεια του δείγματος ακτινοβολείται με την δέσμη των ηλεκτρονίων.

Το δείγμα τοποθετείται στο θάλαμο δείγματος η ατμόσφαιρα του οποίου ελέγχεται από το σύστημα κενού (για να αποφεύγονται οι ανελαστικές σκεδάσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα, η οξείδωση των μαγνητών και να διατηρείται το σύστημα καθαρό). Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική βάση που επιτρέπει τη μετακίνηση, την επίκληση και την περιστροφή του δείγματος (για ελευθερία στην επιλογή της περιοχής που θα σαρωθεί). Τα δείγματα πρέπει να είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος και της θερμότητας για την αποφυγή της ανάπτυξης επιφανειακών φορτίων και της πιθανότητας θερμικής αποσύνθεσής του. Για τη λήψη εικόνων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μη αγώγιμων δειγμάτων, θα πρέπει να επικαλυφθούν με λεπτό μεταλλικό υμένιο (χρυσός, άνθρακας και λευκόχρυσος). Το υμένιο παράγεται με επίπαση εξαχνωμένου μετάλλου σε υψηλό κενό (sputtering). Όταν τα ηλεκτρόνια διεισδύσουν στο δείγμα πραγματοποιούνται οι προηγούμενες αλληλεπιδράσεις. Κατάλληλοι ανιχνευτές συλλέγουν τα ηλεκτρόνια και λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας. Το σήμα αποθηκεύεται στον υπολογιστή και μετατρέπεται σε εικόνα. Οι περιοχές που δίνουν ισχυρό σήμα στον ανιχνευτή απεικονίζονται με υψηλή λάμψη, ενώ αυτές που το σήμα που δίνουν είναι ασθενές, είναι σκοτεινές. Επειδή τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης εστιάζουν σε μεγάλο βάθος, οπότε η προβαλλόμενη εικόνα έχει μια σαφή τρισδιάστατη ποιότητα. Τα οπισθοσκεδάζοντα ηλεκτρόνια συλλέγονται από ανιχνευτή διόδου ημιαγωγού, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια από σπινθηριστή και φωτοπολλαπλασιαστή και οι χαρακτηριστικές ακτίνες Χ από φασματόμετρα διασποράς ενέργειας (EDS). Η ταυτοποίηση των κορυφών του φάσματος των ακτίνων Χ, προκύπτει από πίνακες περιέχουν τις χαρακτηριστικές ενέργειες όλων των στοιχείων.

Οι φωτογραφίες των δειγμάτων ελήφθησαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Quanta FEG 250.

3.7 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) στηρίζεται στη μέτρηση της μεταβολής της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας, η οποία αυξάνει με το χρόνο. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας του υλικού και του ποσοστού των πτητικών συστατικών του. Μεταβολή στη μάζα του δείγματος λαμβάνει χώρα σε περιπτώσεις όπως στις φυσικές διεργασίες ρόφησης-εκρόφησης αερίων, στην εξάτμιση, στην εξάχνωση και σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, ή διάσπασης και αποσύνθεσης. Με την παραπάνω μέθοδο μπορεί να εξετασθεί η θερμική σταθερότητα των υλικών σε διάφορες συνθήκες.

Το διάγραμμα της μεταβολής μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ονομάζεται θερμογράφημα. Το ποσοστό απώλειας μάζας μεταξύ των επίπεδων τμημάτων του γραφήματος (πλατώ) αντιστοιχεί σε μετατροπή φάσεων ή σε χημικές αντιδράσεις συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος. Οι οριζόντιες γραμμές αντιστοιχούν σε σταθερό βάρος και στα θερμοκρασιακά εύρη στα οποία αναφέρονται οι ενώσεις θεωρούνται σταθερές.

Οι θερμικές αναλύσεις των δειγμάτων, την παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή τύπου TGA Q50 του οίκου Thermal Analysis. Αποτελείται από μικροζυγό ακριβείας, φούρνο ελεγχόμενων συνθηκών, ρυθμιστή θερμοκρασίας, σύστημα καταγραφής του βάρους συναρτήσει του χρόνου, καθώς και σύστημα επεξεργασίας των αποτελεσμάτων. Η συσκευή είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή, από τον οποίο ορίζονται οι επιθυμητές συνθήκες της μέτρησης (εύρος θερμοκρασιών, ροή του αδρανούς αερίου, ρυθμός θέρμανσης και ψύξης, συλλογή και επεξεργασία των δεδομένων). Το δείγμα τοποθετείται σε υποδοχέα (δίσκο από λευκόχρυσο), ο οποίος συνδέεται με το φούρνο και ζυγό ακριβείας. Κατά τη μεταβολή της μάζας του δείγματος (λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας), καταγράφεται η ανύψωση ή βύθιση του ζυγού μέσω ενός μεταβλητού διαφορικού μετασχηματιστή. Το πηνίο της αντιστάθμισης, μέσω του μαγνήτη, επαναφέρει το δίσκο του ζυγού στην αρχική θέση (θέση μηδέν). Ο ζυγός καλύπτει δείγμα μάζας 5-100 mg. Ο υποδοχέας του δείγματος βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου, το υπόλοιπο τμήμα του ζυγού είναι θερμικά απομονωμένο. Ο φούρνος καλύπτει θερμοκρασίες εύρους από την θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 1000^{o}C, ενώ ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης του φούρνου κυμαίνεται από 0.01^{o}C/min μέχρι 200^{o}C/min. Υπάρχει μόνωση και ψύξη του εξωτερικού του φούρνου με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η μεταφορά θερμότητας από και προς το ζυγό. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου υψηλής καθαρότητας για την αποφυγή οξείδωσης του δείγματος.

Στην παρούσα εργασία, το δείγμα είχε μάζα 10mg. Η θέρμανση πραγματοποιήθηκε υπό ροή αέρα και αζώτου ροής 40ml/min, με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10^{o}C/min, ενώ η έφτασε μέχρι τους 900^{o}C (θερμοκρασία δωματίου) [12].

3.8 Μέτρηση Κατανομής Μεγεθών Σωματιδίων

Οι μελέτη των κατανομών μεγέθους σωματιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με την μέθοδο σκέδασης ακτίνων λέιζερ. Στην εργασία, έλαβε χώρα με τη χρήση της συσκευής Mastersizer της Malvern. Συγκεκριμένα, προσδιορίζεται η κατανομή μεγεθών καθώς και το μέσο μέγεθος σωματιδίων. Τα παραπάνω είτε βρίσκονται σε αιώρημα, είτε ως στερεό. Το μεγάλο εύρος

μεγεθών, τα οποία είναι μπορούν να καταγραφούν (1 έως και 1000μm), και αποτελούν πλεονεκτήματα της μεθόδου.

Το προς μέτρηση δείγμα τοποθετείται στο κελί της συσκευής, η οποία περιέχει το κατάλληλο μέσο διασποράς. Στο θάλαμο εισαγωγής του κελιού υπάρχει συνεχόμενη ανάδευση, για την εξασφάλιση της ομοιογενούς διασποράς των σωματιδίων. Η τιμή του δείκτη συσκότισης (obscuration), ο οποίος εκφράζει το πλήθος των σωματιδίων, θα πρέπει να μην ξεπερνά το 10. Με αυτή τη συνθήκη καθορίζεται η μάζα του δείγματος που εισάγεται στο όργανο προς μέτρηση. Αφού το δείγμα τοποθετηθεί στο κελί, μία ευθυγραμμισμένη ακτίνα laser (632.8nm) διέρχεται δια μέσου αυτού. Με τη διαδικασία αυτή μετρείται η γωνιακή μεταβολή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτίνας. Τα μεγάλα σωματίδια σκεδάζουν το φως σε μικρές γωνίες σε σχέση με τις ακτίνες laser, ενώ τα μικρά σωματίδια σε μεγαλύτερες.

Το διάγραμμα κατανομής των σωματιδίων καθώς και η μέση τιμή των διαμέτρων απεικονίζονται στον συνδεδεμένο με τη συσκευή υπολογιστή. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων δίνεται με τη μορφή των μεγεθών:

- D[3,2], Surface area moment mean - Μέση διάμετρος Sauter
- D[4.3], Volume moment mean – Μέση διάμετρος De Brouckere
- D[ν,0.9] υποδηλώνει ότι το 90% των σωματιδίων αντιστοιχούν σε τιμή διαμέτρου μικρότερη από αυτήν
- D[ν,0.5], Μέση διάμετρος μάζας, υποδηλώνει ότι το 50% των σωματιδίων αντιστοιχούν σε τιμή διαμέτρου μικρότερη από αυτήν
- D[ν,0.1], υποδηλώνει ότι το 10% των σωματιδίων αντιστοιχούν σε τιμή διαμέτρου μικρότερη από αυτήν

Στην εργασία αυτή, ως μέσο διασποράς του κελιού χρησιμοποιήθηκε η αιθανόλη. Ως μέση διάμετρος χρησιμοποιείται η D[4,3], λόγω του σφαιρικού σχήματος των σωματιδίων που μελετήθηκαν.

Η μέτρηση της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων πραγματοποιείται μέσω της δυναμικής σκέδασης του φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS). Η διαδικασία αυτή στηρίζεται στην κίνηση Brown των σωματιδίων ενός αιωρήματος, τις οποίες και συσχετίζει με το μέγεθος των σωματιδίων. Αυτό πραγματοποιείται με την ακτινοβόληση των σωματιδίων με laser και στη συνέχεια την ανάλυση της διακύμανσης της σκεδαζόμενης έντασης του φωτός μέσω του ανιχνευτή σκέδασης της ακτινοβολίας. Εάν ένα μικρό σωματίδιο ακτινοβοληθεί από μια πηγή laser, τότε αυτό θα σκεδάσει το φως προς όλες τις κατευθύνσεις. Εάν αντικατασταθεί από χιλιάδες στατικά σωματίδια τότε αυτά θα σκεδάσουν το φως προς μια κατεύθυνση αφήνοντας το καθένα το δικό του στίγμα. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται αποτύπωμα στο οποίο ανιχνεύονται φωτεινές και σκοτεινές περιοχές. Οι φωτεινές περιοχές να αντιπροσωπεύουν την ανίχνευση του σκεδαζόμενου φωτός από τα σωματίδια. Οι περιοχές αυτές οφείλονται στο γεγονός, ότι το φως το οποίο σκεδάζεται φτάνει στον δέκτη με την ίδια φάση οδηγώντας στο σχηματισμό φωτεινού αποτυπώματος. Οι σκοτεινές περιοχές δημιουργούνται επειδή το φως που σκεδάζεται από τα σωματίδια φτάνει στο δέκτη σε φάση η οποία είναι αμοιβαία καταστροφική, ακυρώνοντας έτσι η μια την άλλη.

Τα σωματίδια κινούνται διαρκώς λόγω της κίνησης Brown (δηλαδή της κίνησης των σωματιδίων λόγω της τυχαίας σύγκρουσής τους με τα μόρια υγρού που τα περιτριγυρίζουν). Σύμφωνα με τις κινήσεις Brown τα μικρά σωματίδια να κινούνται γρήγορα και τα μεγάλα

αργά. Η σχέση μεταξύ του μεγέθους και της ταχύτητας ενός σωματιδίου λόγω της κίνησης Brown, προσδιορίζεται στην εξίσωση των Stoke-Einstein. Όταν τα σωματίδια βρίσκονται σε συνεχή κίνηση το αποτύπωμά τους εμφανίζεται και αυτό σε κίνηση. Όταν, λοιπόν, τα σωματίδια κινούνται μέσα στο υγρό, η εποικοδομητική και καταστρεπτική φάση που δημιουργείται από τη σκέδαση του φωτός θα οδηγήσει σε μεγέθυνση της φωτεινής και σκοτεινής περιοχής και διακύμανση της έντασης. Έτσι το σύστημα Malvern-Zetasizer Nano μετρά την διακύμανση της έντασης, μέσω της οποίας υπολογίζει το μέγεθος των σωματιδίων.

Διαδικασία Μέτρησης Κατανομής Μεγεθών Σωματιδίων

Ένα σύστημα δυναμικής σκέδασης του φωτός, DLS, που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του μεγέθους των σωματιδίων αποτελείται από έξι τμήματα. Πρώτο τμήμα αποτελεί μια συσκευή laser η οποία χρησιμοποιείται για την ακτινοβόληση των σωματιδίων μέσα στο κελί. Το τελευταίο αποτελεί το δεύτερο τμήμα του συστήματος. Οι περισσότερες ακτίνες laser περνούν κατευθείαν διαμέσου του δείγματος, οι υπόλοιπες, δε, σκεδάζονται από τα σωματίδια που περιέχονται στο δείγμα. Ένας ανιχνευτής (τρίτο τμήμα) του συστήματος μέτρησης, χρησιμοποιείται για την μέτρηση της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός. Τα σωματίδια σκεδάζουν το φως προς όλες τις κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα ο ανιχνευτής να μπορεί να ανιχνεύσει την σκέδαση. Συνήθως η θέση του ανιχνευτή βρίσκεται είτε σε 173^{o} ή 90^{o}. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός πρέπει να είναι εντός συγκεκριμένου εύρους ώστε να μπορεί ο ανιχνευτής να την μετρήσει. Όταν η ένταση του φωτός είναι αυξημένη ο ανιχνευτής υπερφορτώνεται οπότε χρησιμοποιείται ένας ρυθμιστής (attenuator), που αποτελεί και το τέταρτο τμήμα του συστήματος μέτρησης. Μειώνει, λοιπόν, την ένταση του laser και ως αποτέλεσμα την ένταση της σκέδασης. Για δείγματα που δεν σκεδάζουν αρκετό φως (δείγματα που περιέχουν μικρού μεγέθους σωματίδια ή δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων), το ποσό του σκεδαζόμενου φωτός θα πρέπει να αυξηθεί. Ο ρυθμιστής επιτρέπει να διαπεράσει το δείγμα περισσότερο φως. Όμως, για δείγματα που σκεδάζουν αρκετό φως (δείγματα που περιέχουν μεγάλα σωματίδια ή δείγματα μεγάλων συγκεντρώσεων), το ποσό του σκεδαζόμενου φωτός θα πρέπει να μειωθεί. Τότε ο ρυθμιστής χρησιμοποιείται για μείωση του εκπεμπόμενου φωτός από το laser το οποίο αυτόματα μειώνει και το ποσό που περνά από το δείγμα. Η κατάλληλη θέση που πρέπει να έχει ο ρυθμιστής ρυθμίζεται αυτόματα από το σύστημα κατά την διάρκεια της μέτρησης. Η μέτρηση της σκεδαζόμενης έντασης περνά σαν σήμα από τον ρυθμιστή στον ψηφιακό επεξεργαστή, που αποτελεί το πέμπτο τμήμα του συστήματος μέτρησης. Οι πληροφορίες που εξάγει ο επεξεργαστής περνούν στον υπολογιστή (έκτο τμήμα), όπου το ειδικό λογισμικό πρόγραμμα αναλύει και αποδίδει τα τελικά αποτελέσματα που αφορούν το μέγεθος των σωματιδίων [13].

3.9 Προσδιορισμός Δυναμικού ζ

Το δυναμικό ζ αποτελεί το μέτρο του ηλεκτρικού φορτίου των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση της συσκευής Malvern-Nano Zetasizer. Μετράται η ηλεκτροφορητική κινητικότητα των σωματιδίων, η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε δυναμικό ζ, με χρήση της εξίσωσης Henry. Εφαρμόζεται σε αιώρημα σωματιδίων του δείγματος ένα ηλεκτρικό δυναμικό. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, τα σωματίδια αποκτούν ταχύτητα, η οποία μετρείται. Τα σωματίδια κινούνται σύμφωνα με το φορτίο τους

και τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Η πολικότητα μεταβάλλεται με ορισμένη συχνότητα και οι ταχύτητες των σωματιδίων μετρούνται με τη μέθοδο Laser Doppler.

Όταν εφαρμόζεται σε αιώρημα των σωματιδίων ηλεκτρικό πεδίο (λόγω του επιφανειακού τους φορτίου) ακολουθούν:

- Ηλεκτροφόρηση: Η κίνηση ενός φορτισμένου σωματιδίου ως προς το υγρό στο οποίο βρίσκεται σε εναιώρηση, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου
- Ηλεκτροώσμωση: Η κίνηση του υγρού ως προς τη στατική φόρτιση της επιφάνειας

$$U_E = \frac{2\varepsilon Z f(ka)}{3\eta} \tag{3.17}$$

όπου

U_E, ηλεκτροφορητική κινητικότητα
E, διηλεκτρική σταθερά
Z, δυναμικό ζήτα
f(ka), τιμή της συνάρτησης της σταθεράς k
α, ακτίνα των σωματιδίων
η, ιξώδες του μέσου

Η συνάρτηση f(ka), παίρνει τιμές στην περιοχή 1.0 έως 1.5. Ο υπολογισμός του δυναμικού ζ γίνεται συνήθως για υδατικά μέσα και για μέτριες ηλεκτρολυτικές συγκεντρώσεις. Η εξίσωση του Henry παίρνει την τιμή 1.5 (λόγω της προσέγγισης Smoluchowski). Αντιθέτως, η εξίσωση του Henry παίρνει την τιμή 1.0 για μικρά σωματίδια σε διαλύματα με χαμηλή διηλεκτρική σταθερά (λόγω της προσέγγισης Huckel).

Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα είναι το μέγεθος το οποίο μετρείται, με την παρακάτω διαδικασία. Το δείγμα του αιωρήματος των σωματιδίων τοποθετείται σε κυψελίδα η οποία περιέχει ζεύγος ηλεκτροδίων μεταξύ των οποίων εφαρμόζεται συνεχές ηλεκτρικό δυναμικό. Τα σωματίδια κινούνται προς το ηλεκτρόδιο αντίθετου με αυτά φορτίου. Η ταχύτητά τους εξαρτάται από την ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η Laser Doppler.

Μέτρηση δυναμικού ζ

Ένα σύστημα μέτρησης δυναμικού ζ αποτελείται από 6 τμήματα. Το πρώτο είναι το laser, όπου χρησιμοποιείται ως πηγή ακτινοβόλησης των σωματιδίων στο αιώρημα του δείγματος των σωματιδίων. Η πηγή παράγει δυο ακτίνες, μια αναφοράς και μια προσπίπτουσα στα κινούμενα σωματίδια. Στην τελευταία παρουσιάζεται το φαινόμενο Doppler. Οι ακτίνες laser διέρχονται μέσα από το κέντρο της κυψελίδας, η οποία περιέχει το αιώρημα, το οποίο και αποτελεί το δεύτερο τμήμα του συστήματος μέτρησης. Σε αυτό εμπεριέχεται το δείγμα όπου πραγματοποιείται σκέδαση σε γωνία 17°. Όταν εφαρμόζεται στο κελί ηλεκτρικό πεδίο, τα σωματίδια ξεκινούν να κινούνται μέσα στον υπό μέτρηση όγκο, προκαλώντας διακύμανση

της έντασης του σκεδαζόμενου από τα σωματίδια φωτός. Η συχνότητά του είναι ανάλογη της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας των σωματιδίων.

Τρίτο τμήμα του συστήματος αποτελεί ο ανιχνευτής σήματος που στέλνει τις πληροφορίες σε έναν ψηφιακό επεξεργαστή. τελευταίος αποτελεί το τέταρτο τμήμα του συστήματος μέτρησης. Οι πληροφορίες αυτές, μεταφέρονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος αποτελεί το πέμπτο τμήμα του συστήματος μέτρησης του δυναμικού ζ. Το λογισμικό του Zetasizer Nano™ παράγει ένα φάσμα συχνοτήτων από το οποίο υπολογίζεται η ταχύτητα των σωματιδίων και κατ'επέκταση το δυναμικό ζ. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός θα πρέπει να ανήκει σε συγκεκριμένο εύρος τιμών ώστε να μπορεί μετρηθεί από τον ανιχνευτή. Αν η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη από το παραπάνω εύρος τότε γίνεται υπέρβαση της διακριτικής ικανότητας του ανιχνευτή. Για την αντιμετώπιση φαινομένων αυτού του τύπου, υπάρχει η διάταξη απόσβεσης (attenuator), η οποία αποτελεί και το έκτο τμήμα του συστήματος μέτρησης του δυναμικού ζ. Χρησιμοποιείται για τη μείωση της έντασης του laser. Έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός. Ο ρόλος της διάταξης απόσβεσης είναι να ρυθμίζει την ποσότητα του φωτός που διέρχεται από το δείγμα, προκειμένου η σκέδαση να είναι ανάλογη του μεγέθους των σωματιδίων [13].

3.10 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (IR)

Η Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας είναι τεχνική, η οποία βασίζεται στις δονήσεις των ατόμων ενός μορίου. Φάσματα υπερύθρου λαμβάνονται με χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας σε δείγμα και υπολογισμό του κλάσματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας η οποία απορροφείται σε συγκεκριμένη ενέργεια. Η ενέργεια στην οποία εμφανίζεται κορυφή σε φάσμα απορρόφησης αντιστοιχεί στη συχνότητα μιας δόνησης ενός μέρους μορίου του δείγματος [14]. Η περιοχή του υπερύθρου φάσματος του φωτός, χωρίζεται σε τρεις περιοχές: το εγγύς υπέρυθρο (12500 έως 4000 cm^{-1}), το μέσο υπέρυθρο (4000 έως 400 cm^{-1}) και το άπω υπέρυθρο (400 έως 20 cm^{-1}). Τα φάσματα απορρόφησης, εκπομπής και ανάκλασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι οφείλονται σε ποικιλία ενεργειακών μεταβολών. Οι ενεργειακές μεταπτώσεις των μορίων από μια δονητική ή μια περιστροφική κατάσταση σε άλλη οδηγούν σε τέτοιες μεταβολές. Καθώς η υπέρυθρη ακτινοβολία δε διαθέτει αρκετή ενέργεια ώστε να προκαλέσει ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, περιορίζεται σε μεταβολές της δονητικής ή περιστροφικής κίνησης των μορίων. Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας περιορίζεται στα μόρια και συγκεκριμένα στη μεταβολή της διπολικής τους ροπής. Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, το οποίο δημιουργείται μπορεί να αλληλεπιδράσει με το μόριο και να μεταβάλλει κάποιες από τις κινήσεις του.

Γενικά, η υπέρυθρη φασματοσκοπία, είναι δυνατό να ορισθεί ως το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με την ύλη, με συχνότητες στην περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η απορρόφηση ενέργειας από τα μόρια υπό μορφή ακτινοβολίας στην περιοχή αυτή, γίνεται κβαντισμένα και μετατρέπεται κυρίως σε ενέργεια δόνησης μεταξύ των ατόμων του μορίου. Οι δονήσεις αυτές, μπορεί να οδηγήσουν σε μεταβολή του μήκους των μεταξύ των ατόμων δεσμών (δονήσεις τάσης, stretching modes), στην μεταβολή της γωνίας των δεσμών (δονήσεις κάμψης, bending modes), ή σε συνδυασμό τους. Άρα, από ένα φάσμα υπέρυθρου λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με το είδος των δεσμών στο μόριο, τη διάταξη τους, τη φύση των ατόμων, την ύπαρξη συγκεκριμένων ομάδων ή ιόντων [15]. Ως αποτέλεσμα, πραγματοποιείται η ταυτοποίηση ενός χημικού είδους, ποσοτικοποίηση καθώς και η παρουσία του σε μείγμα χημικών ουσιών.

Το φασματοφωτόμετρου υπερύθρου αποτελείται από πηγή υπερύθρου ακτινοβολίας, μονοχρωμάτορα (για το διαχωρισμό των διαφόρων συχνοτήτων), χώρο για την τοποθέτηση του δείγματος και ανιχνευτή. Μέσω του μαθηματικού μοντέλου Fourier, η υπέρυθρη ακτινοβολία αφού περάσει μέσα από το δείγμα, αναλύεται μέσω ενός σαρωτικού συμβολομέτρου (scanning interferometer).

Στο συμβολόγραμμα περιέχονται όλες οι πληροφορίες που χρειάζονται για να προκύψει τελικά το φάσμα απορρόφησης, κάτι που επιτυγχάνεται μέσω κατάλληλης μαθηματικής επεξεργασίας (μετασχηματισμός Fourier). Το φάσμα απορρόφησης, το οποίο λαμβάνεται στον ανιχνευτή απουσία δείγματος (background), αφαιρείται από το φάσμα της ένωσης. Επιπλέον, στο όργανο περιλαμβάνεται ένα μόνο κινητό μέρος (το κάτοπτρο). Το laser ως ακτινοβολία αναφοράς έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη ακρίβεια των μετρήσεων και τη βελτιστοποίηση του λόγου θορύβου προς σήμα.

Για τη μέτρηση δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο το οποίο διέθετε εξάρτημα ATR (Attenuated Total Reflection). Το ATR λειτουργεί μετρώντας τις μεταβολές, οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε μια εσωτερικά ανακλώμενη δέσμη IR, όταν αυτή έρχεται σε επαφή με ένα δείγμα. Μια ακτίνα IR κατευθύνεται σε έναν οπτικά πυκνό κρύσταλλο με υψηλό δείκτη διάθλασης σε μια συγκεκριμένη γωνία. Η εσωτερική ανακλαστικότητα δημιουργεί ένα παροδικό κύμα, το οποίο εκτείνεται πέρα από την επιφάνεια του κρυστάλλου στο δείγμα. Το δείγμα βρίσκεται σε επαφή με τον κρύσταλλο [16]. Σε περιοχές του φάσματος υπερύθρου, στις οποίες το δείγμα απορροφά ενέργεια, το εξερχόμενο κύμα εξασθενεί. Η εξασθενημένη δέσμη επιστρέφει στον κρύσταλλο, στη συνέχεια βγαίνει από το αντίθετο άκρο του κρυστάλλου και κατευθύνεται στον ανιχνευτή στο φασματόμετρο IR. Ο ανιχνευτής καταγράφει την εξασθενημένη δέσμη IR ως σήμα, το οποίο στη συνέχεια, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία φάσματος υπέρυθρου ακτινοβολίας.

3.11 Φασματοσκοπία Raman

Η ακτινοβολία διέρχεται από διαφανές μέσο και τα συστατικά προκαλούν σκέδαση μέρους της ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις. Οι μηχανισμοί της σκέδασης εξαρτώνται από τη σχέση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας με τις διαστάσεις των σωματιδίων του μέσου. Με την πρόσπτωση μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε δείγμα, μικρό ποσοστό των φωτονίων σκεδάζονται. Το μεγαλύτερο ποσοστό των παραπάνω έχει μήκος κύματος ίδιο με αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (σκέδαση Rayleigh). Ένα πολύ μικρό ποσοστό αυτών σκεδάζονται σε μικρότερα ή μεγαλύτερα μήκη κύματος από αυτό της προσπίπτουσας. Πραγματοποιείται στιγμιαία παραμόρφωση της κατανομής ηλεκτρονίων γύρω από ένα δεσμό του μορίου. Με την επιστροφή του στην κανονική κατάσταση επανεκπέμπεται ακτινοβολία. Στην παραμορφωμένη μορφή το μόριο είναι πολωμένο προσωρινά.

Κατά τη σκέδαση Raman, κάποια φωτόνια χάνουν μέρος της ενέργειάς τους και σκεδάζονται με μικρότερη ενέργεια (άρα και συχνότητα) (γραμμές Stokes). Άλλα φωτόνια κερδίζουν ενέργεια και σκεδάζονται με μεγαλύτερη (οπότε και συχνότητα) (γραμμές αντι-Stokes). Οι γραμμές Stokes εμφανίζουν μεγαλύτερη πιθανότητα από τις αντι-Stokes.

Σε φάσμα Raman, ο άξονας των τετμημένων είναι η μετατόπιση, Δν, δηλαδή η διαφορά στους κυματαριθμούς μεταξύ της παρατηρούμενης ακτινοβολίας και αυτής της προσπίπτουσας. Κάθε μετατόπιση ισοδυναμεί με τη διαφορά δύο ενεργειακών επιπέδων δόνησης μεταξύ του

φωτονίου που προσπίπτει και αυτού που σκεδάζεται. Η τεχνική αυτή καταγράφει αυτές τις ενεργειακές διαφορές, που αντιπροσωπεύουν τη διέγερση μιας ορισμένης δόνησης του μορίου του εκάστοτε συστατικού. Κάθε μια κορυφή αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη δόνηση. Η φασματοσκοπία χρησιμοποιεί το τμήμα του φάσματος με τις γραμμές Stokes (οι γραμμές anti-Stokes είναι μικρότερης έντασης). Η ένταση μιας κορυφής εξαρτάται από την πολωσιμότητα του μορίου, την ένταση της πηγής, τη συγκέντρωση καθώς και την απορροφητικότητα του δείγματος.

Τα φασματόμετρα Raman αποτελούνται από πηγή διέγερσης, σύστημα ακτινοβόλησης του δείγματος και φασματόμετρο. Οι πηγές διέγερσης είναι λέιζερ ορατού ή εγγύς υπερύθρου (απαιτείται μεγάλη ένταση ακτινοβολίας). Λόγω της μικρής ενέργειας των φωτονίων είναι δύσκολο να απομονωθούν τα πολύ ασθενή σήματα των πηγών από το θόρυβο. Τα σύχρονα φασματόμετρα λειτουργούν με χρήση συμβολόμετρου Michelson αντί μονοχρωμάτορα και μαθηματική επεξεργασία του φάσματος με χρήση μετασχηματισμών Fourier [17].

3.12 Βιβλιογραφία 3ου Κεφαλαίου

1. Lajunen, L., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and EmissionThe Royal Society of Chemistry*, 1992, Cambridge.
2. Skoog, D., *Holler. FJ; Nieman, TA.* Principles of Instrumental Analysis, 2002. **5**.
3. Evans, A. and A.M. James, *Potentiometry and ion selective electrodes*1987: Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, Lo ndon, by Wiley.
4. Hills, G., D. Ives, and G. Janz, *Reference electrodes*, in *Theory and Practice*1961, Academic Press New York. p. 198-199.
5. Koryta, J., *TULIK K. Ion-selective electrodes*, 1983, Cambridge, New York: Cambridge University Press.
6. Robinson, R. and R. Stokes, *Electrolyte Solutions. 1970*, Butterworth, Stoneham: MA.
7. Bates, R.G. and A.K. Vijh, *Determination of pH: theory and practice.* Journal of The Electrochemical Society, 1973. **120**(8): p. 263C-263C.
8. Klug, H.P. and L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*. Vol. 2. 1954: Wiley New York.
9. Holt, D., L.L. Kazmerski, and B. Yacobi, *Microanalysis of solids*1994: Plenum Press.
10. Lowell, S. and J. Shields, *Powder surface and porosity.* Powder Technology Series (Chapman and Hall, New York, 1984), 1991: p. 11.
11. Watt, I., *The principles and practice of electron microscopy.* Cambridge Univ. Press, 1985. **303**: p. 1999-2000.
12. *Thermogravimetric Analysis (TGA) | Leibniz Institute for Polymer Research Dresden*
13. *http://www.malvern.com/*.
14. Stuart, B.H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*2004: Wiley.
15. Pecsok, R., et al., *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση.* Δεύτερη έκδοση, Εκδόσεις Πνευματικός, Αθήνα, 1980.
16. Thermo Scientific, F.S.T.A.T.R.A. and https://www.thermofisher.com/gr/en/home/industrial.html.
17. Long, D.A., *Raman spectroscopy*1977, New York: McGraw-Hill.

4 Αιωρήματα ανθρακικού ασβεστίου

4.1 Σύνθεση αιωρημάτων σωματιδίων του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) απουσία και παρουσία τασιενεργών ουσιών (SDS, CTAB) και σωματιδίων αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$)

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει την παρασκευή αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) απουσία και παρουσία των τασιενεργών ουσιών SDS και CTAB καθώς και τη μελέτη του μεγέθους και της σταθερότητά τους με τη μεταβολή των πειραματικών συνθηκών (συγκέντρωση των τασιενεργών ουσιών και των αντιδρώντων).

4.1.1 Αντιδραστήρια

- Πρότυπα διαλύματα

Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα παρασκευάστηκαν από αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας τα οποία αραιώθηκαν σε τριπλά απεσταγμένο νερό. Πρότυπα διαλύματα διένυδρου χλωριούχου ασβεστίου, $CaCl_2{\cdot}2H_2O$ (1M), (Sigma Aldrich), dimethyl carbonate (DMC) (1M) (Sigma Aldrich) και υδροξειδίου του νατρίου NaOH (4M) (Sigma Aldrich) παρασκευάστηκαν αρχικά.

Η παρασκευή του $CaCl_2{\cdot}2H_2O$ πραγματοποιήθηκε με ζύγιση και κατάλληλη αραίωση. Ακολούθησε διήθηση υπό κενό από φίλτρα μεμβράνης οξικής κυτταρίνης διαμέτρου πόρων 0,22μm (Sartorious) και αποθηκεύτηκε σε πλαστικό δοχείο. Το διάλυμα βαθμονομήθηκε με συμπλοκομετρική τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα EDTA (Merck) με τη βοήθεια δείκτη Calmagite (Sigma Aldrich). Το χρώμα του διαλύματος μεταβαλλόταν, στο ισοδύναμο σημείο, από ροδόχρουν σε κυανό. Το pH ρυθμιζόταν με προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος NH_3Cl/NH_4 σε τιμή μεταξύ 11-13. Το διάλυμα του EDTA ρυθμιζόταν με πρότυπο διάλυμα Ca 1000mg·l^{-1} (Merck, Titrisol) με την παραπάνω συμπλοκομετρική μέθοδο [1].

Η βαθμονόμηση του διαλύματος του Ca πραγματοποιήθηκε, επίσης, με χρήση της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Ο μέσος όρος των τιμών των μετρήσεων της συγκέντρωσης με κάθε μια από τις δύο μεθόδους υπολογίστηκε ως τιμή συγκέντρωσης του Ca.

Το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) παρασκευάστηκε με ζύγιση και διάλυση στερεών πελετών της ουσίας με χρήση λουτρού για τη διατήρηση χαμηλής θερμοκρασίας λόγω της φύσης της αντίδρασης (εξώθερμη). Το διάλυμα αποθηκεύτηκε στη συνέχεια σε πλαστικό δοχείο.

Το διάλυμα DMC παρασκευάστηκε με αραίωση του αντιδραστηρίου, και αποθηκεύτηκε σε πλαστικό δοχείο.

- Πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα βαθμονόμησης ηλεκτροδίου pH

Για τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου υάλου και τη μέτρηση του pH των διαλυμάτων παρασκευάστηκαν ρυθμιστικά διαλύματα. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα τιμών pH 4.008, 6.864, 7.414 και 9.181 για θερμοκρασία 25°C.

Για τη παρασκευή των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν κρυσταλλικά στερεά αναλυτικής καθαρότητας (Merck). Η διαδικασία περιλάμβανε ζύγιση των στερεών, αραίωση σε τριπλά απεσταγμένο νερό και διήθηση σε ηθμούς μεμβράνης οξικής κυτταρίνης, διαμέτρου πόρων 0.22μm. Τα διαλύματα αποθηκεύονταν σε πλαστικά δοχεία στους 4°C. Τα στερεά και οι αντίστοιχες ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ρυθμιστικών διαλυμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.1) [2].

Πίνακας 4.1. Παρασκευή πρότυπων ρυθμιστικών διαλυμάτων

pH	*Στερεά αντιδραστήρια*	*Μάζα (g)*
4.008	$C_8H_5KO_4$	10.1202
6.864	Na_2HPO_4	3.5493
	KH_2PO_4	3.4023
7.414	KH_2PO_4	1.1833
	Na_2HPO_4	4.3196
9.181	Borax ($Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$)	3.8137

Τα κρυσταλλικά στερεά όξινο φωσφορικό δινάτριο (Na_2HPO_4) και δισόξινο φωσφορικό κάλιο (KH_2PO_4) υπέστησαν ξήρανση στους 60°C για 24h πριν τη χρήση τους για την απομάκρυνση υγρασίας.

- Διαλύματα τασιενεργών ουσιών

Η μελέτη της επίδρασης τασιενεργών ουσιών, ανιοντικών και κατιοντικών, σε διάφορες συγκεντρώσεις πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη SDS, (Merck) και CTAB αντίστοιχα, σε αιωρήματα ανθρακικού ασβεστίου. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με αραίωση των αντίστοιχων στερεών σε τριπλά απεσταγμένο νερό. Ακολούθησε διήθηση υπό κενό με χρήση ηθμού μεμβράνης 0,22μm (Sartorius). Τα διηθήματα αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά δοχεία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.1.2 Πειραματική διάταξη – διαδικασία

4.1.2.1 Αιωρήματα ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) απουσία και παρουσία τασιενεργών ουσιών

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σύνθεσης αιωρημάτων σωματιδίων $CaCO_3$. Η σταθεροποίηση των αιωρημάτων έγινε τόσο παρουσία όσο και απουσία της τασιενεργού ουσίας SDS, καθώς και CTAB). Ο σχηματισμός ανθρακικού ασβεστίου πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (ACC) [3],[4]. Συγκεκριμένα, σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου εισάγονταν δύο διαλύματα. Ο αντιδραστήρας ήταν διπλότοιχος, συνδεδεμένος με θερμοστατούμενο υδατόλουτρο για την επίτευξη σταθερής θερμοκρασίας 25^oC.
Το πρώτο διάλυμα περιλάμβανε DMC και NaOH και το δεύτερο $CaCl_2{\cdot}2H_2O$ σε συγκεντρώσεις οι οποίες συνοψίζονται στον Πίνακας 4.2. Αρχικά προστίθετο το διάλυμα 1 και στην συνέχεια

το διάλυμα 2 και ξεκινούσε η καταβύθιση του $CaCO_3$. Η διάρκεια της καταβύθισης ήταν 2,5min και λάμβανε χώρα υπό συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα. Κατά τη σύνθεση παρουσία τασιενεργού ουσίας, η παραπάνω ουσία προστέθηκε στο διάλυμα του $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Οι συνθήκες καταβύθισης του ανθρακικού ασβεστίου, συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2. Στη συνέχεια, το αιώρημα των σωματιδίων του ανθρακικού ασβεστίου, στο μητρικό υπέρκορο διάλυμα, χωριζόταν σε δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος γινόταν διήθηση υπό κενό, έκπλυση με ακετόνη, κρυοξήρανση (freeze drying) και ακολουθούσε ο χαρακτηρισμός του στερεού με χρήση περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), μέτρηση ειδικής επιφάνειας και πορώδους με τη μέθοδο, BET, με λήψη φασμάτων υπερύθρου (FTIR), λήψη φασμάτων microRaman (mR) και με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA). Στο δεύτερο μέρος του αιωρήματος μετρήθηκε η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων και των αντίστοιχων τιμών ζ-δυναμικού των αιωρημάτων με την πάροδο του χρόνου. Η μελέτη της κατανομής μεγεθών των σωματιδίων του ανθρακικού ασβεστίου και του ζ-δυναμικού τ πραγματοποιήθηκε στις συσκευές Mastersizer και Nano Zetasizer™ (Malvern Panalytical). Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 4.1.

Πίνακας 4.2. Πειραματικές Συνθήκες καταβύθισης $CaCO_3$. 25°C, διάρκεια 2.5 min

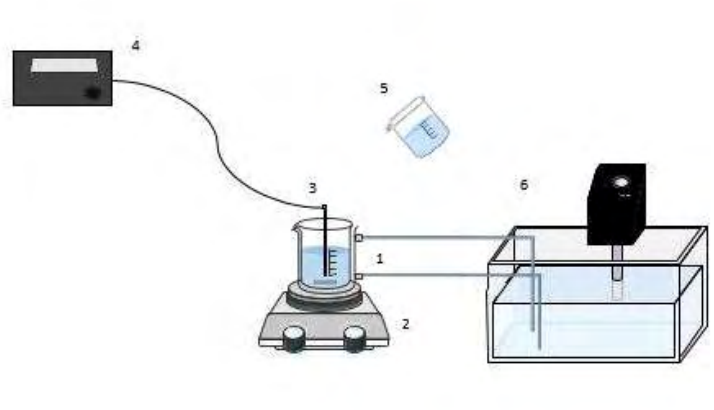
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	**ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
1	Συγκέντρωση DMC στον αντιδραστήρα (M)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Συγκέντρωση NaOH στον αντιδραστήρα (M)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
2	Συγκέντρωση $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ στον αντιδραστήρα (M)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Συγκέντρωση SDS στον αντιδραστήρα (ppm)	-	1	10	50	100			
	Συγκέντρωση CTAB στον αντιδραστήρα (ppm)						1	10	100

4.1.2.2 Σωματίδια αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (ACC)

Προκειμένου παρασκευαστεί άμορφο ανθρακικό ασβέστιο (μικρότερο μέγεθος σωματιδίων), μεταβλήθηκαν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων στον αντιδραστήρα. Η παρασκευή του αιωρήματος πραγματοποιήθηκε σε διπλότοιχο αντιδραστήρα συνδεδεμένο με θερμοστατούμενο υδατόλουτρο για την διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας 25°C±0.2C° καθόλη τη διάρκεια της καταβύθισης (Σχήμα 4.1). Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, DMC, NaOH και τριπλά απεσταγμένο νερό σε τελικό όγκο αντιδραστήρα 0.1L σε συγκεντρώσεις οι οποίες συνοψίζονται στον Πίνακας 4.3 [3, 4]. Αρχικά προστίθετο το απεσταγμένο νερό στον αντιδραστήρα και στη συνέχεια τα αντιδραστήρια με τη σειρά που αναφέρονται παραπάνω. Η διάρκεια της καταβύθισης ήταν 2,5min, ενώ ακολουθούσε φυγοκέντρηση επί 4min σε 2500rpm. Στη συνέχεια απομακρυνόταν η υπερκείμενη φάση, ακολουθούσε διήθηση του αιωρήματος υπό κενό και έκπλυσή του με ακετόνη. Το στερεό υποβαλλόταν σε κρυοξήρανση και χαρακτηριζόταν με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) και ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Πίνακας 4.3. Πειραματικές Συνθήκες για την καταβύθιση αμόρφου $CaCO_3$. 25°C, διάρκεια 2.5 min

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	1
	Συγκέντρωση DMC στον αντιδραστήρα (M)	0,05
1	Συγκέντρωση NaOH στον αντιδραστήρα (M)	0,1
2	Συγκέντρωση $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ στον αντιδραστήρα (M)	0,01



Σχήμα 4.1. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης: 1: Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, 2: Μαγνητικός αναδευτήρας, 3: Συνδυασμένο ηλεκτρόδιο υάλου/Ag/AgCl για μετρήσεις pH. 4: Πεχάμετρο, 5: Προστιθέμενα διαλύματα, 6: Θερμοστατούμενο υδατόλουτρο

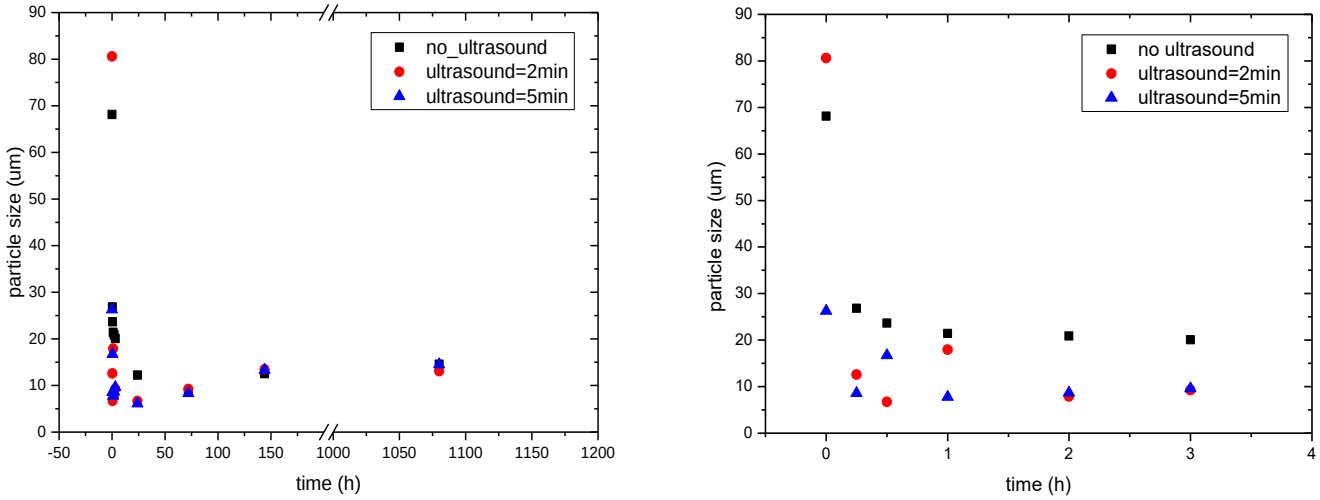
4.2 Αιωρήματα σωματιδίων του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) - Μελέτη πειραματικών αποτελεσμάτων

4.2.1 Αιωρήματα ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) απουσία και παρουσία τασιενεργών ουσιών

Στην παρούσα ενότητα, παρασκευάστηκαν αιωρήματα ανθρακικού ασβεστίου, τα οποία μελετήθηκαν ως προς την κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων και ως προς τη σταθερότητά τους. Μελετήθηκε, επίσης και η τιμή του ζ-δυναμικού των σωματιδίων τα οποία καταβυθίστηκαν, συναρτήσει του χρόνου, απουσία και παρουσία των τασιενεργών ουσιών SDS και CTAB (Πίνακας 4.2).

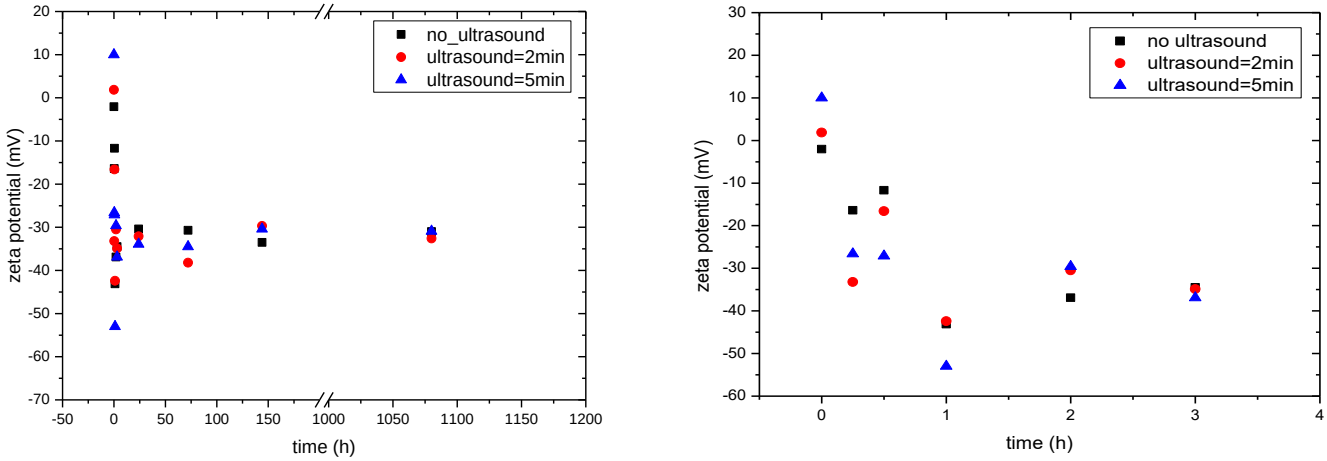
Μελετήθηκε, αρχικά, η κατανομή μέγεθους των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό σε αιώρημα , το οποίο παρασκευάσθηκε σύμφωνα με τις συνθήκες του Πειράματος 1 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2), δηλαδή απουσία τασιενεργών ουσιών, συναρτήσει του χρόνου με ταυτόχρονη επεξεργασία των αιωρημάτων στα οποία έγιναν οι μετρήσεις με υπερήχους διαφορετικών χρονικών διαστημάτων. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της τιμής του ζ-δυναμικού.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.



(α) (β)

Σχήμα 4.2. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, απουσία τασιενεργών ουσιών. Συνθήκες Πειράματος 1 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=1075h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



(α) (β)

Σχήμα 4.3. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, απουσία τασιενεργών ουσιών. Συνθήκες Πειράματος 1 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=1075h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

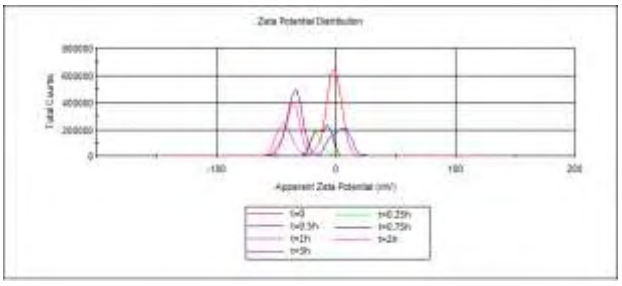
Στο Σχήμα 4.2 α, παρουσιάζονται οι μετρήσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν για χρονικό διάστημα περίπου ενός μήνα ενώ στο Σχήμα 4.2 β παρουσιάζεται η μεταβολή της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων τις πρώτες 3 ώρες αιώρησης των σωματιδίων τα οποία σχηματίσθηκαν με καταβύθιση. Το μέγεθος το σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 5 και 25μm (εκτός από τις αρχικές τιμές, όπου είναι αρκετά μεγαλύτερο). Με την εφαρμογή υπερήχων για 2 και 5 λεπτά μέχρι την πρώτη ώρα, φαίνεται ότι ευνοείται η αποσυσσωμάτωση οπότε το μέγεθος μειώνεται. Μετά τις 100 ώρες παραμονής των σωματιδίων σε αιώρημα στο μητρικό υγρό από το οποίο καταβυθίσθηκαν, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων το οποίο τελικά παραμένει σταθερό με τιμή γύρω στα 15μm. Η επιβολή υπερήχων σε αυτή την περίπτωση δε φαίνεται να επιδρά στο μέγεθος. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παρουσία ιόντων υψηλού φορτίου (Ca^{2+}) συμβάλλει στη συσσωμάτωση των σωματιδίων των αιωρημάτων σύμφωνα με την θεωρία DLVO.

Οι τιμές του ζ-δυναμικού (

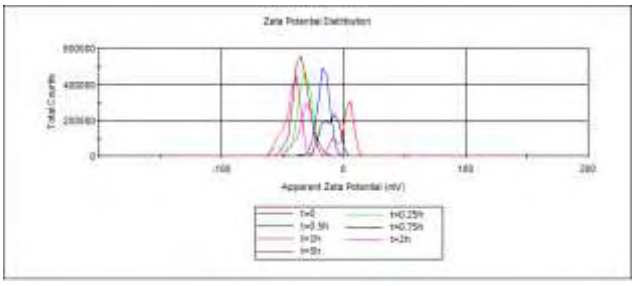
Σχήμα ***4.3***) κυμαίνονται από +10 έως -55mV ενώ παρουσιάζεται πλατώ στις τιμές για χρόνους μεγαλύτερους των 3 ωρών (μεταξύ -30 και -40 mV). Φαίνεται ότι η κατεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους ευνόησε την αποσυσσωμάτωση των αιωρημάτων για το χρονικό αυτό διάστημα, στο οποίο μετρήθηκαν υψηλότερες απόλυτες τιμές ζ-δυναμικού.

Για την εύρεση του βέλτιστου χρόνου εφαρμογής υπερήχων, μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών χρόνων έκθεσης στους υπερήχους στο μέγεθος των σωματιδίων. Επιλέχθηκε ενδεικτικά η χρονική στιγμή 2h, όπου παρατηρήθηκε στενότερη κατανομή για έκθεση σε υπερήχους διαστήματος 2min (Σχήμα 4.4). Επίσης, αυτή η επεξεργασία αυτή είχε ως αποτέλεσμα λόγω αποσυσσωμάτωσης τα σωματίδια των αιωρημάτων να έχουν μικρότερο μέγεθος σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα, τα οποία δεν εκτέθηκαν σε υπερήχους (Σχήμα 4.2).
Οπότε, η επεξεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους για 2min επιλέχθηκε ως η βέλτιστη επιλογή για κατεργασία των αιωρημάτων.

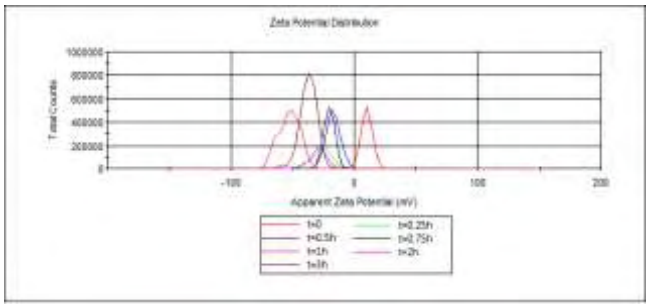
no_ultrasound



ultrasound=2min

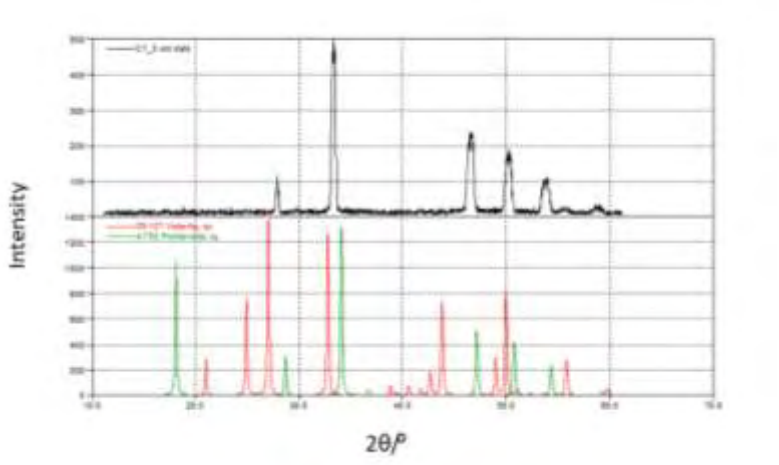


ultrasound=5min



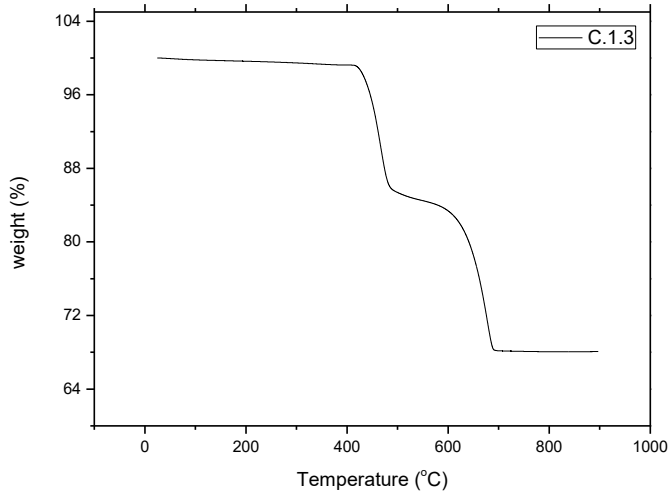
Σχήμα 4.4. Κατανομή τιμών ζ-δυναμικού σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου σε αιωρήματά τους στο μητρικό διάλυμα καταβύθισης με εφαρμογή υπερήχων διαφορετικής διάρκειας. 25°C.

Απουσία τασιενεργών ουσιών, οι κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στο στερεό το οποίο καταβυθίσθηκε ήταν ο βατερίτης και το υδροξείδιο του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$ / πορτλανδίτης). Το υδροξείδιο του ασβεστίου καταβυθίστηκε από τα υπέρκορα διαλύματα λόγω του υψηλού αρχικού pH των διαλυμάτων (>10), όπως φαίνεται στο προφίλ XRD στο Σχήμα 4.5.



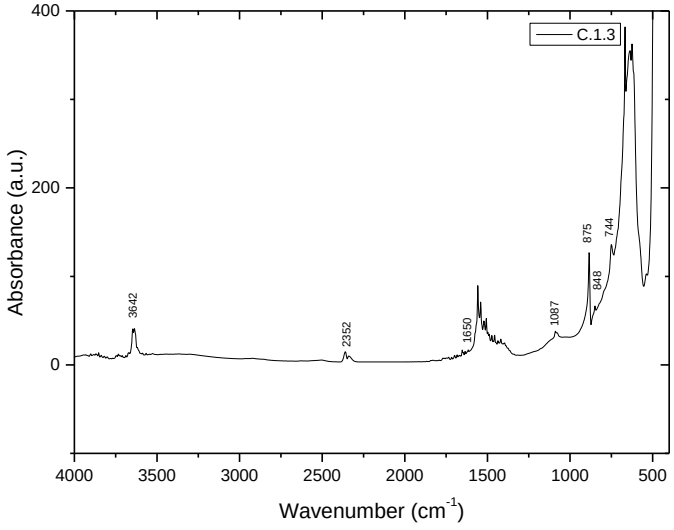
Σχήμα 4.5. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 1) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) απουσία τασιενεργών ουσιών

Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6. Η πρώτη μείωση βάρους (400-450 °C) οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους του ιζήματος, που προκύπτει από την υδρόλυση του DMC κατά τη σύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου. Η τελική απώλεια βάρους παρατηρείται στους 650-700 °C και οφείλεται στην απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα κατά τη μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου.



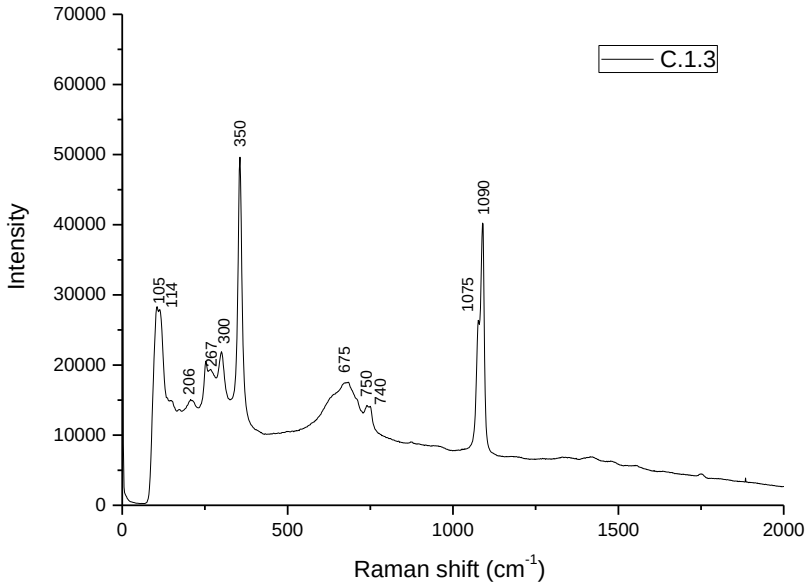
Σχήμα 4.6. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 1) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) απουσία τασιενεργών ουσιών

Τα φάσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) των ιζημάτων φαίνονται στο Σχήμα 4.7. Η χαρακτηριστική κορυφή στα 744 cm^{-1} αντιστοιχεί στον βατερίτη [5-7]. Η κορυφή στα 1087 cm^{-1} αντιστοιχεί άμορφο ανθρακικό ασβέστιο (ACC) με τη μορφή προδρόμου των πολυμορφικών φάσεων ασβεστίτη και βατερίτη [8, 9] ενώ η κορυφή στα 875 cm^{-1} και 848 cm^{-1} δηλώνουν την παρουσία τόσο ασβεστίτη όσο και βατερίτη [5-7, 10]. Το ACC ταυτοποιείται, επίσης, από την κορυφή απορρόφησης στα 1650 cm^{-1} [8]. Τέλος, οι κορυφές στα 3642 cm^{-1} και 2352 cm^{-1} υποδηλώνουν την παρουσία πορτλανδίτη [11].



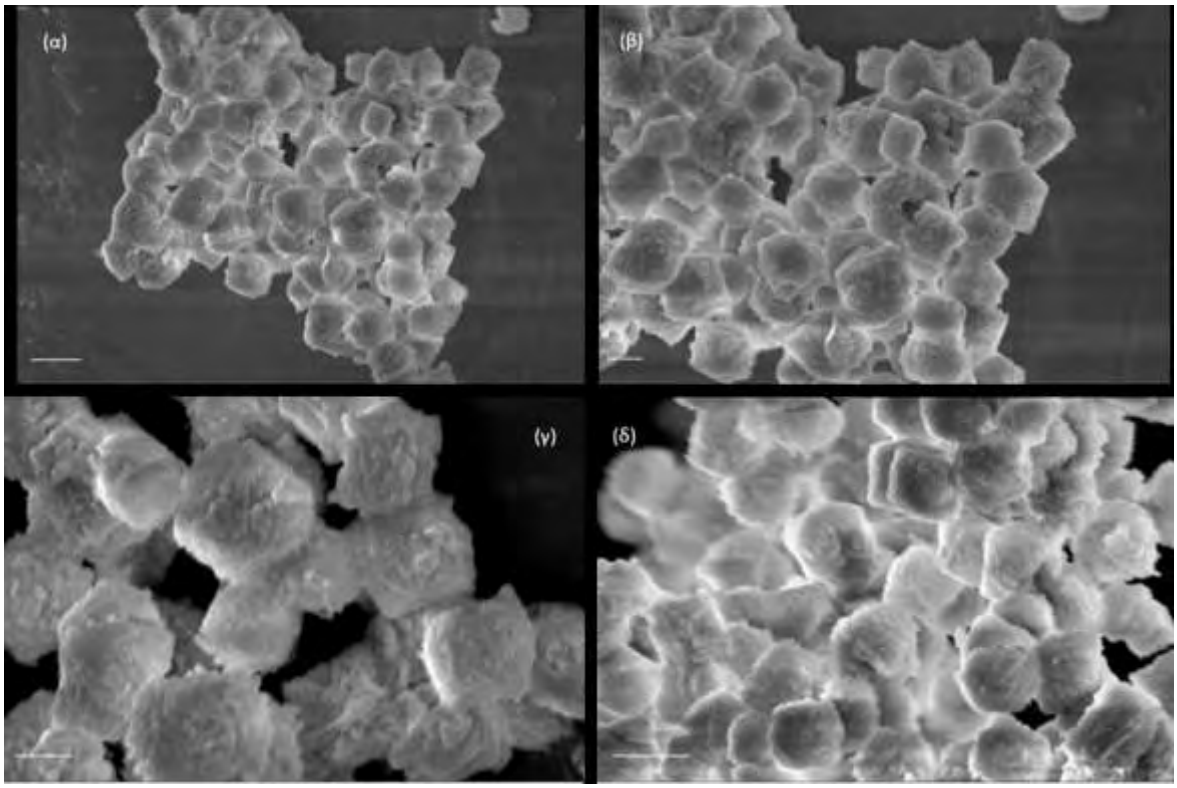
Σχήμα 4.7. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 1) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) απουσία τασιενεργών ουσιών

Τα φάσματα Raman (micro-Raman), που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.8), επιβεβαίωσαν την παρουσία βατερίτη με την παρουσία ανακλάσεων στα 105 cm^{-1} , 114 cm^{-1} , 267 cm^{-1}, 300 cm^{-1} καθώς και των διπλών δονήσεων στα 740-750 cm^{-1} και 1075-1090 cm^{-1} [12, 13]. Η παρουσία αραγωνίτη εντοπίστηκε στα 206 cm^{-1} [12] ενώ ο πορτλανδίτης εντοπίστηκε στα 350 cm^{-1} και 675 cm^{-1} [14].



Σχήμα 4.8. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 1) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) απουσία τασιενεργών ουσιών

Στις παρακάτω φωτογραφίες SEM (Σχήμα 4.9) είναι εμφανή τα σωματίδια βατερίτη (μέση διάμετρος 1,0–1,5 μm) τα οποία ταυτοποιήθηκαν και με τις παραπάνω μεθόδους (XRD, FTIR, micro-Raman). Το μέγεθος των σωματιδίων έδειξε ότι αυτή η φάση σχηματίστηκε με μετατροπή του αρχικά σχηματισμένου ACC. Γίνεται ευδιάκριτο, κυρίως στο (γ) ότι το στερεό αποτελείται από σωματίδια ACC μεγέθους περίπου 100 nm συσσωματωμένα σε βατερίτη έχοντας την τάση για μετατροπή στον θερμοδυναμικά σταθερότερο, ασβεστίτη (αναπτυσσόμενες κρυσταλλικές όψεις τυπικές του ασβεστίτη).

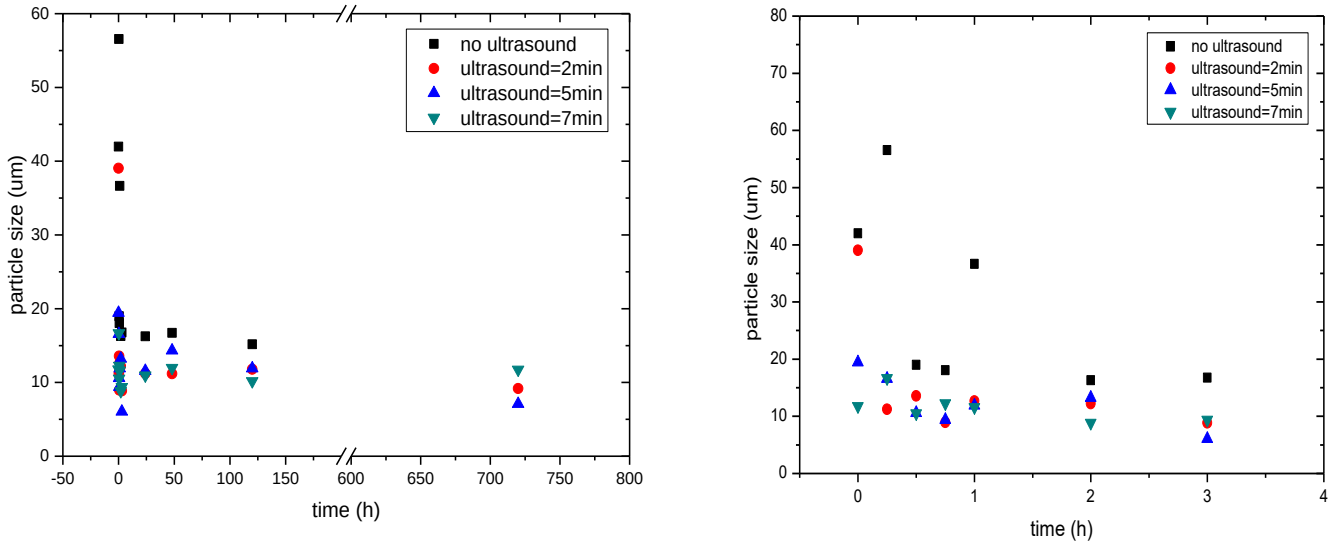


Σχήμα 4.9. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 1 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) απουσία τασιενεργών ουσιών, (α) bar=2 μm, (β) bar=1 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=2 μm

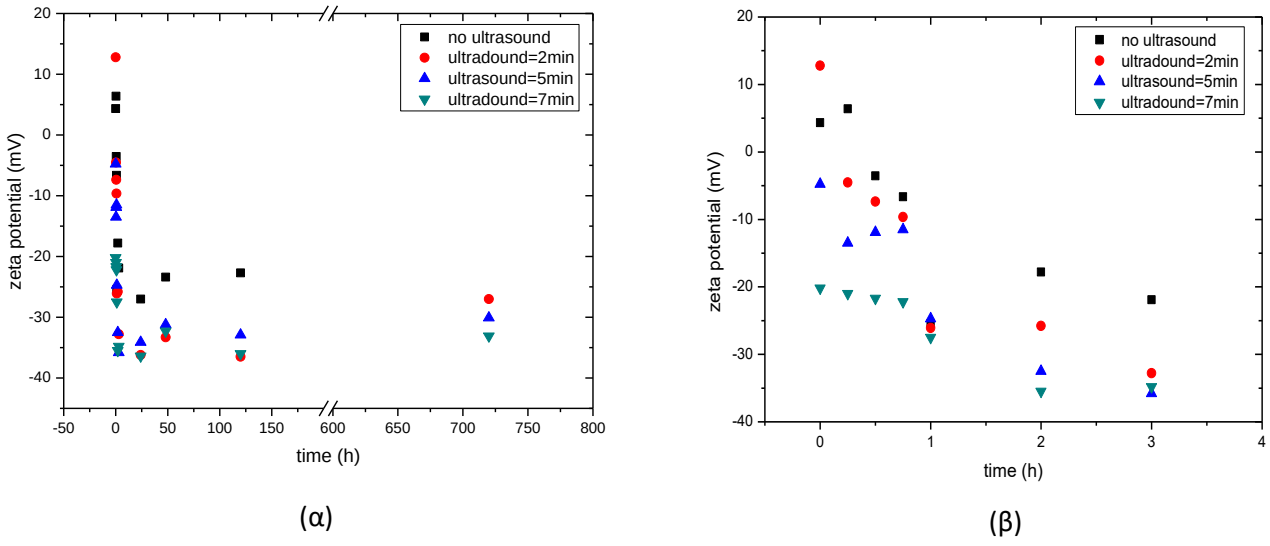
Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και ίση με 1.18 m^2/g.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό σε αιώρημα, το οποίο παρασκευάσθηκε σύμφωνα με τις συνθήκες του Πειράματος 2 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) δηλαδή παρουσία του ανιοντικού τασιενεργού SDS σε συγκέντρωση 1ppm. Και σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους διαφορετικών χρονικών διαστημάτων. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της τιμής του ζ-δυναμικού.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.



Σχήμα 4.10. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 1 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 2 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=750h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



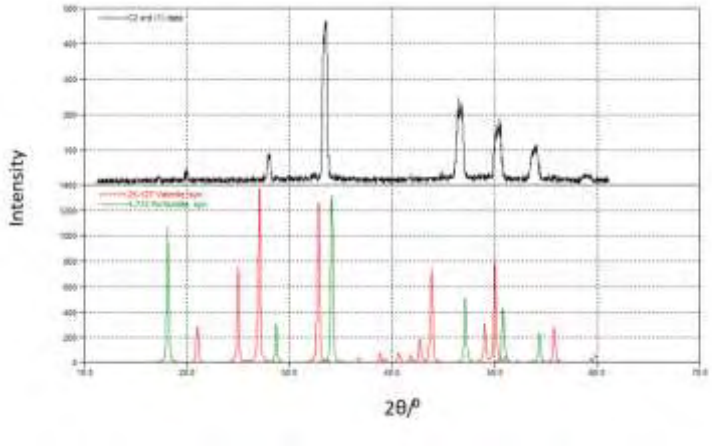
Σχήμα 4.11. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 1 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 2 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=750h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

Το μέσο μέγεθος σωματιδίων κυμαίνεται στα 20μm χωρίς τη χρήση υπερήχων, ενώ μετά την επεξεργασία με υπερήχους παρασκευάζονται μικρότερα σωματίδια (5 έως 15μm) με τις

παραπάνω τιμές να είναι σχετικά σταθερές μετά από τις 3 πρώτες ώρες. Παρατηρείται, επίσης, ότι η χρήση υπερήχων ευνοεί την αποσσυσωμάτωση των σωματιδίων του αιωρήματος (το μέσο μέγεθος μειώνεται περίπου κατά το ήμισυ) (Σχήμα 4.10).

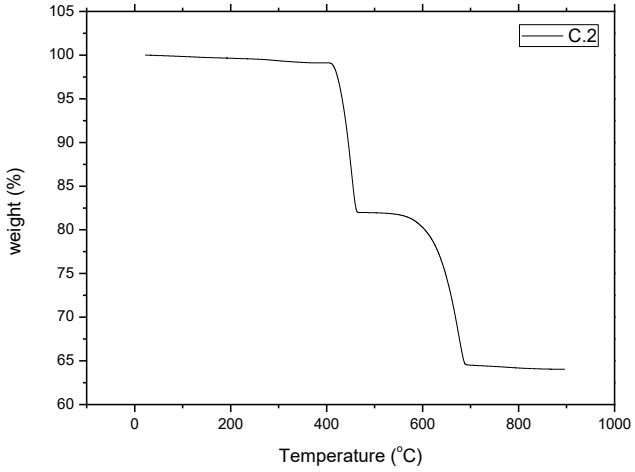
Η τιμή του ζ-δυναμικού κυμαίνεται από +10 έως -35 mV και σταθεροποιείται μετά τις 3 πρώτες ώρες (στα -25mV χωρίς κατεργασία με υπερήχους και στα -35mV μετά την κατεργασία). Επομένως, η κατεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους οδηγεί σε μεγαλύτερη σταθερότητα, με τα βέλτιστα αποτελέσματα να παρατηρούνται κατά την κατεργασία με υπερήχους για χρόνο 2 λεπτών (συχνότητας 37kHz). Η μελετη των αιωρημάτων που παρασκευάστηκαν στη συνέχεια (παρουσία τασιενεργών ουσιών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις) πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή αυτής της συνθήκης (Σχήμα ***4.11***).

Όπως συνέβη και κατά την παρασκευή του αιωρήματος απουσία τασιενεργών ουσιών, έτσι και με την προσθήκη 1ppm SDS οι κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιούνται είναι ο βατερίτης και ο πορτλανδίτης (Σχήμα 4.12). Λόγω του υψηλού αρχικού pH των διαλυμάτων καταβυθίστηκε ο πορτλανδίτης. Το υπόστρωμα ή η παρουσία των άλλων ορυκτών φάσεων ίσως οδήγησε στη σταθεροποίηση προς την ενανθράκωση του ανθρακικού ασβεστίου.



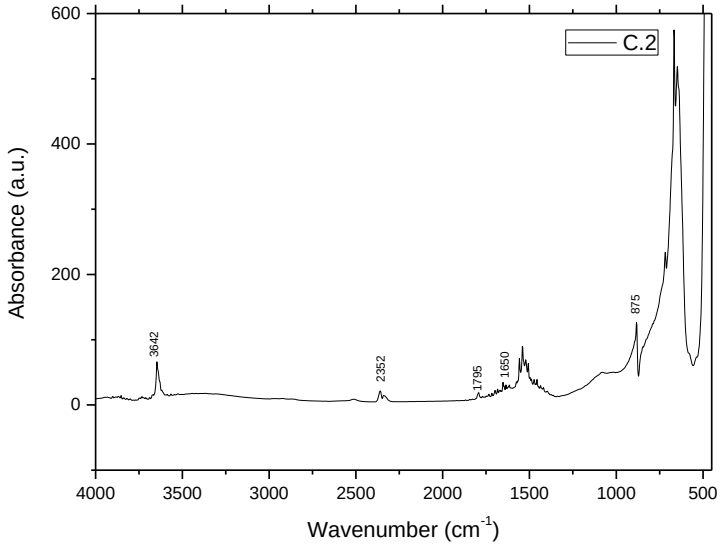
Σχήμα 4.12. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 2) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm SDS

Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.13. Η πρώτη μείωση βάρους (400-450 °C) οφείλεται στην απόρριψη του οργανικού μέρους του στερεού (λόγω της υδρόλυσης του DMC κατά τη σύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου). Η τελική μείωση βάρους (650-700 °C) οφείλεται στην απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα κατά τη μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου.



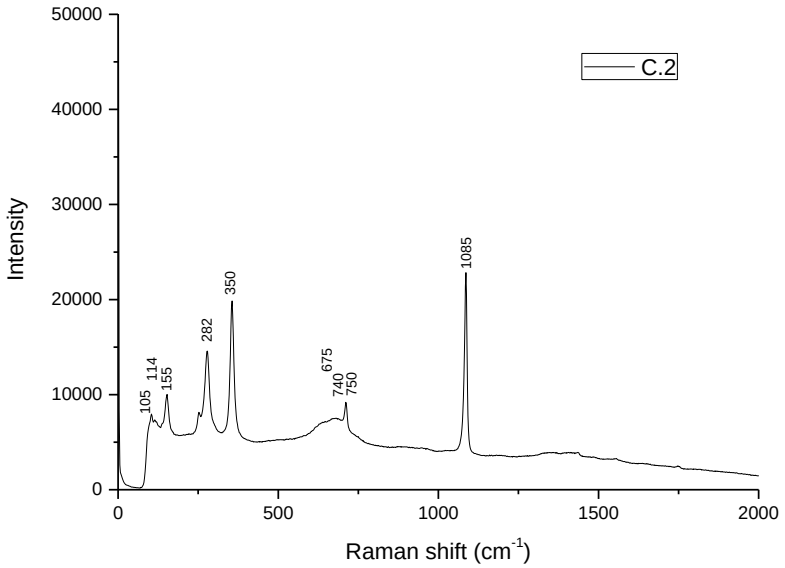
Σχήμα 4.13. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 2) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm SDS

Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζονται τα φάσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) του στερεού. Ο βατερίτης και ο ασβεστίτης ταυτοποιούνται από τη χαρακτηριστική ζώνη απορρόφησης στα 875 cm^{-1} [5, 6]. Η παρουσία του ασβεστίτη γίνεται αντιληπτή και με την κορυφή στα 1795 cm^{-1} [10]. Το ACC ταυτοποιείται, από την ζώνη απορρόφησης στα 1650 cm^{-1} [8], ενώ ο πορτλανδίτης ταυτοποιείται από τις κορυφές στα 3642 cm^{-1} και 2352 cm^{-1} [11].



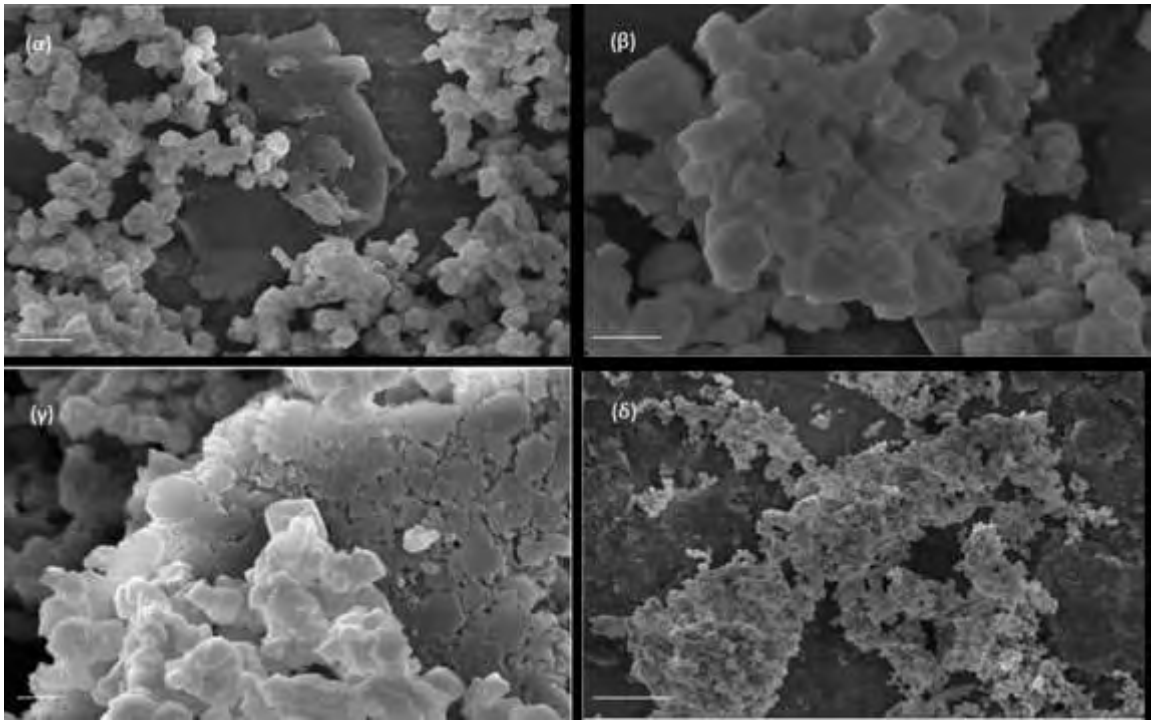
Σχήμα 4.14. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 2) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm SDS

Στα φάσματα Raman (micro-Raman), που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.15) ταυτοποιείται ο βατερίτης με τις κορυφές στα 105 cm^{-1}, 114 cm^{-1}, και αυτές των διπλών δονήσεων στα 740 cm^{-1} - 750 cm^{-1} [12, 13]. Οι κορυφές στα 282 cm^{-1} και 155 cm^{-1} επιβεβαίωσαν την παρουσία ασβεστίτη [12], η κορυφή στα 1085 cm^{-1} το ACC [9, 14] ενώ αυτές στα 350 cm^{-1}, 675 cm^{-1} τον πορτλανδίτη [14].



Σχήμα 4.15. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 2) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm SDS

Στις φωτογραφίες SEM που ακολουθούν (Σχήμα 4.16) φαίνονται τα σωματίδια βατερίτη (σφαιρικό σχήμα, (μέση διάμετρος 1,0–1,5 μm) τα οποία ταυτοποιήθηκαν και με τις μεθόδους XRD, FTIR, micro-Raman. Η φάση αυτή σχηματίστηκε με μετατροπή του αρχικά σχηματισμένου ACC όπως φαίνεται κυρίως στο (γ). Το στερεό, δηλαδή, αποτελείται από σωματίδια ACC μεγέθους περίπου 100 nm συσσωματωμένα σε βατερίτη.

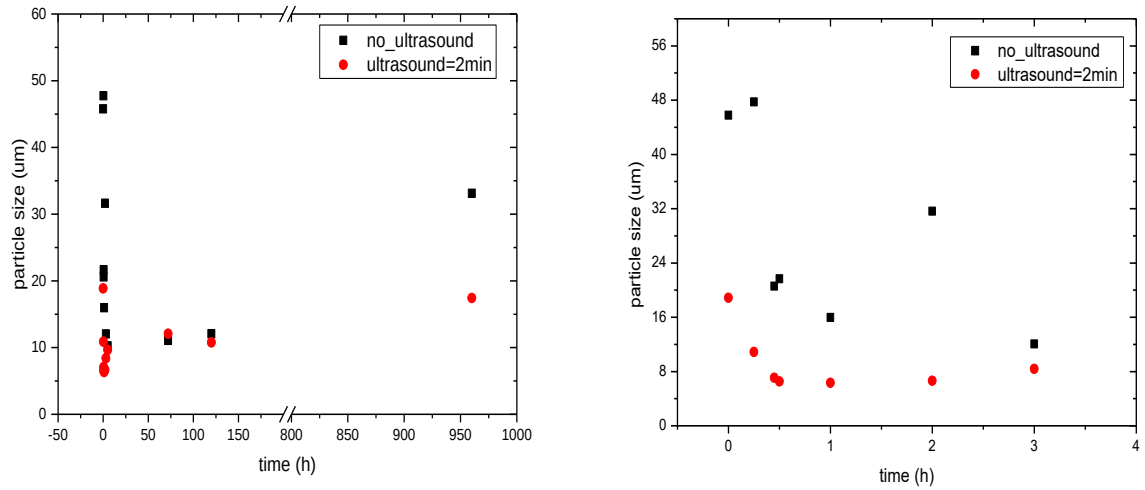


Σχήμα 4.16. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 2 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm SDS, (α) bar=2 μm, (β) bar=1 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=10 μm

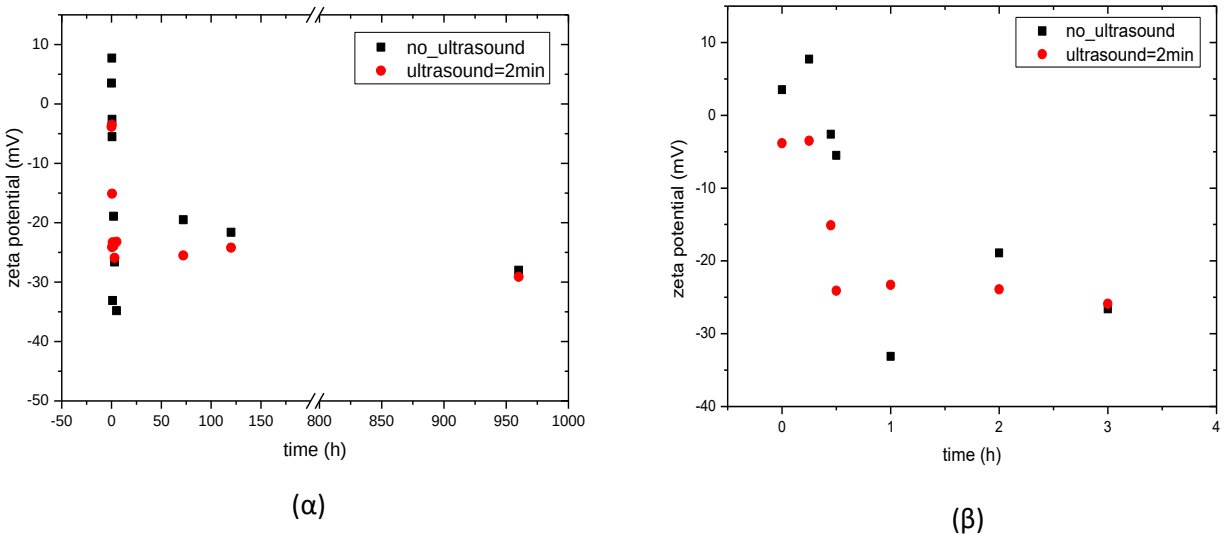
Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και ίση με 4.25 m^2/g.

Στη συνέχεια παρασκευάσθηκε αιώρημα παρουσία του ανιονικού τασιενεργού SDS σε υψηλότερη συγκέντρωση (10ppm - Πείραμα 3) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). Μελετήθηκε η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό για επεξεργασία με υπερήχους στο βέλτιστο χρονικό διάστημα καθώς και απουσία αυτών.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.



Σχήμα 4.17. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 3 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=950h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



Σχήμα 4.18. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 3 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=950h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

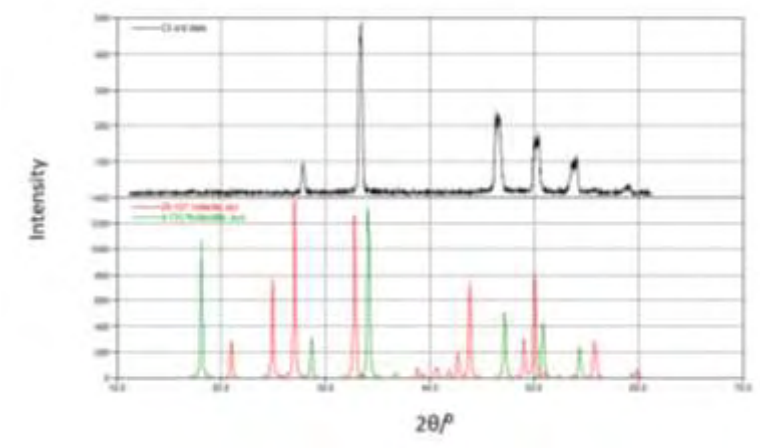
Στο

Σχήμα ***4.17*** παρουσιάζεται η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου παρουσία 10 ppm SDS, τόσο με επεξεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους χρονικής διάρκειας 2 min όσο και χωρίς επεξεργασία. Η επεξεργασία με υπερήχους οδήγησε στην παρασκευή μικρότερων σωματιδίων. Συγκεκριμένα, για αρχικούς χρόνους και απουσία υπερήχων το μέσο μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 10 μm και 35 μm, ενώ με

επεξεργασία με υπερήχους για 2min τα σωματίδια έχουν μέσο μέγεθος και 5-20 μm. Για μεγάλους χρόνους και με χρήση υπερήχων είναι εμφανής η αποσυσσωμάτωση των σωματιδίων στο αιώρημα. Για χρόνους μεγαλύτερους των 100 ωρών παρατηρείται συσσωμάτωση (αύξηση μεγέθους των σωματιδίων) (Σχήμα 4.10).

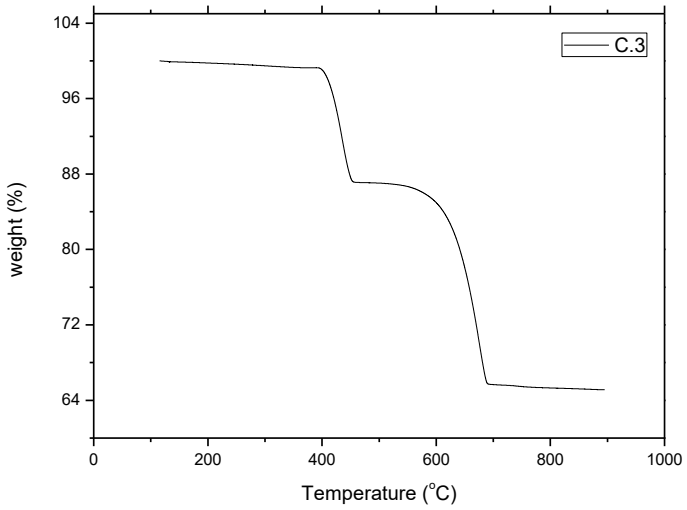
Οι τιμές του ζ-δυναμικού κυμάνθηκαν μεταξύ +10 mV έως -30 mV, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.18. Η επεξεργασία με χρήση υπερήχων δεν είναι ευνοϊκή για τη σταθερότητα του αιωρήματος, καθώς προκύπτουν μικρότερες τιμές κατά απόλυτη τιμή ζ-δυναμικού. Τέλος, για μεγάλους χρόνους παρατηρούνται οι τιμές στο ζ-δυναμικό (Σχήμα 4.18).

Η αύξηση της συγκέντρωσης του ανιοντικού τασιενεργού στο αιώρημα δεν διαφοροποιεί το στερεό ως προς τις κρυσταλλικές του φάσεις, καθώς ο βατερίτης και ο πορτλανδίτης ταυτοποιούνται και σε αυτή την περίπτωση με χρήση της μεθόδου XRD (Σχήμα 4.19). Η παρουσία του πορτλανδίτη οφείλεται στο υψηλό αρχικό pH των διαλυμάτων ενώ η παρουσία των άλλων ορυκτών φάσεων ή το υπόστρωμα ίσως οδήγησαν στη σταθεροποίηση προς την ενανθράκωση του ανθρακικού ασβεστίου.



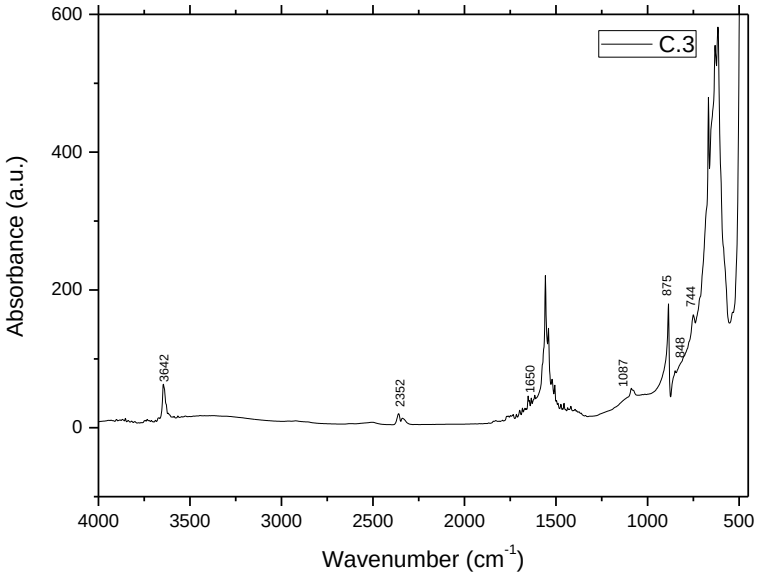
Σχήμα 4.19. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 3) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm SDS

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης. Η πρώτη μείωση βάρους (400-450 °C) οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους του στερεού λόγω της υδρόλυσης του DMC κατά τη σύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου. Η τελική μείωση βάρους (650-700 °C) προκύπτει κατά τη μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου και οφείλεται στην απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα.



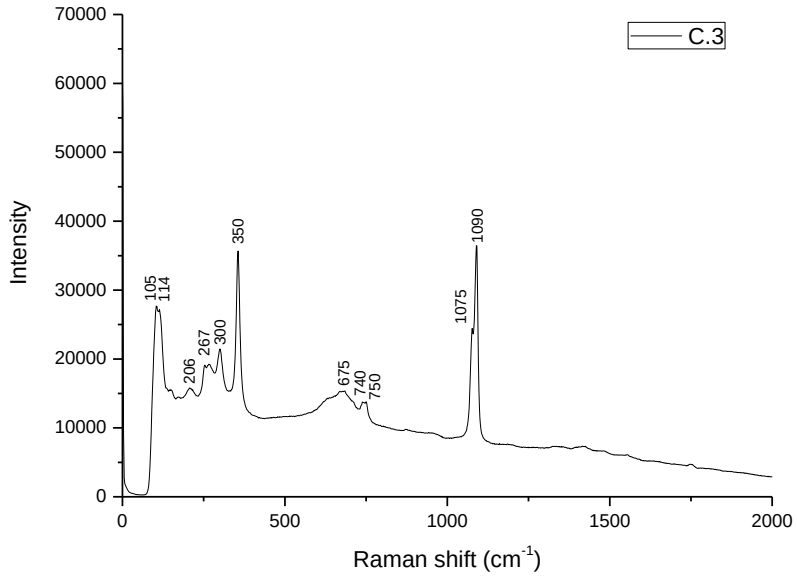
Σχήμα 4.20. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 3) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm SDS

Στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου (IR) του στερεού. Ο βατερίτης και ο ασβεστίτης ταυτοποιούνται από τις χαρακτηριστικές κορυφές στα 875 cm^{-1} και 848 cm^{-1} [5-7, 10]. Ο βατερίτης εμφανίζεται στο φάσμα και με την κορυφή στα 744 cm^{-1} [5-7] ενώ το ACC ταυτοποιείται από την κορυφή απορρόφησης στα 1650 cm^{-1} και με τη μορφή προδρόμου των πολυμορφικών φάσεων ασβεστίτη και βατερίτη με την χαρακτηριστική κορυφή στα 1087 cm^{-1} [8, 9]. Ο πορτλανδίτης εντοπίζεται στις κορυφές στα 3642 cm^{-1} και 2352 cm^{-1} [11].



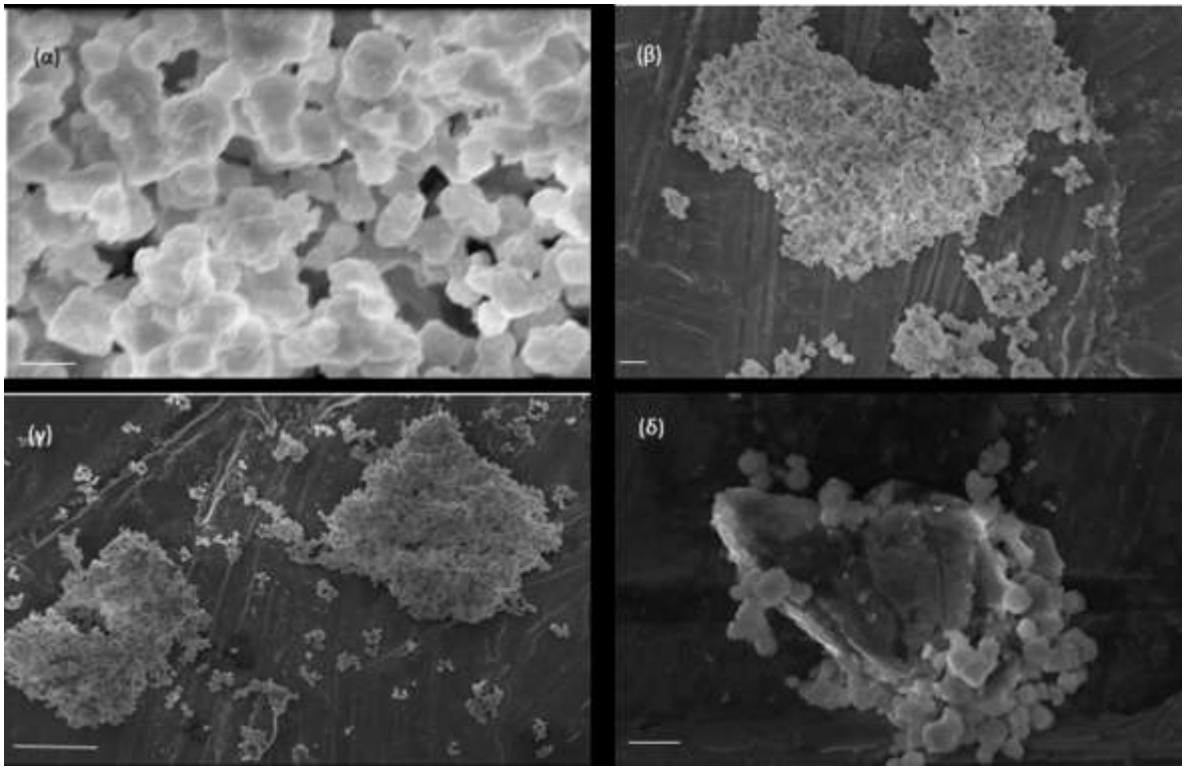
Σχήμα 4.21. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 3) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm SDS

Στο φάσμα Raman (micro-Raman), που φαίνεται στο Σχήμα 4.22 ταυτοποιήθηκε ο βατερίτης με τις κορυφές στα 105 cm^{-1}, 114 cm^{-1}, 267 cm^{-1}, 300 cm^{-1} και αυτές των διπλών δονήσεων στα 740 cm^{-1} - 750 cm^{-1} και 1075 cm^{-1} - 1090 cm^{-1} [12, 13]. Η κορυφή στα 206 cm^{-1} δηλώνει την κρυσταλλική φάση του αραγωνίτη [12] ενώ ο πορτλανδίτης ταυτοποιείται μέσω των κορυφών στα 350 cm^{-1} και 675 cm^{-1} [14].



Σχήμα 4.22. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 3) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm SDS

Στο Σχήμα 4.23 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του στερεού που παρασκευάσθηκε. Σε όλες τις φωτογραφίες φαίνονται τα σωματίδια με σφαιρικό σχήμα και μέση διάμετρο 1,0–1,5 μm τα οποία προσδιορίζουν το βατερίτη. τα οποία ταυτοποιήθηκαν και με τις μεθόδους XRD, FTIR, micro-Raman. Στη φωτογραφία (α) το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων έδειξε ότι αυτή η φάση σχηματίστηκε με μετατροπή του αρχικά σχηματισμένου ACC. Είναι ευδιάκριτα άλλωστε τα σωματίδια ACC μεγέθους μικρότερου των 300 nm συσσωματωμένα σε βατερίτη.

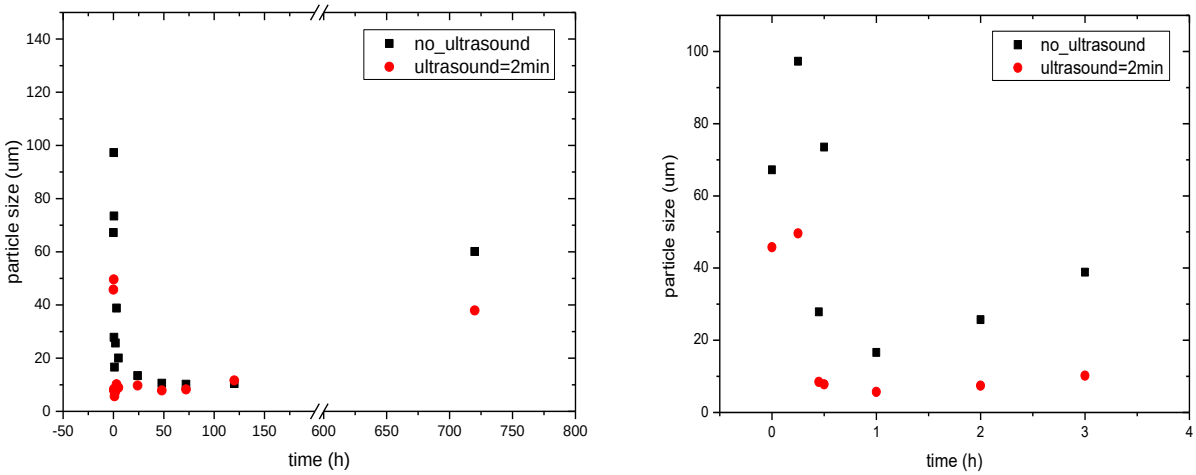


Σχήμα 4.23. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 3 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm SDS, (α) bar=1 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=20 μm, (δ) bar=2 μm

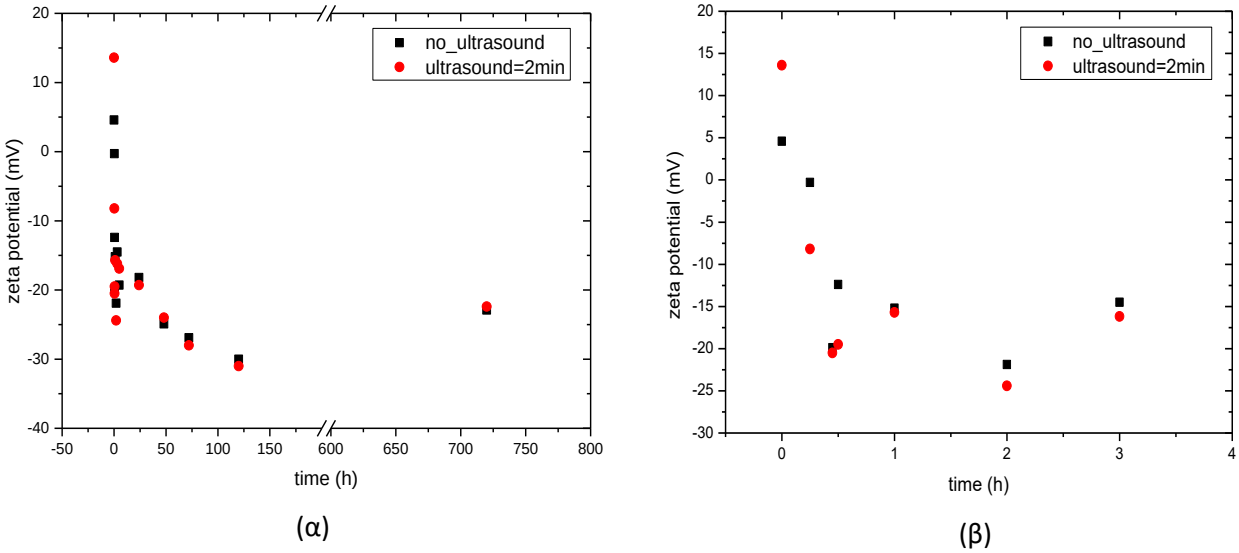
Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και ίση με 3.62 m^2/g .

Το αιώρημα που παρασκευάσθηκε στη συνέχεια περιείχε το ανιοντικό τασιενεργό SDS σε συγκέντρωση 50ppm (Πείραμα 4) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). Μελετήθηκε η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό για επεξεργασία με υπερήχους στο βέλτιστο χρονικό διάστημα (2 min) καθώς και απουσία αυτών.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.



Σχήμα 4.24. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 50 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 4 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=725h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



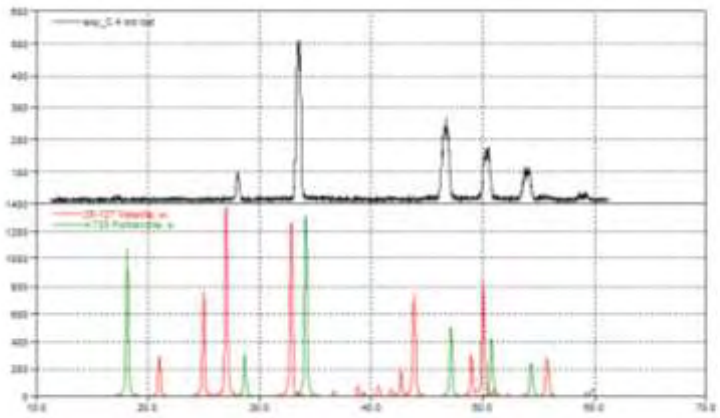
Σχήμα 4.25. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 50 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 4 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=725h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

Η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου παρουσία 50 ppm SDS, με επεξεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους χρονικής διάρκειας 2 min καθώς και χωρίς επεξεργασία με υπερήχους παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.24. Η αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού στο αιώρημα οδήγησε σε παρόμοια αποτελέσματα με την περίπτωση χαμηλότερης συγκέντρωσής του (10 ppm). Η επεξεργασία με υπερήχους οδήγησε σε

παρασκευή μικρότερων σωματιδίων (5 μm – 20 μm). Χωρίς τη χρήση υπερήχων, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 10 μm και 35 μm. Για μεγάλους χρόνους, επεξεργασίας των αιωρημάτων με υπερήχους παρατηρείται αποσυσσωμάτωση των σωματιδίων στο αιώρημα, ενώ για χρόνους μεγαλύτερους των 100 ωρών παρατηρείται αύξηση μεγέθους των σωματιδίων (δηλαδή συσσωμάτωση) (Σχήμα 4.24).

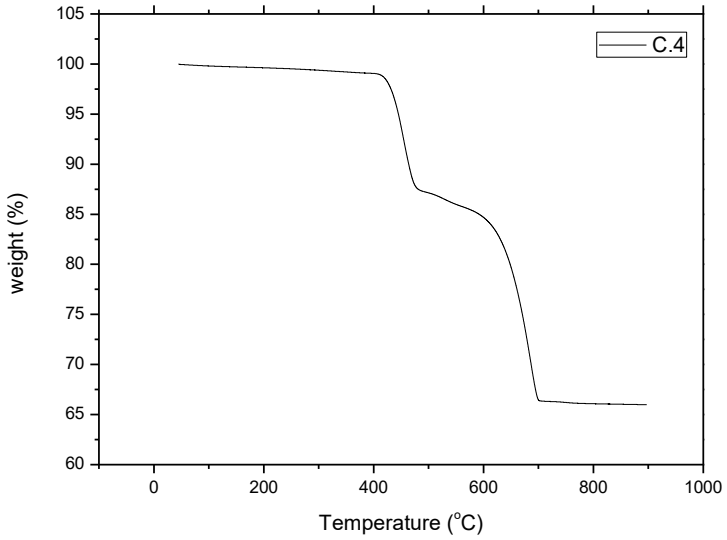
Οι τιμές του ζ-δυναμικού αιωρημάτων ανθρακικού ασβεστίου κυμάνθηκαν μεταξύ +15 mV έως -30 mV (Σχήμα 4.25). Τα αποτελέσματα δεν παρουσιάζουν διαφοροποίηση με την αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού στο αιώρημα. Η επεξεργασία με χρήση υπερήχων φαίνεται πως δεν παρουσιάζει επίδραση στη σταθερότητα του αιωρήματος.

Οι κρυσταλλικές του φάσεις που ταυτοποιήθηκαν και σε αυτή την περίπτωση (καταβύθιση ανθρακικού ασβεστίου παρουσία αυξανομένης συγκέντρωσης του τασιενεργού SDS), με χρήση της μεθόδου XRD είναι ο βατερίτης και ο πορτλανδίτης (Σχήμα 4.26). Ο πορτλανδίτης σχηματίστηκε λόγω του υψηλού αρχικού pH των διαλυμάτων. Η παρουσία των άλλων ορυκτών φάσεων ή το υπόστρωμα οδήγησαν, πιθανώς, στη σταθεροποίηση προς την ενανθράκωση του ανθρακικού ασβεστίου.



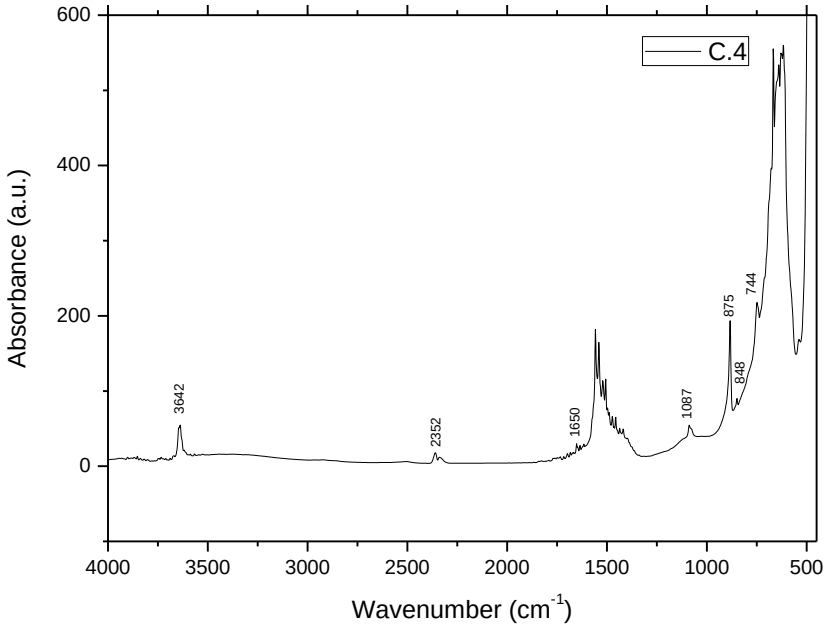
Σχήμα 4.26. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 4) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 50 ppm SDS

Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης των σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου τα οποία καταβυθίστηκαν (Πίνακας 4.2) παρατηρείται μείωση βάρους στους 400-450 °C, η οποία οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους του στερεού (λόγω της υδρόλυσης του DMC κατά τη σύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου). Η μείωση βάρους στους 650-700 °C οφείλεται στη μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου (λόγω της απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα).



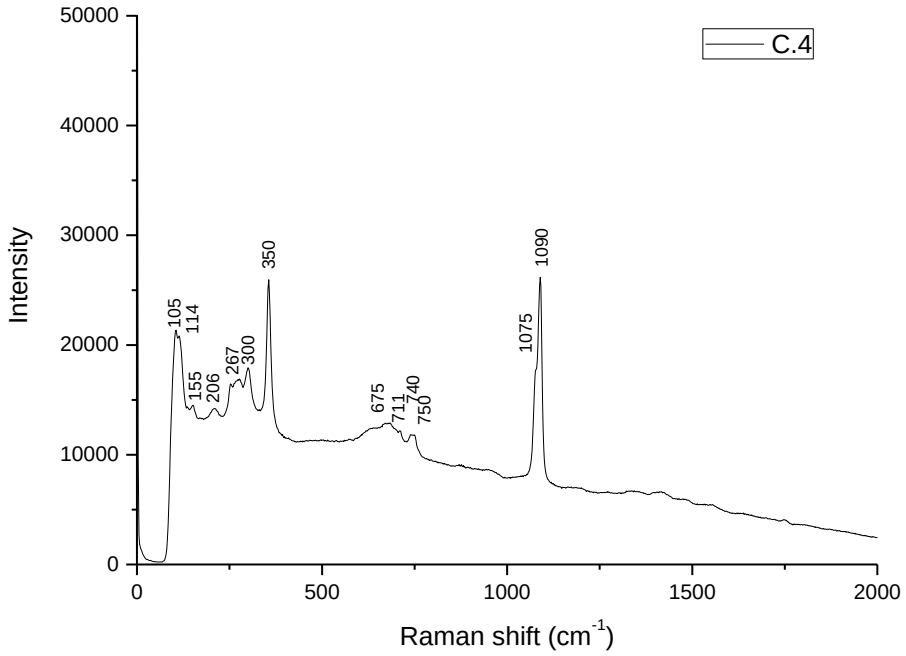
Σχήμα 4.27. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 4) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 50 ppm SDS

Το φάσμα υπερύθρου (IR) του στερεού παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.28. Οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης στα 875 cm^{-1} και 848 cm^{-1} [5-7, 10] δηλώνουν την παρουσία του βατερίτη και του ασβεστίτη. Ο βατερίτης ταυτοποιείται στο φάσμα και με την ζώνη στα 744 cm^{-1} [5-7]. Το ACC ταυτοποιείται, από την ζώνη απορρόφησης στα 1650 cm^{-1} ενώ με τη μορφή πρόδρομης φάσης των ασβεστίτη και βατερίτη από τη ζώνη απορρόφησης στα 1087 cm^{-1} [8, 9]. Ο πορτλανδίτης εντοπίζεται στις ζώνες απορρόφησης στα 3642 cm^{-1} και 2352 cm^{-1} [11].



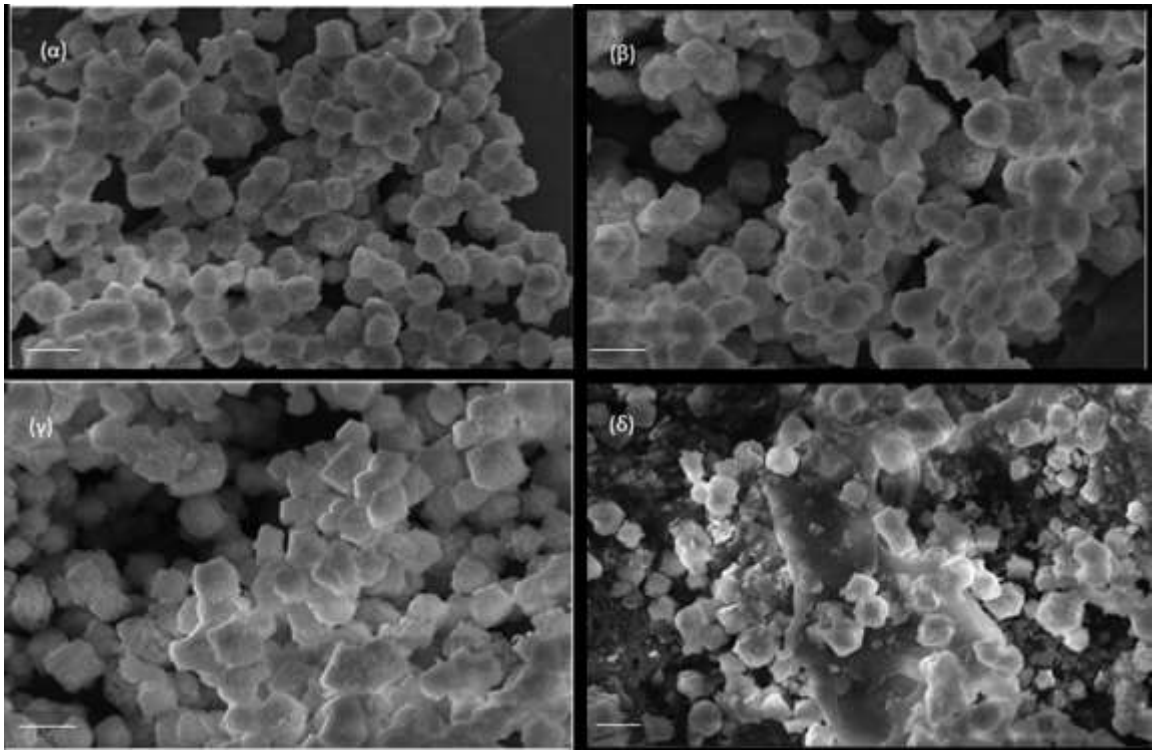
Σχήμα 4.28. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 4) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 50 ppm SDS

Στο φάσμα Raman (micro-Raman) (Σχήμα 4.29) ο βατερίτης παρουσιάζεται με τις ζώνες στα 105 cm^{-1}, 114 cm^{-1}, 267 cm^{-1}, 300 cm^{-1} και τις αντίστοιχες των διπλών δονήσεων στα 740 cm^{-1} - 750 cm^{-1} και 1075 cm^{-1} - 1090 cm^{-1} [12, 13]. Ο ασβεστίτης ταυτοποιείται, από τις ζώνες απορρόφησης στα 155 cm^{-1}, και 711 cm^{-1} [12]. Η κορυφή στα 155 cm^{-1} δηλώνει και την παρουσία του αραγωνίτη, η οποία επιβεβαιώνεται και μέσω της κορυφής στα 206 cm^{-1} [12]. Ο πορτλανδίτης ταυτοποιείται μέσω των κορυφών στα 350 cm^{-1} και 675 cm^{-1} [14].



Σχήμα 4.29. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 4) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 50 ppm SDS

Στο Σχήμα 4.30 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των κρυσταλλιτών του στερεού, το οποίο παρασκευάστηκε (Πίνακας 4.2). Τα σωματίδια, όπως φαίνεται ήταν σφαιρικού σχήματος με μέση διάμετρο 1,0 μm τα οποία προσδιορίζουν το βατερίτη. Η κρυσταλλική αυτή φάση του ανθρακικού ασβεστίου ταυτοποιήθηκε και με τις μεθόδους XRD, FTIR, micro-Raman.

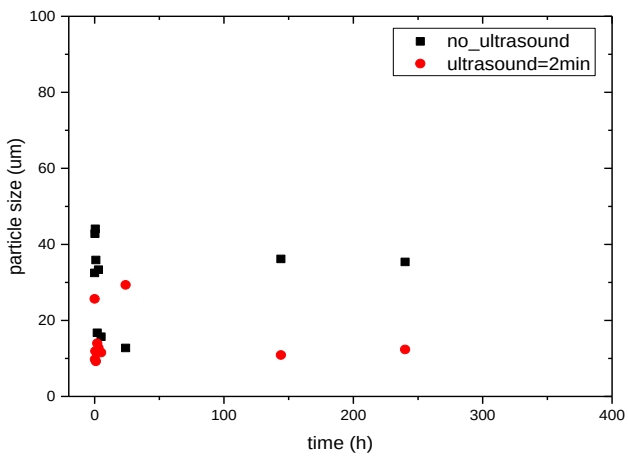


Σχήμα 4.30. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 4 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 50 ppm SDS, (α) bar=2 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=2 μm

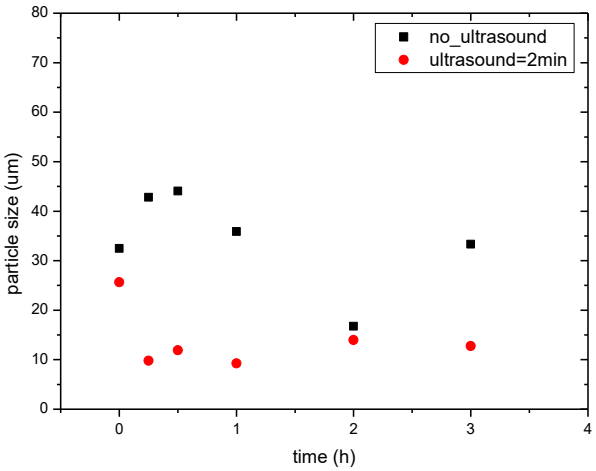
Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια (BET) του στερεού το οποίο καταβυθίσθηκε σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακας 4.2 και βρέθηκε ίση με 2.37 m^2/g .

Το επόμενο αιώρημα σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου παρασκευάσθηκε παρουσία του ανιοντικού τασιενεργού SDS σε συγκέντρωση 100ppm (Πείραμα 5) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). Έγιναν μετρήσεις της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων καθώς και του ζ-δυναμικού τόσο με επεξεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους, επί χρονικό διάστημα 2 min, όσο και χωρίς επεξεργασία.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.

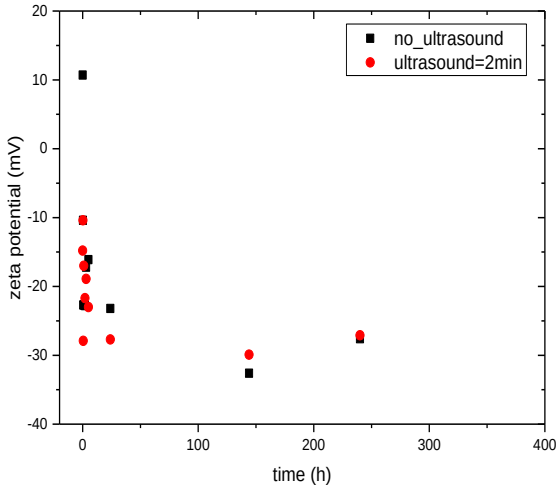


(α)

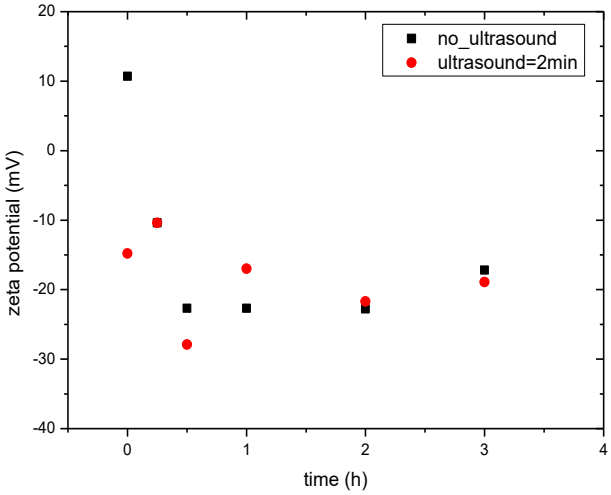


(β)

Σχήμα 4.31. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 100 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 5 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=240h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



(α)



(β)

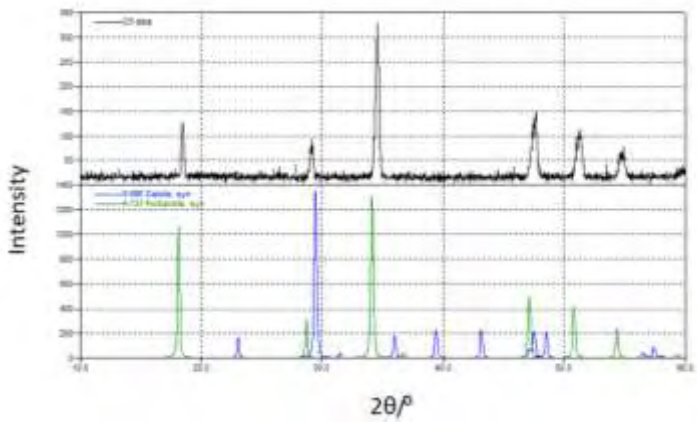
Σχήμα 4.32. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 100 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 5 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=240h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

Στο

Σχήμα *4.31* παρουσιάζεται η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου παρουσία 100 ppm SDS. Τα αιωρήματα έχουν μελετηθεί μετά από επεξεργασία με υπερήχους χρονικής διάρκειας 2 min καθώς και χωρίς την παραπάνω επεξεργασία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της κατανομής μεγεθών των σωματιδίων με αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού στο αιώρημα δεν παρουσίασε κάποια αξιοσημείωτη διαφορά με σύγκριση με την παρουσία χαμηλότερης συγκέντρωσης. Η επεξεργασία με υπερήχους οδήγησε σε μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (10 μm – 25 μm), προφανώς λόγω αποσυσσωμάτωσης των αρκικά παρασκευασμένων κρυσταλλιτών. Χωρίς τη χρήση υπερήχων, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων κυμάνθηκε μεταξύ 35 μm και 45 μm.

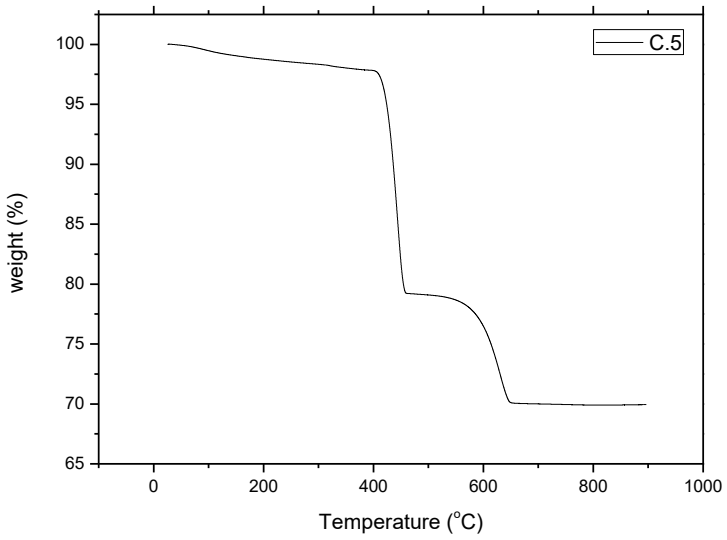
Τα αποτελέσματα ως προς τις τιμές του ζ-δυναμικού δεν παρουσιάζουν διαφοροποίηση με την αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού στο αιώρημα. Η επεξεργασία με χρήση υπερήχων φαίνεται πως δεν παρουσιάζει επίδραση στη σταθερότητα του αιωρήματος (Σχήμα 4.32).

Με την αύξηση του τασιενεργού SDS και με χρήση της μεθόδου XRD ταυτοποιούνται οι κρυσταλλικές του ασβεστίτη και του πορτλανδίτη (Σχήμα 4.33). Η δεύτερη φάση (πορτλανδίτης) σχηματίστηκε λόγω του υψηλού αρχικού pH των διαλυμάτων και η σταθεροποίηση προς την ενανθράκωση του ανθρακικού ασβεστίου οφείλεται, πιθανώς, στην παρουσία των άλλων ορυκτών φάσεων ή το υπόστρωμα.



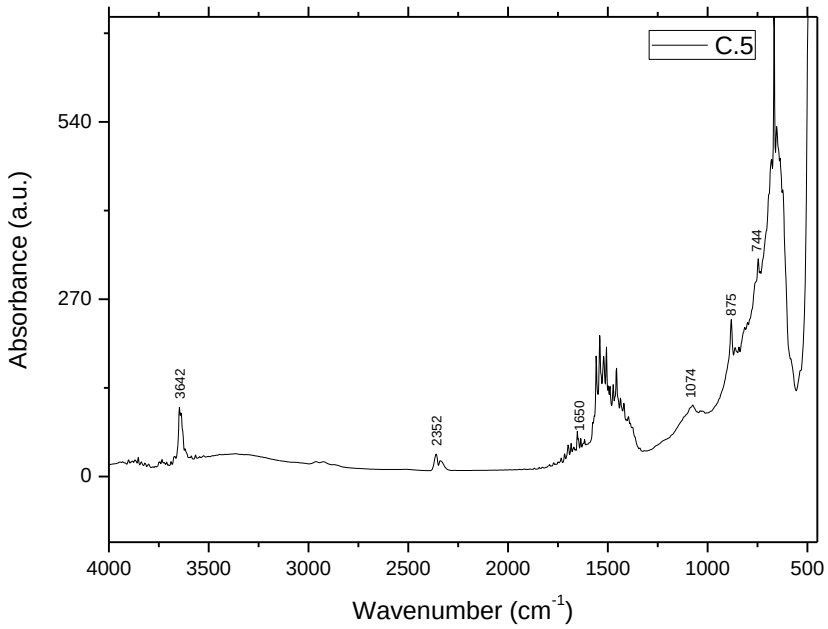
Σχήμα 4.33. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 5) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm SDS

Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) η πρώτη μείωση βάρους που παρατηρείται (85-110 °C), οφείλεται στην απομάκρυνση του φυσικά προσροφημένου νερού. Η επόμενη πτώση βάρους (400-450 °C), οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους του στερεού, η οποία συμβαίνει με την υδρόλυση του DMC κατά τη σύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου. Η τελευταία μείωση βάρους (650-700 °C) οφείλεται στη μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου με την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα.



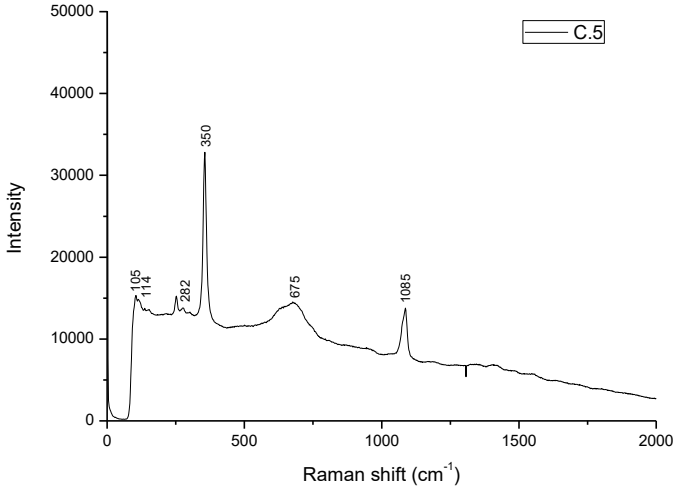
Σχήμα 4.34. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 5) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm SDS

Στο Σχήμα 4.35 παριστάνεται το φάσμα υπερύθρου (IR) του στερεού.
Η χαρακτηριστική ζώνη απορρόφησης στα 744 cm^{-1} δηλώνει την παρουσία του βατερίτη [5-7], ενώ η ζώνη στα 875 cm^{-1} ταυτοποιεί εκτός από το βατερίτη και τον ασβεστίτη [5, 6]. Το ACC ταυτοποιείται, από τις κορυφές απορρόφησης στα 1650 cm^{-1}, 1074 cm^{-1} και με τη μορφή προδρόμου των πολυμορφικών φάσεων ασβεστίτη και βατερίτη στα 1087 cm^{-1} [8, 9]. Τέλος, ο πορτλανδίτης ταυτοποιείται μέσω των κορυφών στα 3642 cm^{-1} και 2352 cm^{-1} [11].



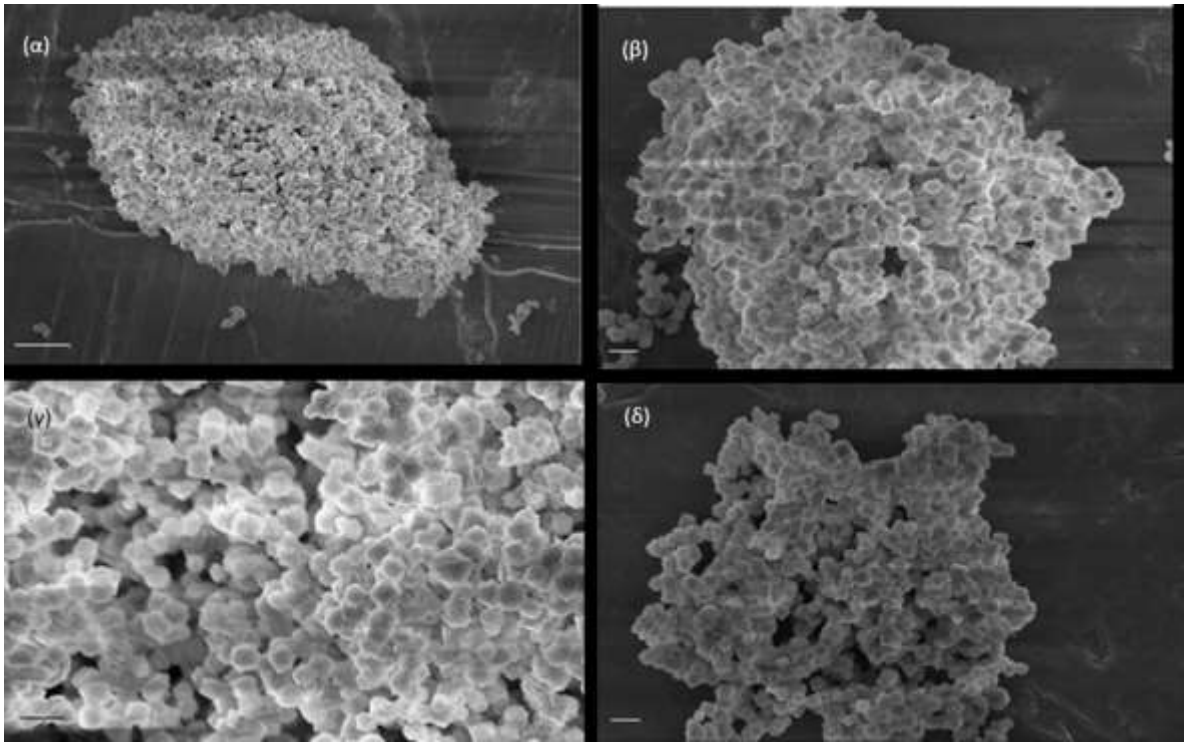
Σχήμα 4.35. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 5) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm SDS

Στο Σχήμα 4.36 παρουσιάζεται το φάσμα Raman (micro-Raman) για το στερεό το οποίο καταβυθίσθηκε παρουσία 100 ppm SDS (Το SDS περιλαμβάνεται μεταξύ των συστατικών του διαλύματος στο οποίο πραγματοποιήθηκε η καταβύθιση). Ο βατερίτης παρουσιάζεται με τις κορυφές στα 105 cm^{-1} και 114 cm^{-1} [12]. Ο ασβεστίτης ταυτοποιείται από τις κορυφές στα 282 cm^{-1} [12] ενώ το ACC από την κορυφή στα 1085 cm^{-1} [9, 14]. Τέλος, η παρουσία του πορτλανδίτη δηλώνεται μέσω των κορυφών στα 350 cm^{-1} και 675 cm^{-1} [14].



Σχήμα 4.36. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 5) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm SDS

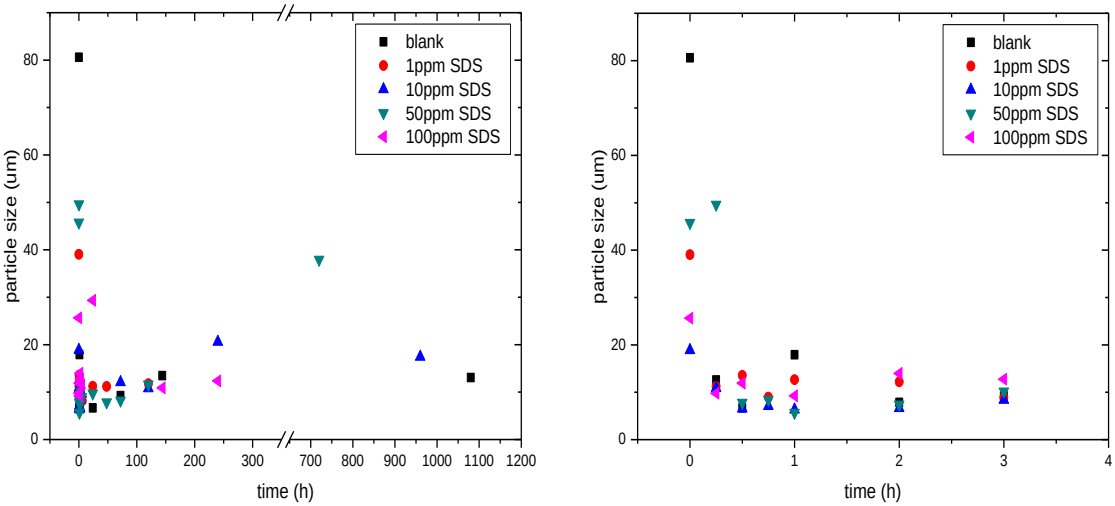
Η μορφολογία του στερεού που παρασκευάστηκε (παρουσία 100 ppm SDS) φαίνεται στις φωτογραφίες SEM του Σχήμα 4.37. Διακρίνεται το σφαιρικό σχήμα των σωματιδίων με μέση διάμετρο 1,0 μm τα οποία είναι χαρακτηριστικά του βατερίτη. Η παρουσία του βατερίτη ταυτοποιήθηκε και με χρήση των μεθόδων XRD, FTIR, micro-Raman.



Σχήμα 4.37. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 5 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm SDS, (α) bar=10 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=2 μm

Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και ίση με 2.33 m^2/g .

Στη συνέχεια (Σχήμα 4.38), παρουσιάζεται η μελέτη της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων για τα αιωρήματα απουσία του τασιενεργού καθώς και παρουσία αυτού σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματα αφορούν τα αιωρήματα που υπέστησαν επεξεργασία με υπερήχους για χρονικό διάστημα 2 min, καθώς σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκαν μικρότερου μεγέθους σωματίδια (εως και 50%). Για χρόνους μεγαλύτερους των 100 ωρών παρατηρείται συσσωμάτωση, η οποία είναι εντονότερη με αύξηση της συγκέντρωσης του ανιοντικού τασιενεργού στο αιώρημα. Το γεγονός ότι τα σωματίδια έχουν μεγαλύτερο μέγεθος σε σχέση με αυτό που παρατηρείται στις φωτογραφίες SEM, οφείλεται στο μέσο διασποράς που χρησιμοποιείται κατά τις μετρήσεις του μέσου μεγέθους (αιθανόλη), το οποίο φαίνεται να ευνοεί τη συσσωμάτωση σύμφωνα με την θεωρία DLVO (μικρότερη διηλεκτρική σταθερά).

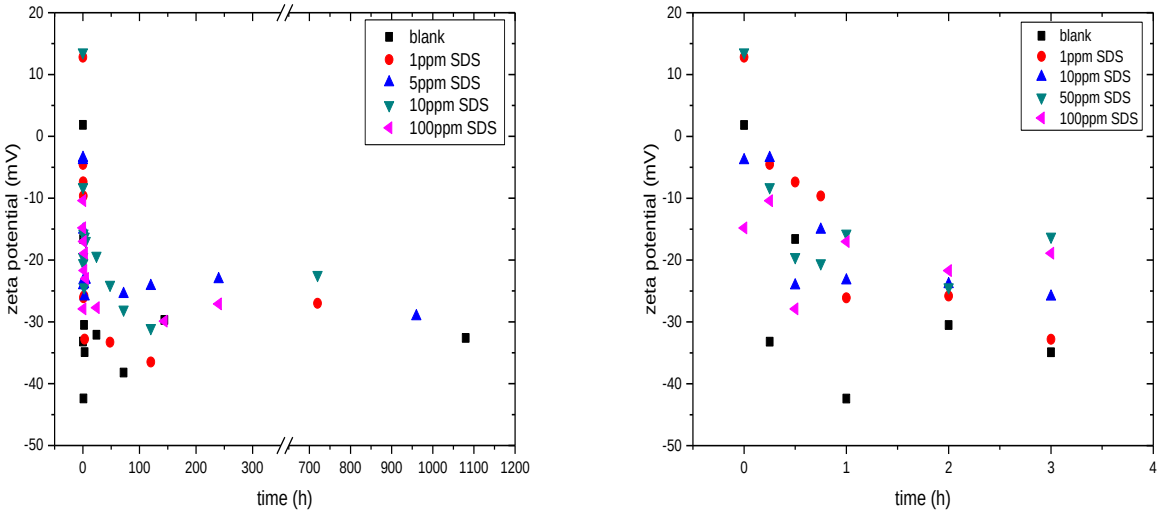


(α) (β)

Σχήμα 4.38. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία SDS. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2)

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η μελέτη του ζ-δυναμικού των σωματιδίων για τα αιωρήματα τόσο απουσία του τασιενεργού SDS όσο και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεών του. Τα αποτελέσματα αυτά, αναφέρονται τα αιωρήματα που επεξεργάστηκαν με υπερήχους για χρονικό διάστημα 2 min καθώς σε αυτή την περίπτωση τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν παρουσίασαν μεγαλύτερη σταθερότητα. Οι τιμές του ζ-δυναμικού κυμάνθηκαν μεταξύ +15

mV έως -35 mV (Σχήμα 4.39). Μεγαλύτερη σταθερότητα εμφανίζουν τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν απουσία του ανιοντικού τασιενεργού.



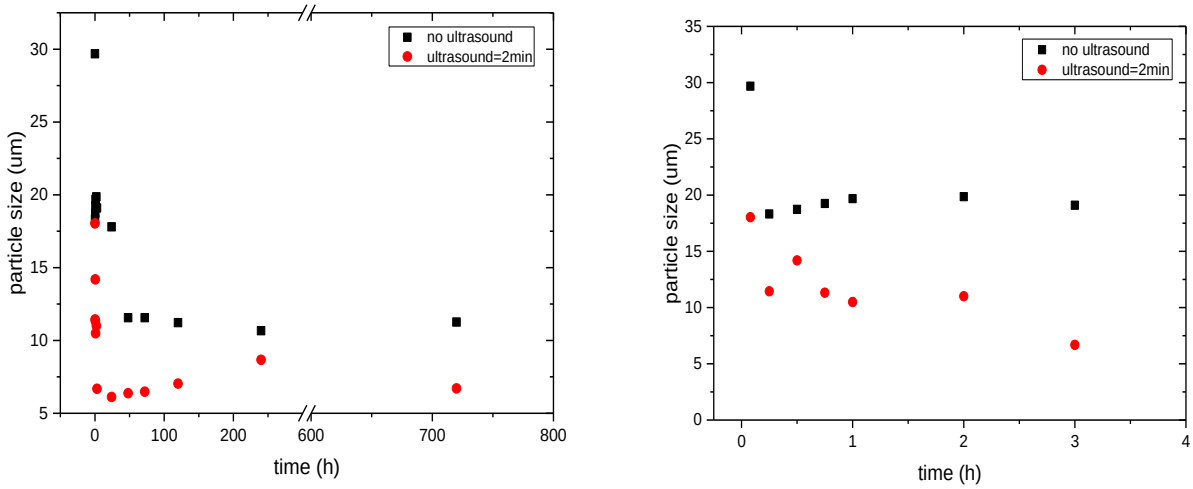
(α) (β)

Σχήμα 4.39. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία SDS. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2)

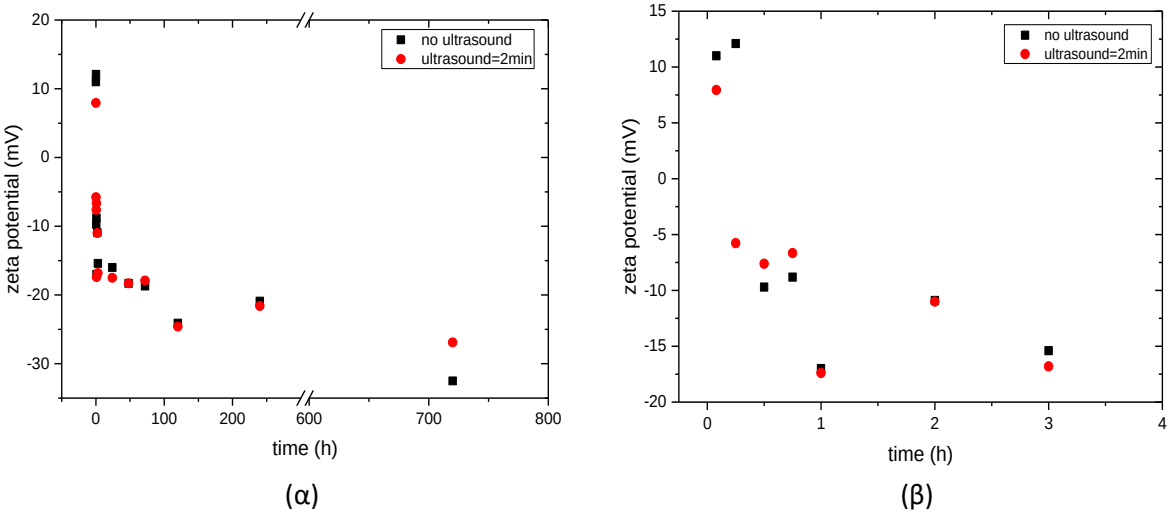
Όπως φαίνεται στον Πίνακας 4.2 (Ενότητα 4.1.2.1), στη συνέχεια μελετήθηκε η συμπεριφορά του αιωρήματος παρουσία ενός κατιοντικού τασιενεργού (CTAB) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Μελετήθηκε, αρχικά, η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό σε αιώρημα, το οποίο παρασκευάσθηκε σύμφωνα με τις συνθήκες του Πειράματος 6 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) δηλαδή με προσθήκη του τασιενεργού CTAB σε συγκέντρωση 1 ppm, συναρτήσει του χρόνου. Τα αιωρήματα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είτε δέχθηκαν επεξεργασία με υπερήχους για χρονικό διάστημα 2 min είτε δεν δέχθηκαν τέτοιου είδους επεξεργασία.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.



Σχήμα 4.40. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 1ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 6 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



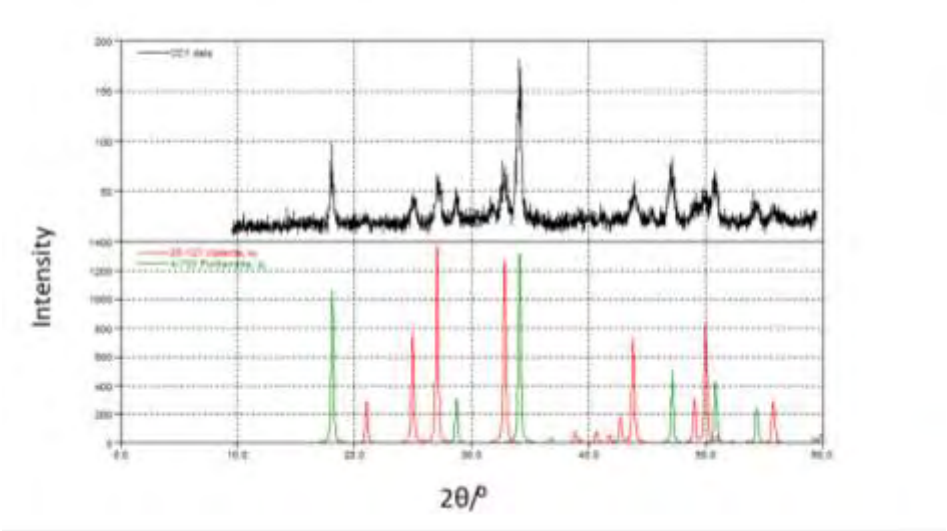
Σχήμα 4.41. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 1 ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 6 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

Στο Σχήμα 4.40 παρουσιάζεται η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου παρουσία 1 ppm CTAB. Τα αιωρήματα έχουν μελετηθεί μετά από επεξεργασία με υπερήχους χρονικής διάρκειας 2 min καθώς και χωρίς επεξεργασία. Το μέσο μέγεθος σωματιδίων κυμαίνεται 15 μm – 30 μm χωρίς τη χρήση υπερήχων, ενώ μετά την επεξεργασία με υπερήχους παρασκευάζονται μικρότερα σωματίδια (5 μm έως 15 μm). Η χρήση υπερήχων οδηγεί σε αποσσυσωμάτωση των σωματιδίων του αιωρήματος, καθώς το μέσο μέγεθος μειώνεται σε αξιοσημείωτο βαθμό. Με εξαίρεση των αρχικών χρόνων, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων φαίνεται να παραμένει σταθερό.

Η τιμή του ζ-δυναμικού κυμαίνεται από +10 έως -30 mV περίπου είτε προηγήθηκε επεξεργασία με υπερήχους είτε όχι. Επομένως, Η επεξεργασία με χρήση υπερήχων φαίνεται πως δεν παρουσιάζει επίδραση στη σταθερότητα του αιωρήματος (

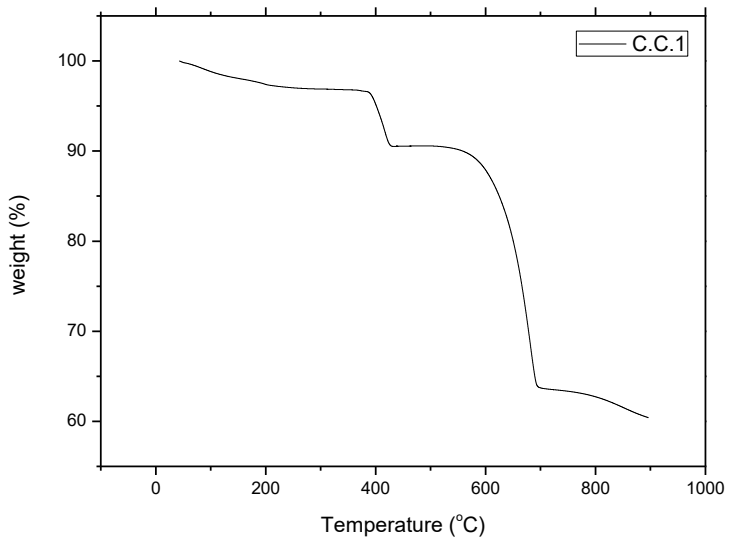
Σχήμα ***4.41***).

Παρουσία του κατιοντικού τασιενεργού στο αιώρημα ταυτοποιήθηκαν οι κρυσταλλικές φάσεις του βατερίτη και του πορτλανδίτη με χρήση της μεθόδου XRD (Σχήμα 4.42), όπως συμβαίνει και απουσία του τασιενεργού. Η παρουσία του πορτλανδίτη οφείλεται στην υψηλή αρχική τιμή pH των διαλυμάτων ενώ η παρουσία των άλλων ορυκτών φάσεων ή το υπόστρωμα ίσως οδήγησαν στη σταθεροποίηση προς την ενανθράκωση του ανθρακικού ασβεστίου.



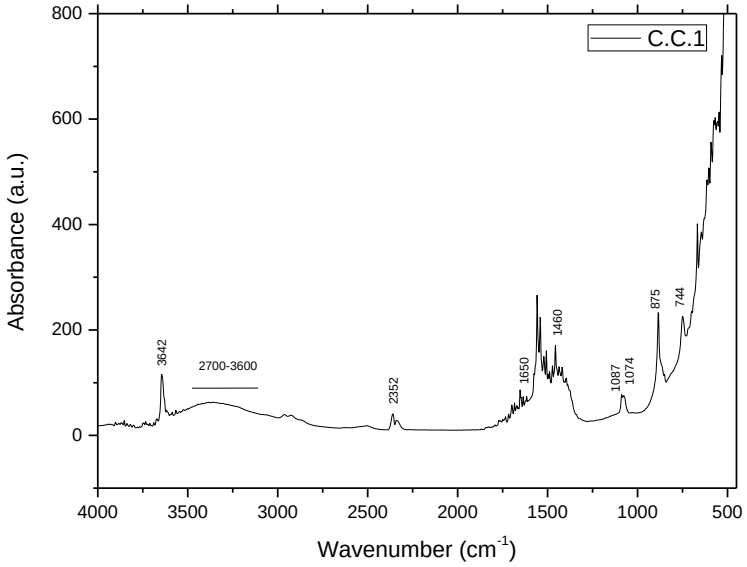
Σχήμα 4.42. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 6) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm CTAB

Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) παρατηρείται αρχικά μείωση βάρους στους 85-110 °C, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση του φυσικά προσροφημένου νερού. Η δεύτερη μείωση (400-450 °C) οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους του στερεού η οποία συμβαίνει με την υδρόλυση του DMC κατά τη σύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου. Η τρίτη μείωση βάρους που φαίνεται στους 650-700 °C οφείλεται στη μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου με την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα.



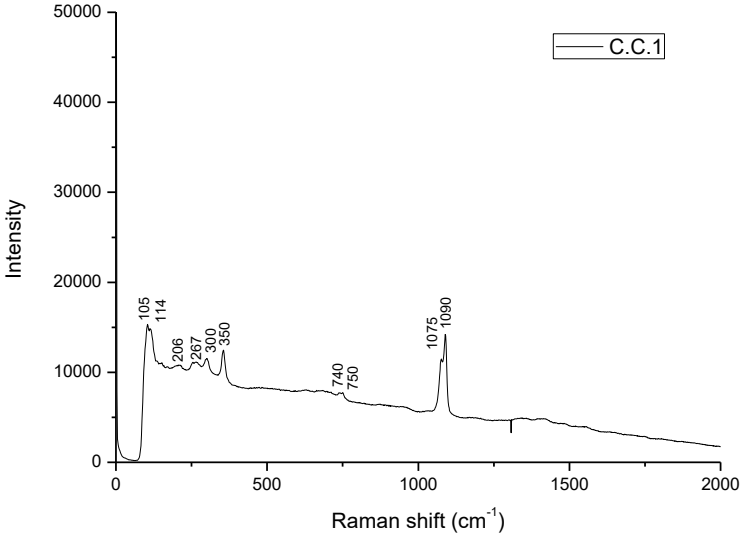
Σχήμα 4.43. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 6) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm CTAB

Στο Σχήμα 4.44 παριστάνεται το φάσμα υπερύθρου (IR) του στερεού που συντέθηκε παρουσία 1 ppm CTAB. Η χαρακτηριστική κορυφή στα 744 cm^{-1} δηλώνει την παρουσία του βατερίτη [5-7]. Η ζώνη απορρόφησης στα 875 cm^{-1} ταυτοποιεί εκτός από το βατερίτη και τον ασβεστίτη. Η παρουσία του ACC η οποία επιβεβαιώνεται από 2700-3600 cm^{-1} καθώς και τις ζώνες απορρόφησης στα 1650 cm^{-1}, 1460 cm^{-1} και 1074 cm^{-1} ενώ με τη μορφή προδρόμου των πολυμορφικών φάσεων ασβεστίτη και βατερίτη επιβεβαιώνεται από τη χαρακτηριστική κορυφή στα 1087 cm^{-1} [8, 9]. Τέλος, ο πορτλανδίτης ταυτοποιείται μέσω των κορυφών στα 3642 cm^{-1} και 2352 cm^{-1} [11].



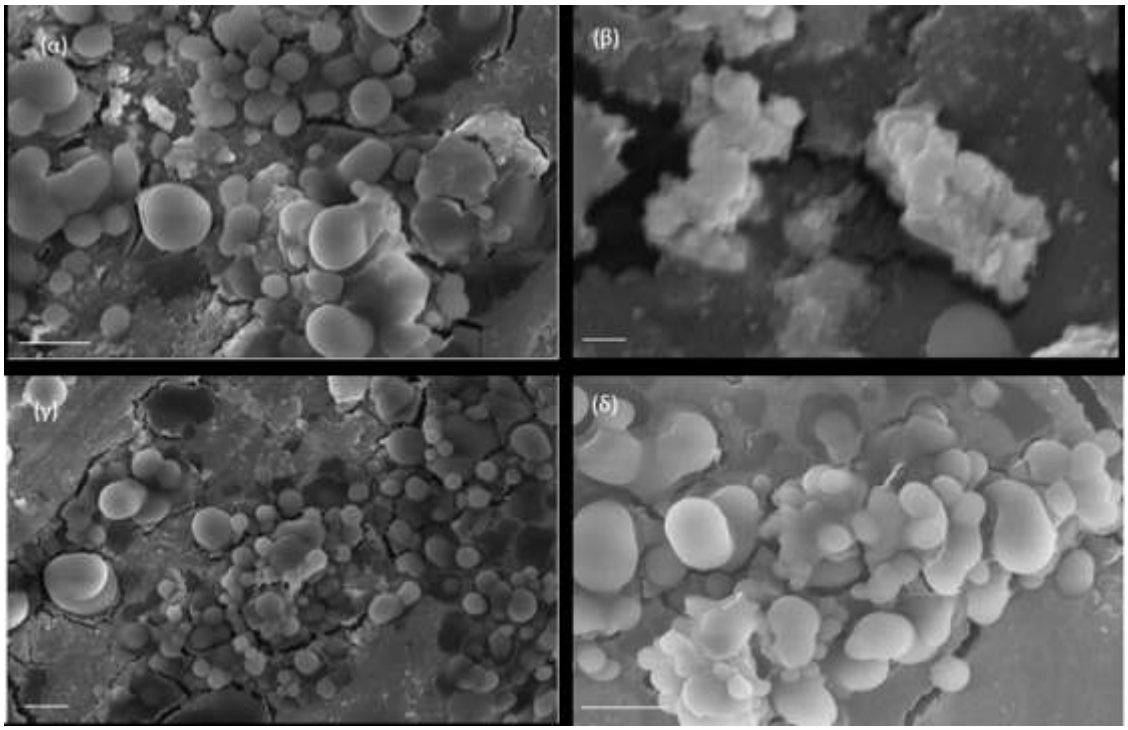
Σχήμα 4.44. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 6) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm CTAB

Στο Σχήμα 4.45 παρουσιάζεται το φάσμα Raman (micro-Raman) για το στερεό που συντέθηκε παρουσία 1 ppm CTAB. Ο βατερίτης παρουσιάζεται με τις κορυφές στα 105 cm^{-1}, 114 cm^{-1}, 267 cm^{-1}, 300 cm^{-1} και αυτές των διπλών δονήσεων στα 740 cm^{-1} - 750 cm^{-1} και 1075 cm^{-1} - 1090 cm^{-1} [12, 13]. Η κορυφή στα 206 cm^{-1} δηλώνει την παρουσία του αραγωνίτη [12] ενώ ο πορτλανδίτης ταυτοποιείται μέσω της κορυφής στα 350 cm^{-1} [14].



Σχήμα 4.45. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 6) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm CTAB

Στο Σχήμα 4.46 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του στερεού που παρασκευάστηκε (παρουσία 1 ppm CTAB). Διακρίνεται το σφαιρικό σχήμα των σωματιδίων με μέση διάμετρο 1,0 μm 1,5 μm τα οποία προσδιορίζουν το βατερίτη. Τα αρκετά μικρά σωματίδια του βατερίτη φαίνεται να προήλθαν από μετασχηματισμό σωματιδίων αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου. Η παρουσία του βατερίτη ταυτοποιήθηκε και με χρήση των μεθόδων XRD, FTIR, micro-Raman. Εκτός της φάσης του βατερίτη, εμφανή είναι και νανοσωματίδια αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου τα οποία εμφανίζουν την τάση να μετασχηματισθούν σε βατερίτη.

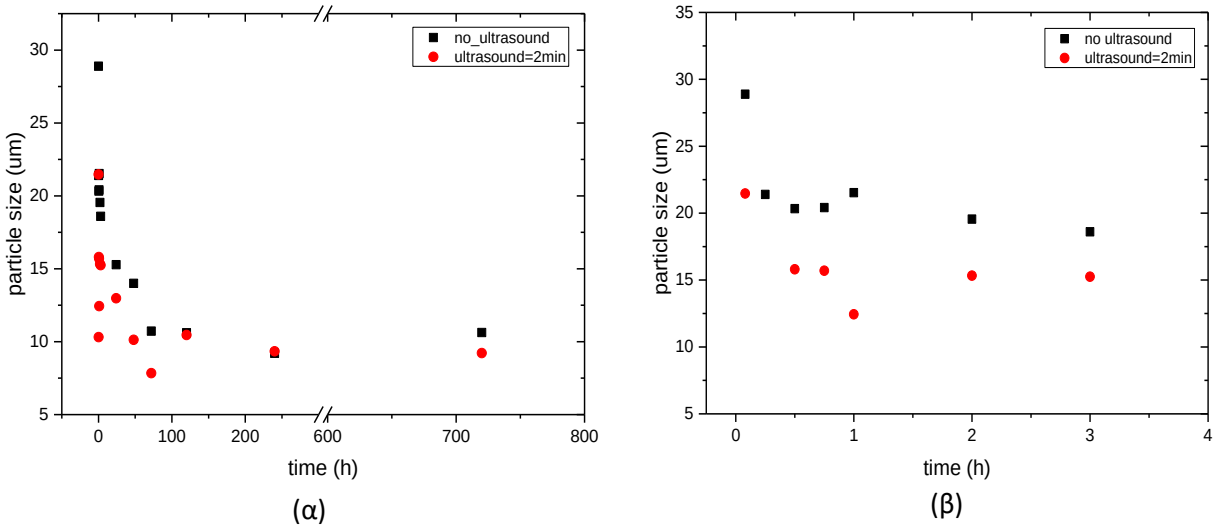


Σχήμα 4.46. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 6 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 1 ppm CTAB, (α) bar=2 μm, (β) bar=200 nm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=2 μm

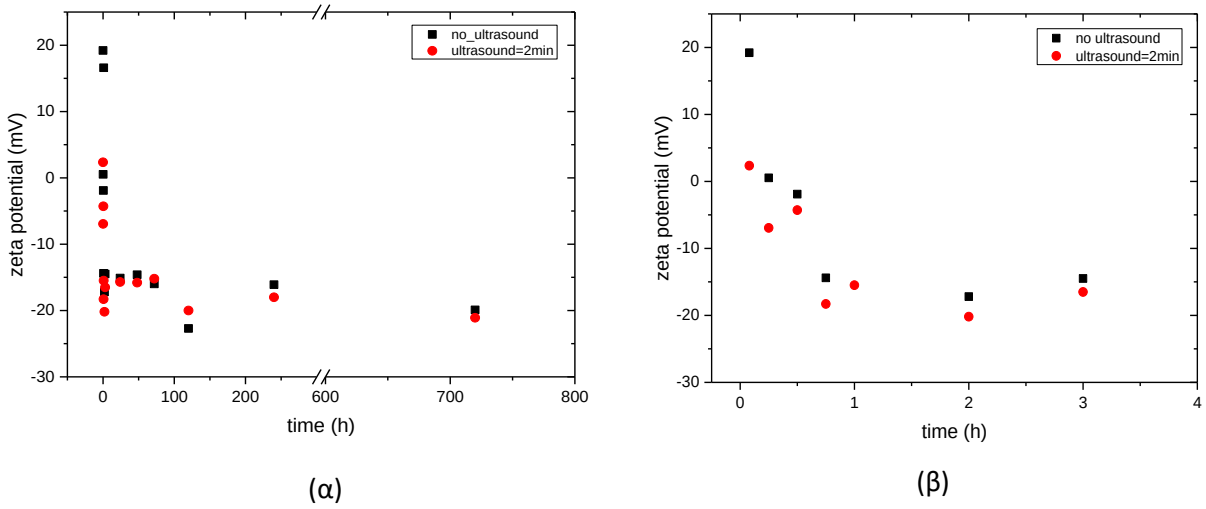
Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και βρέθηκε ίση με 8.67 m^2/g .

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό σε αιώρημα, το οποίο παρασκευάσθηκε σύμφωνα με τις συνθήκες του Πειράματος 7 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) δηλαδή παρουσία του τασιενεργού CTAB σε συγκέντρωση 10 ppm, συναρτήσει του χρόνου. Τα αιωρήματα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είτε δέχθηκαν επεξεργασία με υπερήχους για χρονικό διάστημα 2 min είτε δεν δέχθηκαν επεξεργασία με ηπερήχους.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.



Σχήμα 4.47. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 7 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



Σχήμα 4.48. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 7 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

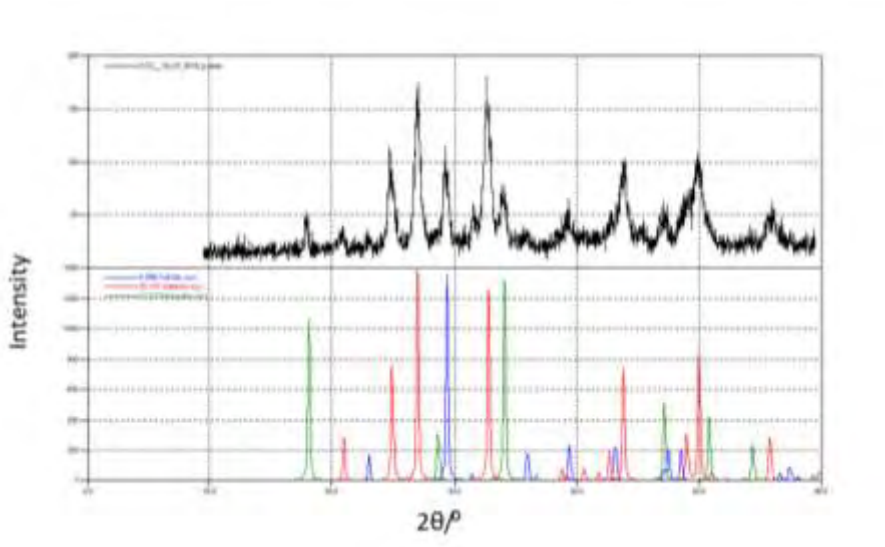
Στο Σχήμα 4.47 παρουσιάζεται η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου παρουσία 10 ppm CTAB σε αιωρήματα μετά από επεξεργασία με υπερήχους χρονικής διάρκειας 2 min καθώς και χωρίς επεξεργασία. Το μέσο μέγεθος σωματιδίων κυμαίνεται 10 μm – 30 μm χωρίς τη χρήση υπερήχων, ενώ μετά την επεξεργασία με υπερήχους

παρασκευάζονται μικρότερα σωματίδια (8 μm - 22 μm περίπου). Εκτός από τους αρχικούς χρόνους, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων παραμένει σταθερό.

Η τιμή του ζ-δυναμικού κυμαίνεται από +20 έως -25 mV περίπου, χωρίς να έχει προηγηθεί επεξεργασία με υπερήχους, ενώ η χρήση υπερήχων, φαίνεται πως παρουσιάζει μικρή επίδραση στη σταθερότητα του αιωρήματος (

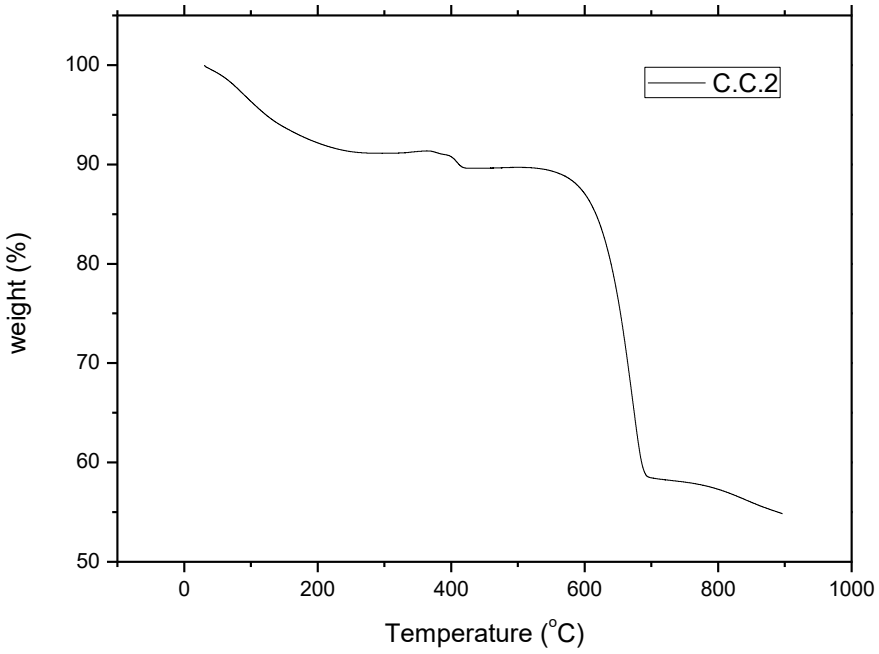
Σχήμα ***4.48***).

Με αύξηση της συγκέντρωσης του CTAB στο αιώρημα ταυτοποιούνται (με χρήση της μεθόδου XRD) εκτός από τις κρυσταλλικές φάσεις του βατερίτη και του πορτλανδίτη και αυτή του ασβεστίτη, πιθανώς από το μετασχηματισμό του θερμοδυναμικά πιο ασταθή, βατερίτη (Σχήμα 4.49).



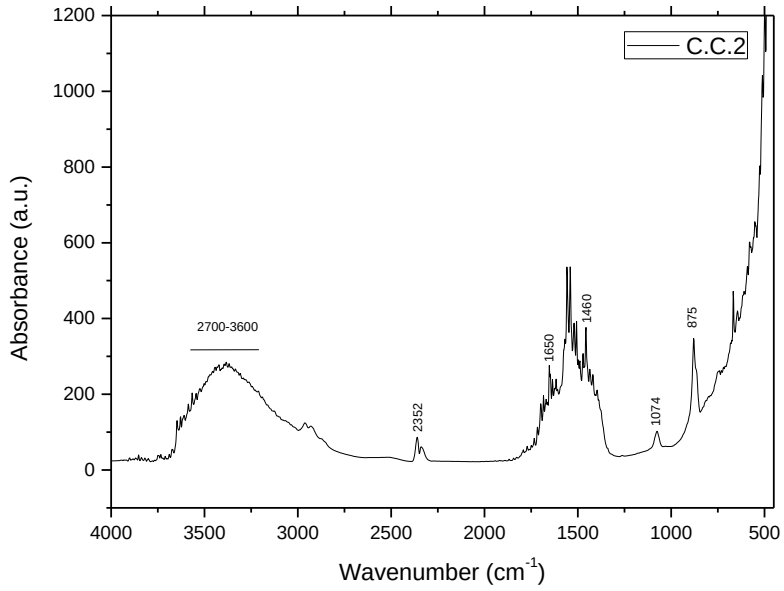
Σχήμα 4.49. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 7) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm CTAB

Στο παρακάτω σχήμα (διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)) η πρώτη μείωση βάρους που παρατηρείται στους 85-110 °C, οφείλεται στην απομάκρυνση του φυσικά προσροφημένου νερού. Ακολουθεί η δεύτερη πτώση (400-450 °C) λόγω της καύσης του οργανικού μέρους του στερεού η οποία οφείλεται στην υδρόλυση του DMC κατά τη σύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου. Η τρίτη μείωση βάρους (650-700 °C) οφείλεται στη μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου με την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα (Σχήμα 4.50).



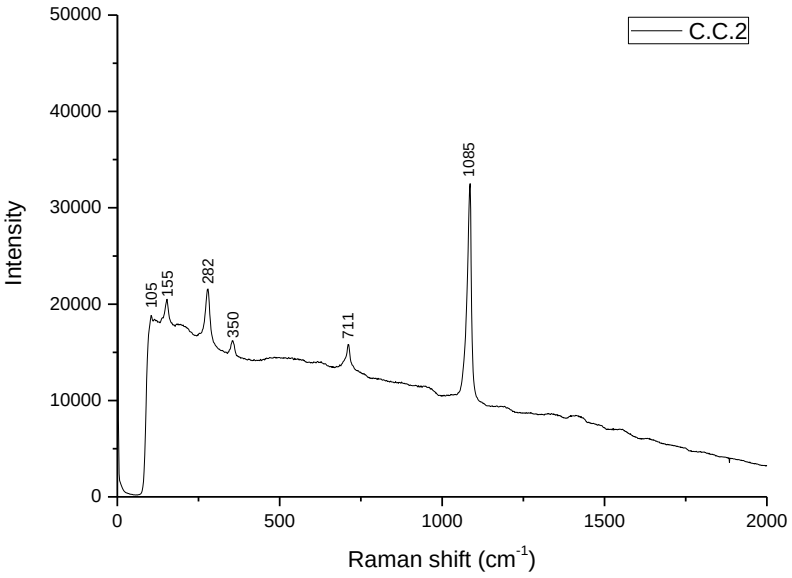
Σχήμα 4.50. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 7) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm CTAB

Στο Σχήμα 4.51 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου (IR) του στερεού που συντέθηκε από αιώρημα με υψηλότερη συγκέντρωση του κατιοντικού τασιενεργού (10 ppm CTAB). Η ζώνη απορρόφησης στα 875 cm^{-1} ταυτοποιεί το βατερίτη και τον ασβεστίτη [5, 6]. Ο ασβεστίτης ταυτοποιείται και μέσω της χαρακτηριστικής κορυφής στα 713 cm^{-1} [7, 15]. Η παρουσία του ACC επιβεβαιώνεται από τη γέφυρα μεταξύ 2700-3600 cm^{-1} καθώς και από τις ζώνες απορρόφησης στα 1650 cm^{-1} και 1460 cm^{-1} καθώς και από τη χαρακτηριστική κορυφή στα 1074 cm^{-1} [8, 9].



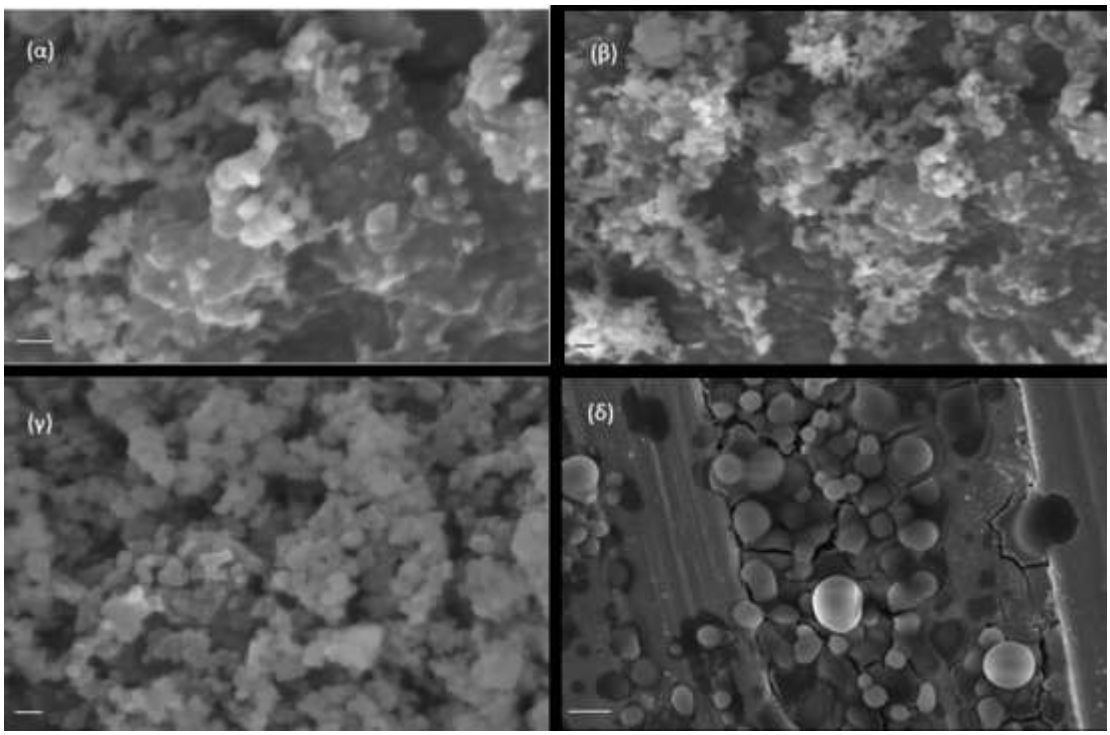
Σχήμα 4.51. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 7) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm CTAB

Στο φάσμα Raman (micro-Raman) (Σχήμα 4.52) για το στερεό που συντέθηκε παρουσία 10 ppm CTAB ταυτοποιείται ο βατερίτης με την χαρακτηριστική κορυφή στα 105 cm^{-1} [12]. Η παρουσία του ασβεστίτη επιβεβαιώνεται μέσα από τις χαρακτηριστικές κορυφές στα 155 cm^{-1}, 282 cm^{-1} και 711 cm^{-1} [12] ενώ η παρουσία του ACC δηλώνεται από την κορυφή στα 1085 cm^{-1} [9, 14]. Τέλος, ο πορτλανδίτης ταυτοποιείται μέσω της κορυφής στα 350 cm^{-1} [14].



Σχήμα 4.52. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 7) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm CTAB

Στις φωτογραφίες SEM του στερεού που παρασκευάστηκε παρουσία 10 ppm CTAB είναι εμφανή τα σωματίδια σφαιρικού σχήματος του βατερίτη μέσης διαμέτρου 1,0 μm - 1,5 μm (Σχήμα 4.53). Τα μικρότερα σφαιρικά σωματίδια μεγέθους 100 nm – 200 nm παρουσιάζουν το άμορφο ανθρακικό ασβέστιο. Τα αποτελέσματα αυτά, είναι συμβατά με αυτά που προκύπτουν από τις μεθόδους XRD, FTIR, micro-Raman.

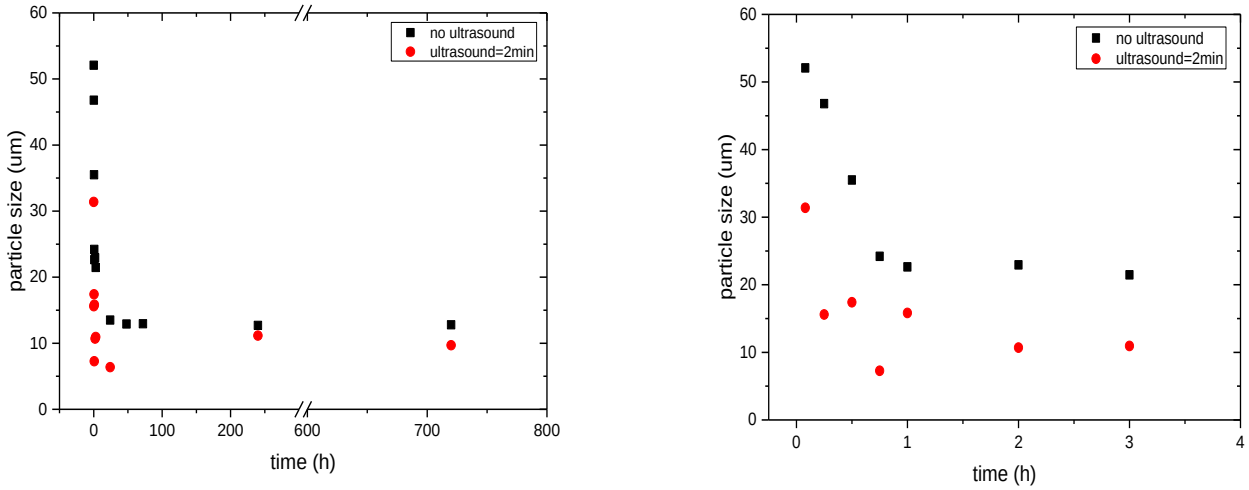


Σχήμα 4.53. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 7 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 10 ppm CTAB, (α) bar=200 nm, (β) bar=200 nm, (γ) bar=200 nm, (δ) bar=2 μm

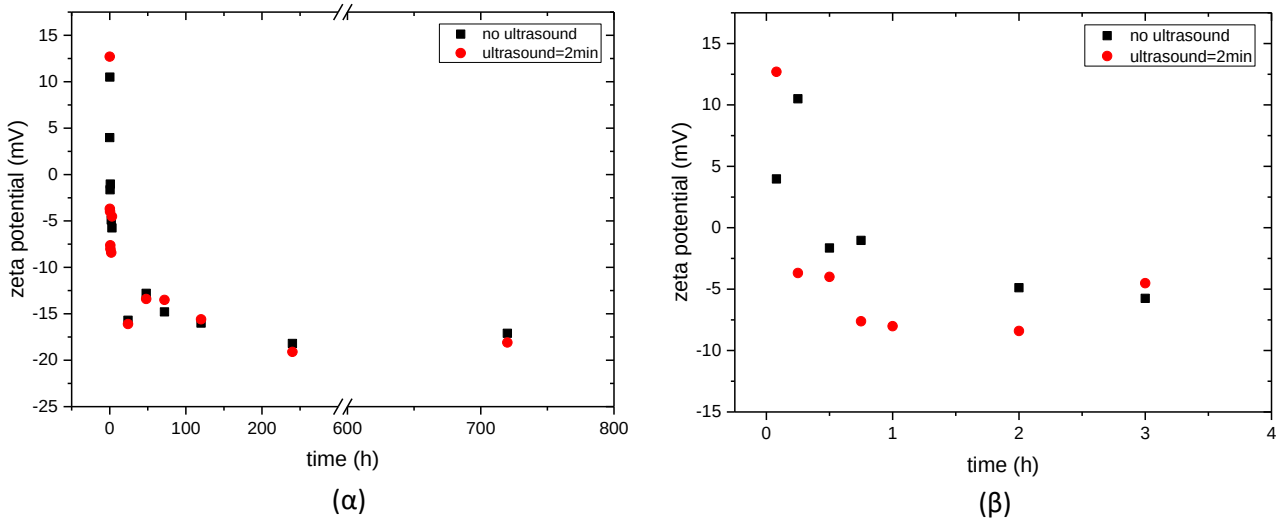
Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και ίση με 30.89 m^2/g .

Τέλος, αυξήθηκε η συγκέντρωση του τασιενεργού στο αιώρημα (100 ppm) και μελετήθηκε η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό συναρτήσει του χρόνου. Οι συνθήκες περιγράφονται στο Πείραμα 8 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν είτε δέχθηκαν επεξεργασία με υπερήχους (για 2 min) είτε δεν δέχθηκαν τέτοιου είδους επεξεργασία.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα παραπάνω αιωρήματα που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.



Σχήμα 4.54. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 100 ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 8 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



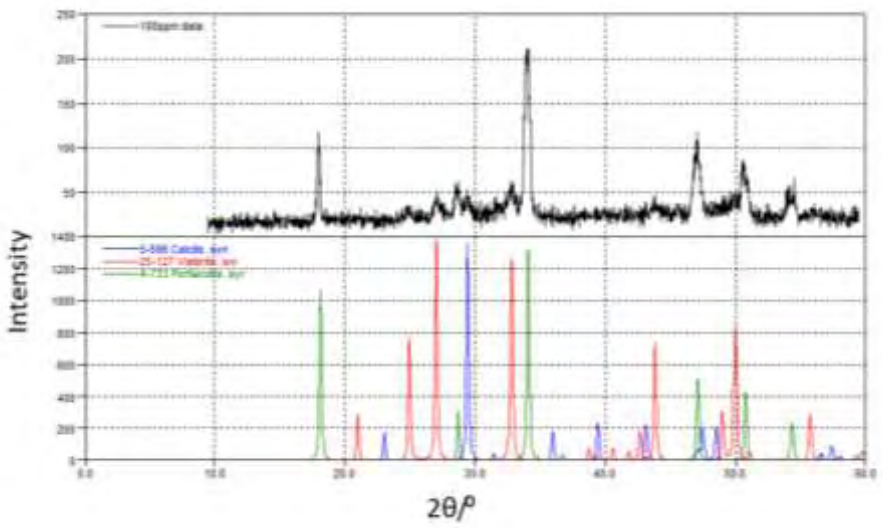
Σχήμα 4.55. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 100 ppm CTAB. Συνθήκες Πειράματος 8 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

Στο Σχήμα 4.54 παρουσιάζεται η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου όταν η συγκέντρωση του τασιενεργού στα αιωρήματα αυξηθεί (100 ppm CTAB), μετά από επεξεργασία με υπερήχους χρονικής διάρκειας 2 min καθώς και χωρίς επεξεργασία.

Χωρίς την επεξεργασία με υπερήχους παρασκευάζονται σωματίδια μεγέθους 15 μm - 50 μm περίπου. Παρατηρείται ότι με χρήση υπερήχων παρασκευάζονται μικρότερα σωματίδια (10 μm – 30 μm). Εκτός από το αρχικό χρονικό διάστημα, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων παραμένει σταθερό.

Η κατεργασία του αιωρήματος με χρήση υπερήχων φαίνεται πως παρουσιάζει μικρή επίδραση στη σταθερότητα του αιωρήματος. Χωρίς την παραπάνω κατεργασία η τιμή του ζ-δυναμικού κυμαίνεται από +10 έως -5 mV περίπου, ενώ μετά την κατεργασία με υπερήχους το ζ-δυναμικό πλησιάζει τα -10 mV (Σχήμα 4.55).

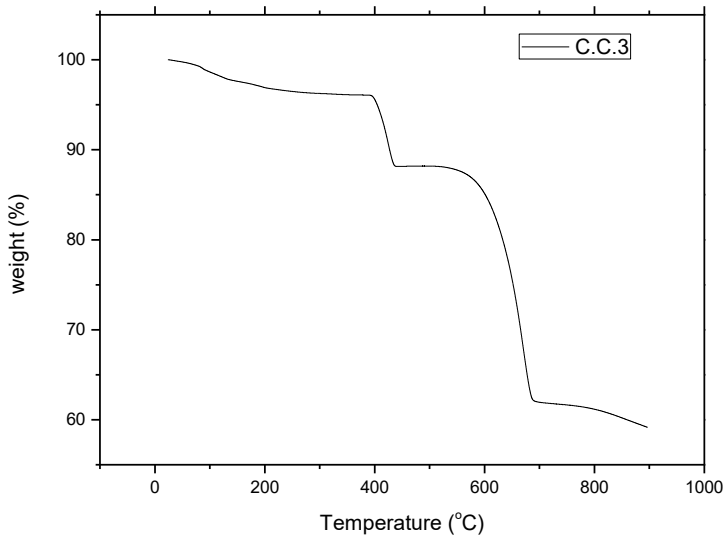
Η αύξηση της συγκέντρωσης του CTAB στο αιώρημα δεν οδηγεί σε διαφοροποίηση ως προς τις κρυσταλλικές φάσεις του στερεού που ταυτοποιούνται (με χρήση της μεθόδου XRD) σε χαμηλότερη συγκέντρωση (10 ppm). Οι φάσεις, λοιπόν, που ταυτόποιούνται και σε αυτή την περίπτωση είναι αυτές φάσεις του βατερίτη του πορτλανδίτη καθώς και του ασβεστίτη, γεγονός που οφείλεται, πιθανώς, στο μετασχηματισμό του θερμοδυναμικά πιο ασταθή, βατερίτη (Σχήμα 4.56).



Σχήμα 4.56. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 8) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm CTAB

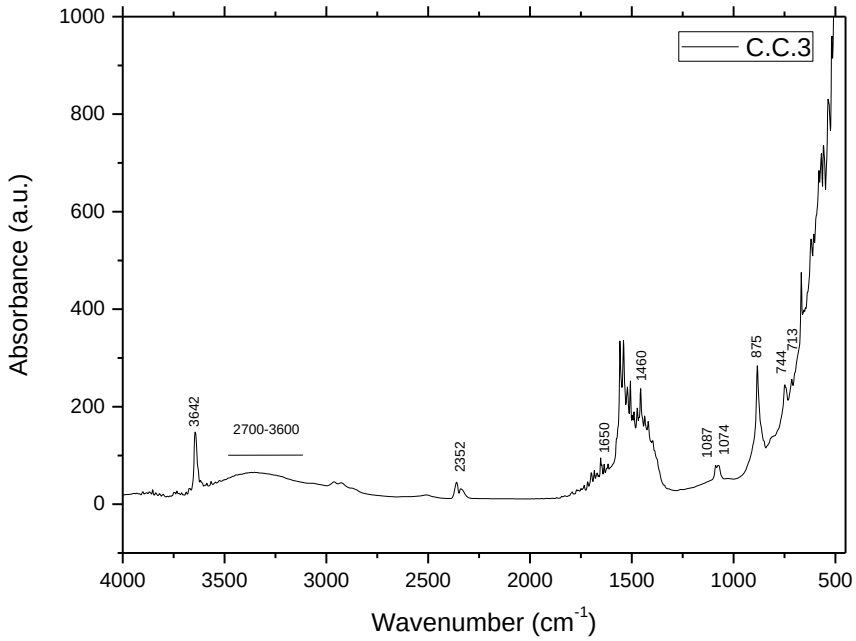
Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) η πρώτη μείωση βάρους) η πρώτη μείωση βάρους που παρατηρείται (85-110 °C), οφείλεται στην απομάκρυνση του φυσικά προσροφημένου νερού. Στους 400-450 °C, η μείωση οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους του στερεού (λόγω της υδρόλυσης του DMC κατά τη σύνθεση του ανθρακικού

ασβεστίου). Τέλος, στους 650-700 °C οφείλεται στη μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου με την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα (Σχήμα 4.57).



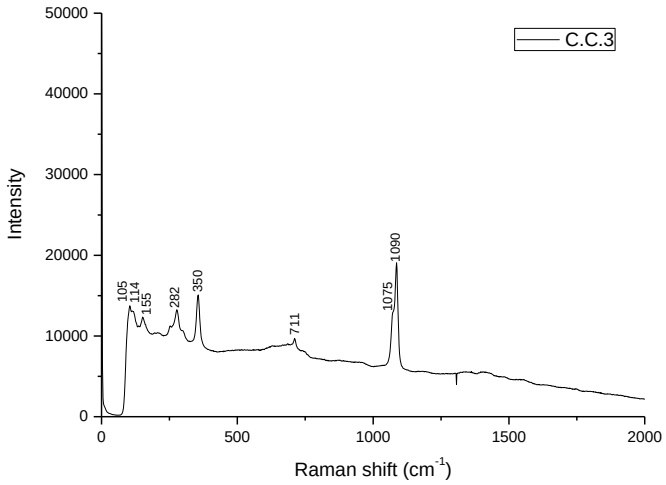
Σχήμα 4.57. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 8) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm CTAB

Στο Σχήμα 4.58 παρουσιάζεται το φάσμα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) του στερεού που συντέθηκε από αιώρημα με την υψηλότερη συγκέντρωση του τασιενεργού CTAB (100 ppm). Οι κρυσταλλικές φάσεις του στερεού που ταυτοποιήθηκαν με XRD (βατερίτης, πορτλανδίτης και ασβεστίτης), επιβεβαιώθηκαν και με την παρούσα μέθοδο. Η χαρακτηριστική κορυφή στα 744 cm^{-1} επιβεβαιώνει την παρουσία του βατερίτη [5-7] ενώ η κορυφή στα 875 cm^{-1} ταυτοποιεί εκτός από το βατερίτη και τον ασβεστίτη [5, 6]. Η παρουσία του ασβεστίτη ταυτοποιείται και μέσω της χαρακτηριστικής κορυφής στα 713 cm^{-1} [7, 15]. Η χαρακτηριστική κορυφή στα 1087 cm^{-1} ταυτοποιεί το σχηματισμό του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου στο στερεό με τη μορφή προδρόμου των πολυμορφικών φάσεων ασβεστίτη και βατερίτη [8, 9]. Η παρουσία του ACC επιβεβαιώνεται, επίσης, από τη γέφυρα μεταξύ 2700-3600 cm^{-1} καθώς και από τις κορυφές απορρόφησης στα 1650 cm^{-1} και 1460 cm^{-1} καθώς και από την κορυφή στα 1074 cm^{-1} [8, 9]. Τέλος, ο πορτλανδίτης ταυτοποιείται μέσω των κορυφών στα 3642 cm^{-1} και 2352 cm^{-1} [11].



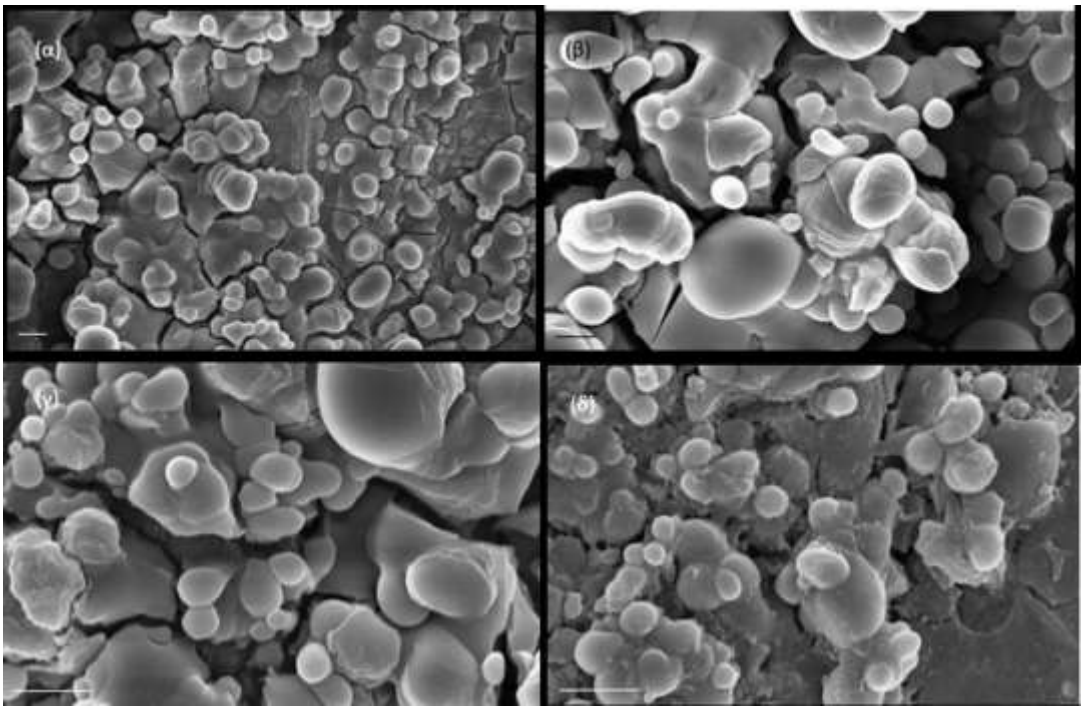
Σχήμα 4.58. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 8) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm CTAB

Στο παρακάτω φάσμα (micro-Raman) (Σχήμα 4.59) για το στερεό που συντέθηκε παρουσία 100 ppm CTAB ταυτοποιούνται οι κρυσταλλικές φάσεις του στερεού που έδειξε και η προηγούμενη μέθοδος ταυτοποίησης (IR). Ταυτοποιείται, λοιπόν, ο βατερίτης με τις χαρακτηριστικές κορυφές στα 105 cm^{-1}, 114 cm^{-1} και τη διπλή κορυφή στα 1075-1090 cm^{-1} [12, 13]. Η παρουσία του ασβεστίτη επιβεβαιώνεται μέσα από τις χαρακτηριστικές κορυφές στα 155 cm^{-1}, 282 cm^{-1} και 711 cm^{-1} [12]. Ο πορτλανδίτης ταυτοποιείται μέσω της κορυφής στα 350 cm^{-1} [14].



Σχήμα 4.59. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Πείραμα 8) (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm CTAB

Στις φωτογραφίες SEM που ακολουθούν (Σχήμα 4.60) φαίνονται τα σωματίδια βατερίτη τα οποία ταυτοποιήθηκαν και με τις μεθόδους XRD, FTIR, micro-Raman. Το μέγεθος των σωματιδίων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η φάση αυτή σχηματίστηκε με μετατροπή του αρχικά σχηματισμένου ACC. Το στερεό αποτελείται από σωματίδια ACC (μεγέθους μικρότερου του 1 μm) συσσωματωμένα σε βατερίτη.



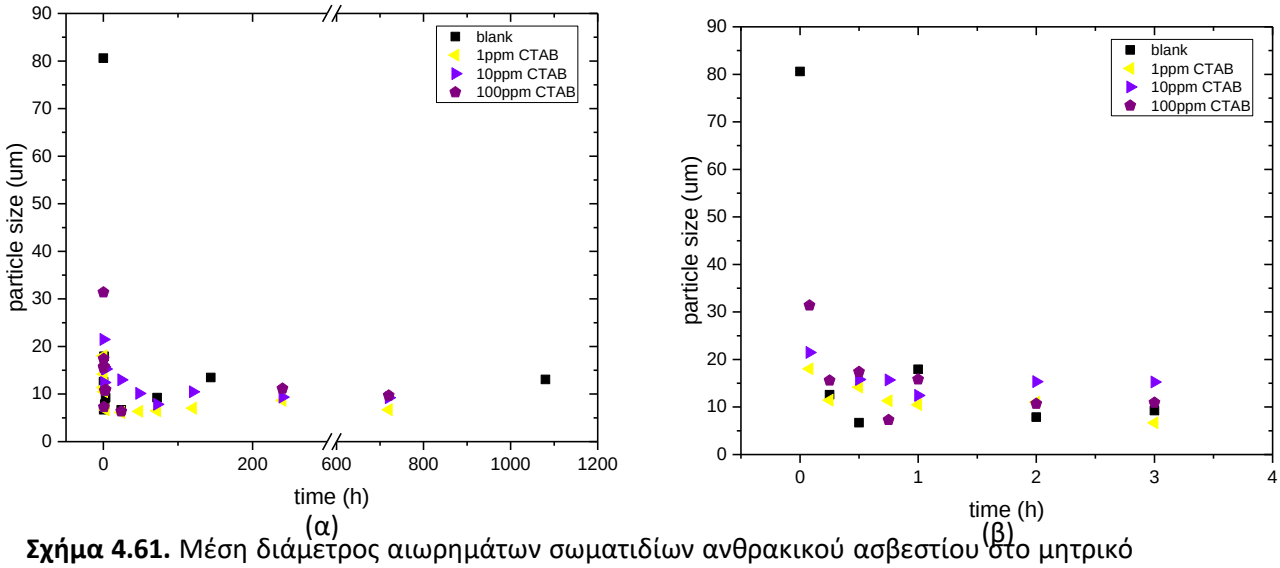
Σχήμα 4.60. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 6 (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία 100 ppm CTAB, (α) bar=2 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=2 μm

Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και ίση με 10,97 m^2/g .

Στο παρακάτω σχήμα (

Σχήμα ***4.61***) παρουσιάζεται η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων για τα αιωρήματα τόσο απουσία του τασιενεργού CTAB όσο και παρουσία αυτού σε διάφορες συγκεντρώσεις. Στα αιωρήματα που επεξεργάστηκαν με υπερήχους για χρονικό διάστημα 2 min παρατηρήθηκαν μικρότερου μεγέθους σωματίδια. Επίσης, με χρήση υπερήχων, το μέγεθος των σωματιδίων σταθεροποιήθηκε με το πέρασμα των 2 ωρών ενώ απουσία αυτών μετά από 10 ώρες (Σχήμα 4.40, Σχήμα 4.47, Σχήμα 4.54). Η προσθήκη του κατιοντικού τασιενεργού (CTAB) σε διάφορες

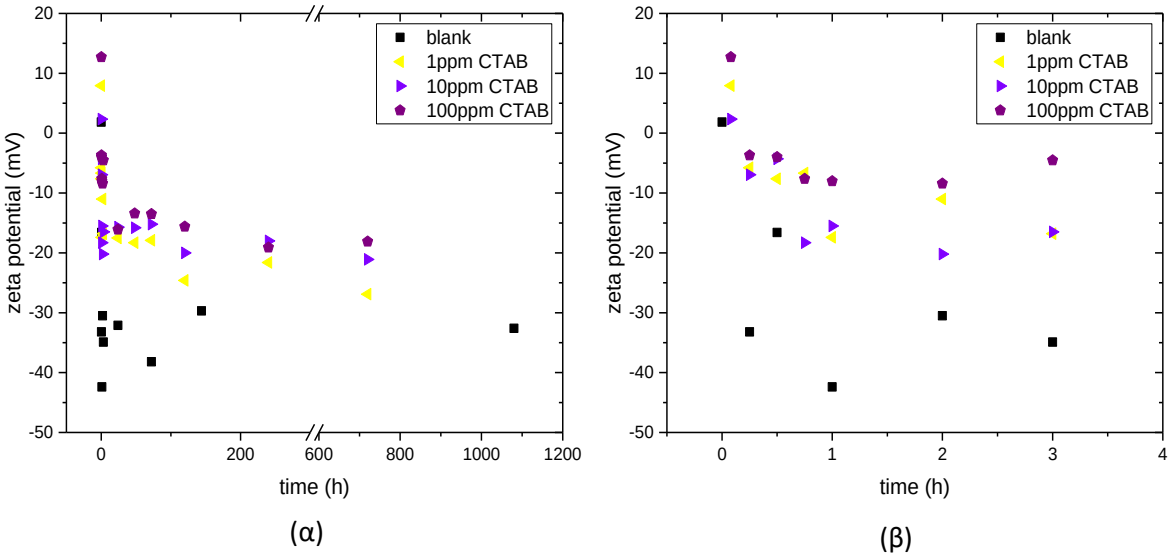
συγκεντρώσεις στο αιώρημα δεν οδήγησε σε αξιοσημείωτες διαφορές όσον αφορά το μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων. Τα σωματίδια φαίνεται πως έχουν μεγαλύτερο μέγεθος σε σχέση με αυτό που παρατηρείται στις φωτογραφίες SEM. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο μέσο διασποράς που χρησιμοποιείται κατά τις μετρήσεις του μέσου μεγέθους, δηλαδή την αιθανόλη, το οποίο φαίνεται να συσσωματώνει τα σωματίδια.



Σχήμα 4.61. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2)

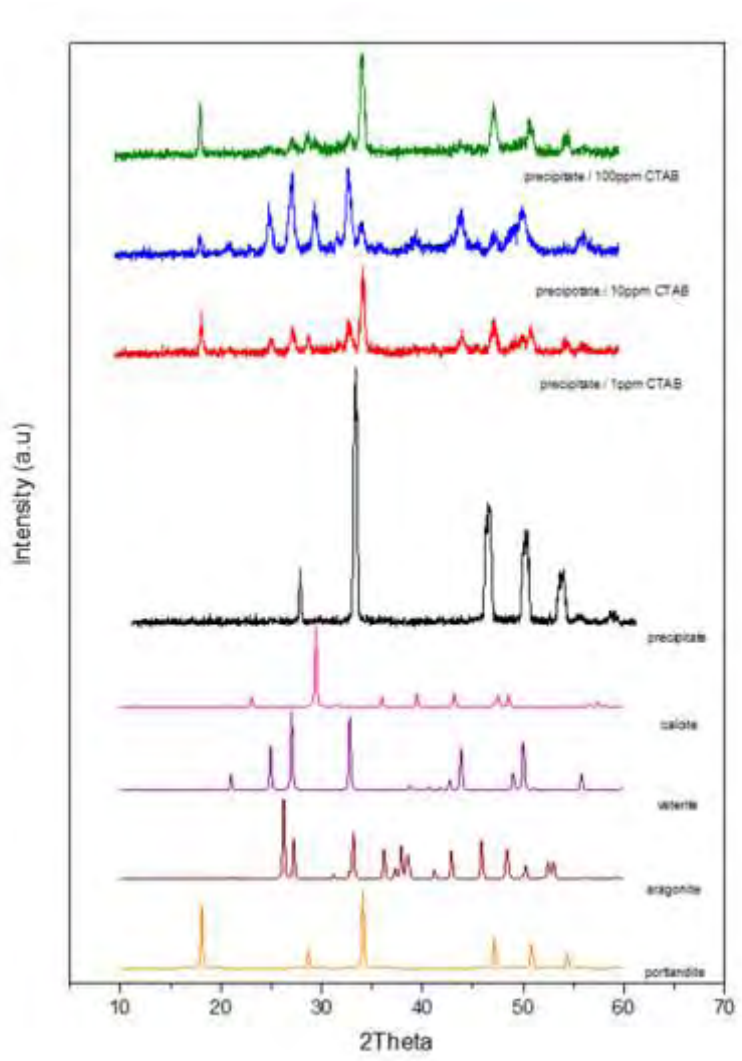
Στο

Σχήμα ***4.62*** παρουσιάζεται η μελέτη του ζ-δυναμικού των σωματιδίων για τα αιωρήματα τόσο απουσία του κατιοντικού τασιενεργού CTAB όσο και παρουσία αυτού σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα αιωρήματα που επεξεργάστηκαν με υπερήχους για χρονικό διάστημα 2 min παρουσίασαν μεγαλύτερη σταθερότητα, οπότε και μελετώνται παρακάτω. Οι τιμές του ζ-δυναμικού κυμάνθηκαν μεταξύ +15 mV έως -35 mV. Παρατηρείται ότι αυξανομένης της συγκέντρωσης CTAB, μειώνεται η σταθερότητα του αιωρήματος.



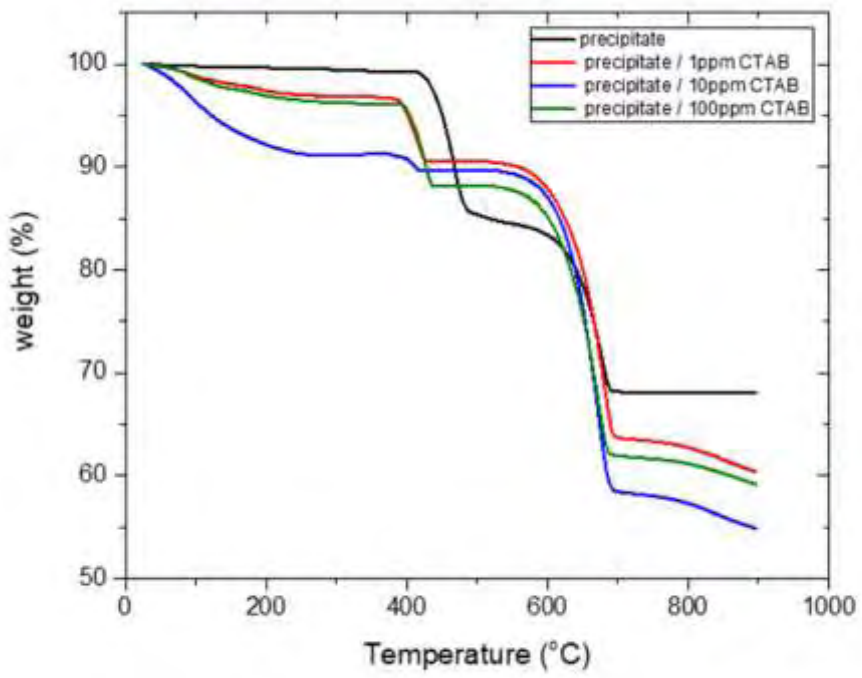
Σχήμα 4.62. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2)

Τόσο παρουσία του τασιενεργού (CTAB) όσο και παρουσία αυτού, το υδροξείδιο του ασβεστίου καταβυθίστηκε από τα υπέρκορα διαλύματα λόγω του υψηλού αρχικού pH των διαλυμάτων (>10), όπως φαίνεται στα προφίλ XRD (Σχήμα 4.63). Πιθανώς, η σταθεροποίηση προς την ενανθράκωση του ανθρακικού ασβεστίου οφείλεται στο υπόστρωμα ή στην παρουσία των άλλων ορυκτών φάσεων. Απουσία και παρουσία του τασιενεργού σε χαμηλή συγκέντρωση (1 ppm) η κρυσταλλική φάση που καταβυθίστηκε είναι αυτή του βατερίτη μαζί με το άμορφο ανθρακικό ασβέστιο (ACC), γεγονός που δηλώνει ότι η παρουσία του κατιοντικού τασιενεργού επιβράδυνε σε κάποιο βαθμό τη μετατροπή του ACC σε βατερίτη. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του κατιονικού τασιενεργού (10 ppm, 100 ppm) ταυτοποιήθηκε, επίσης, ο ασβεστίτης γεγονός που οφείλεται, πιθανώς, στο μετασχηματισμό του θερμοδυναμικά πιο ασταθή βατερίτη.



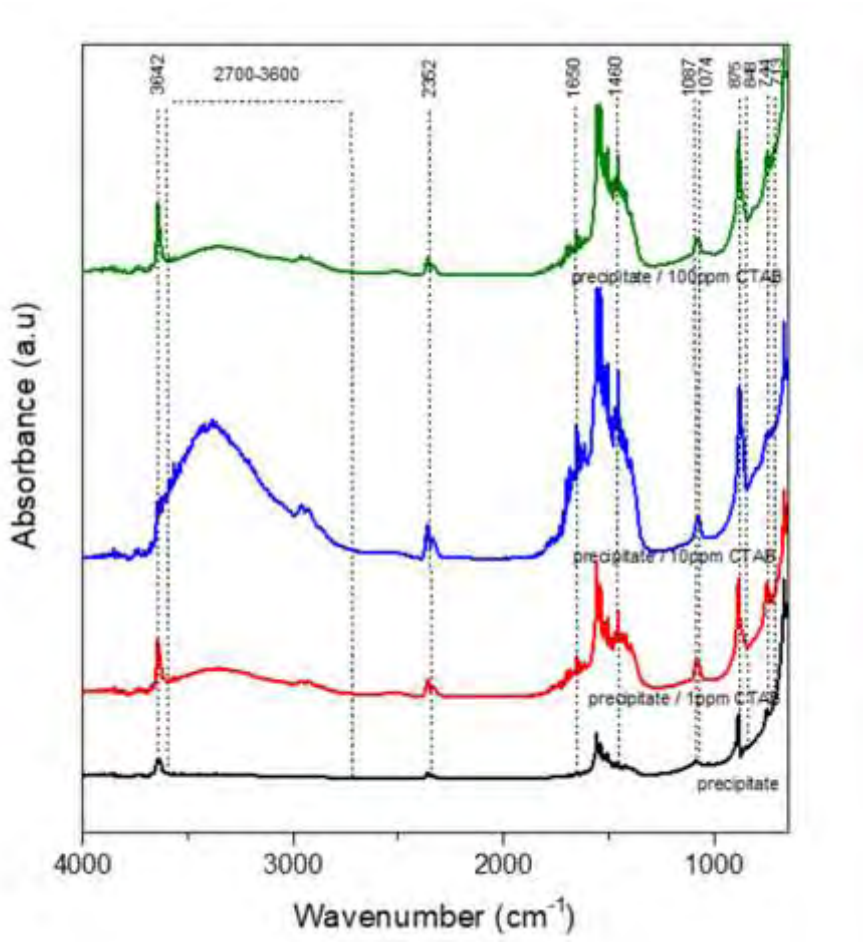
Σχήμα 4.63. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων X (XRD) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία CTAB

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.64) (διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)) η πρώτη μείωση βάρους, η οποία εντοπίζεται στο διάστημα (85–110 ◦C) οφείλεται στην απομάκρυνση του φυσικά προσροφημένου νερού. Η δεύτερη πτώση (400-450 °C) οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους του στερεού η οποία οφείλεται στην υδρόλυση του DMC κατά τη σύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου. Τέλος, η μείωση βάρους στους 650-700 °C οφείλεται στη μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου με την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα.



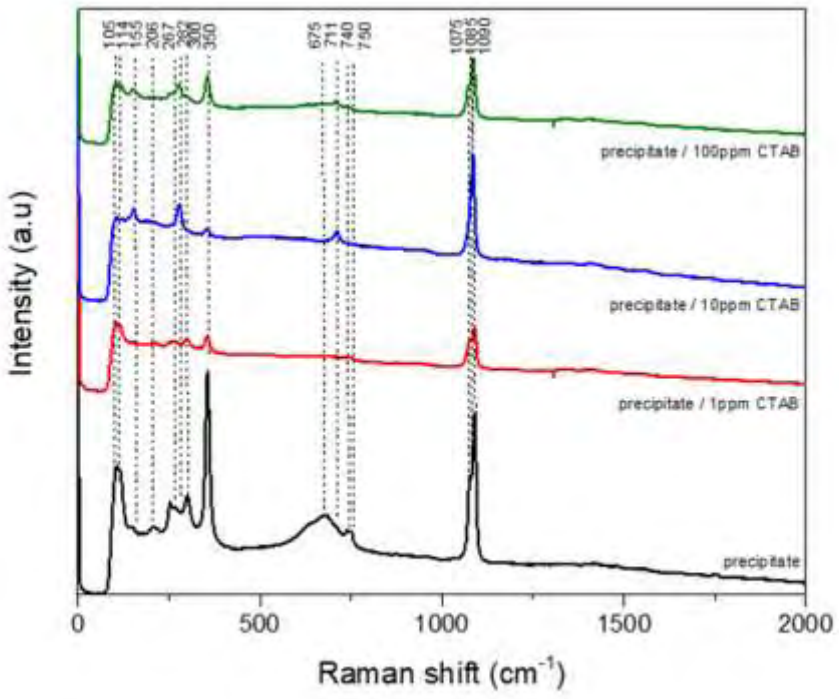
Σχήμα 4.64. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού τα οποία παρασκευάσθηκαν με αυθόρμητη καταβύθιση (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία CTAB

Στο Σχήμα 4.65 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου (IR) του στερεού που συντέθηκε παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων CTAB. Παρατηρώντας, συνολικά τις χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος διακρίνονται οι φάσεις του ανθρακικού ασβεστίου που σχηματίστηκαν. Η χαρακτηριστική κορυφή στα 744 cm^{-1}, που αντιστοιχεί στον βατερίτη, υπάρχει σε όλα τα ιζήματα [5-7, 10]. Η κορυφή στα 1074 cm^{-1} του στερεού που κατακρημνίστηκε παρουσία CTAB αντιστοιχεί σε ACC [9]. Η ισχυρή ζώνη στα 713 cm^{-1}, που αντιστοιχεί στον ασβεστίτη [7, 15] . Απουσία του κατιονικού τασιενεργού, η ζώνη του στερεού που καταβυθίστηκε στα 848 cm^{-1} αντιστοιχούσε στον ασβεστίτη [7, 10]. Οι ζώνες απορρόφησης στα 1087 cm^{-1} υποδηλώνουν την παρουσία του ACC, με τη μορφή προδρόμου των πολυμορφικών φάσεων ασβεστίτη και βατερίτη [8, 9]. Η ευρεία ζώνη στα 2700–3600 cm^{-1} προτείνεται να αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα σε νερό του ACC [8]. Οι ζώνες στα 2352 και 3642 cm^{-1} υποδήλωναν την παρουσία πορτλανδίτη [11].



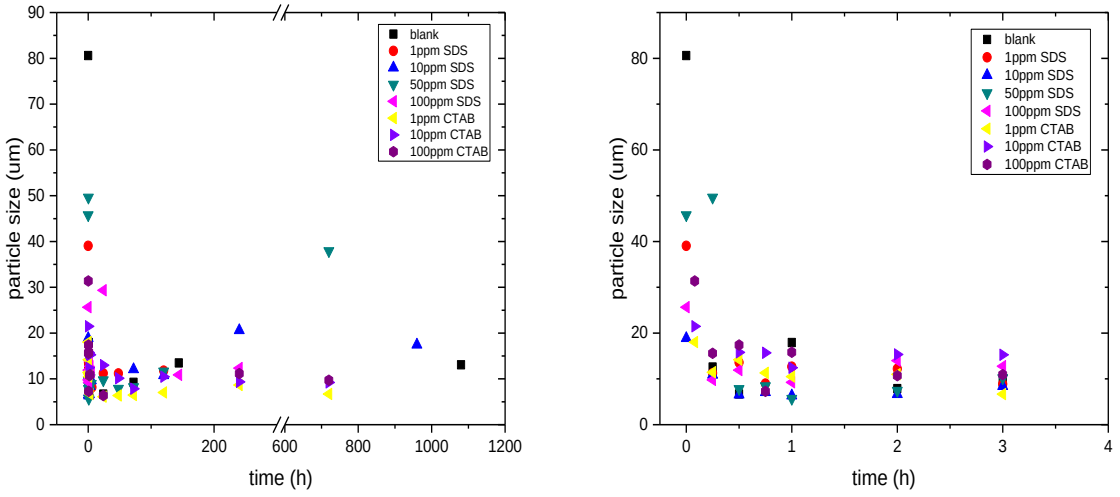
Σχήμα 4.65. Φάσμα υπερύθρου (FTIR) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία CTAB

Τα φάσματα Raman, που φαίνονται στο Σχήμα 4.66, αποκάλυψαν τις χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης των φάσεων του ανθρακικού ασβεστίου καθώς και του σχηματιζόμενου υδροξειδίου του ασβεστίου. Ο ασβεστίτης ταυτοποιήθηκε στα ιζήματα που σχηματίστηκαν παρουσία υψηλότερων συγκεντρώσεων CTAB (10 ppm, 100 ppm) από τις ζώνες απορρόφησης στα 155 cm^{-1}, 282 cm^{-1} και 711 cm^{-1} . Οι διπλοί τρόποι δόνησης 1075 cm^{-1} – 1090 cm^{-1} (ν1, σε όλα τα ιζήματα εκτός από το ίζημα που σχηματίστηκε παρουσία 10 ppm CTAB) και 740 cm^{-1} – 750 cm^{-1} (ν4) επιβεβαίωσαν την παρουσία βατερίτη. Οι ισχυρές κορυφές στα 105 cm^{-1}, 114 cm^{-1}, 267 cm^{-1} και 300 cm^{-1} αντιστοιχούν επίσης στον βατερίτη (που σχηματίζεται τόσο απουσία όσο και παρουσία 1 ppm CTAB). Η παρουσία αραγωνίτη εντοπίστηκε στα 206 cm^{-1}, τόσο απουσία όσο και παρουσία 1 ppm CTAB και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (10, 100 ppm) στην κορυφή 155 cm^{-1} [12, 13, 16]. Η κορυφή στα 1085 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική για το ACC, που αντιστοιχεί στη ν1 δόνηση [9, 14]. Τέλος, ο πορτλανδίτης εντοπίστηκε σε όλα τα παρασκευάσματα στα 350 cm^{-1} [14].



Σχήμα 4.66. Φάσμα Raman (micro-Raman) του στερεού το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2) παρουσία CTAB

Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια συνολική εκτίμηση όσον αφορά την επίδραση των δύο τασιενεργών ουσιών, του ανιοντικού SDS και του κατιοντικού CTAB (σε διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων), στο μέσο μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων και στη σταθερότητα των αιωρημάτων (μέσω του ζ-δυναμικού) (Σχήμα 4.67). Η μελέτη αφορά στα αιωρήματα που επεξεργάστηκαν με υπερήχους για χρονικό διάστημα 2 min, καθώς σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκαν μικρότερου μεγέθους σωματίδια. Παρατηρείται ότι για χρόνους μεγαλύτερους των 100 ωρών και με την προσθήκη του SDS δημιουργείται συσσωμάτωση των σωματιδίων, η οποία φαίνεται να γίνεται εντονότερη με την αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού στο αιώρημα. Το μεγαλύτερο μέγεθος που παρατηρείται πως έχουν τα σωματίδια σε σχέση με αυτό που φαίνεται στις φωτογραφίες SEM, οφείλεται στα συσσωματώματα που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία των μετρήσεων λόγω της χρήσης της αιθανόλης ως μέσο διασποράς.

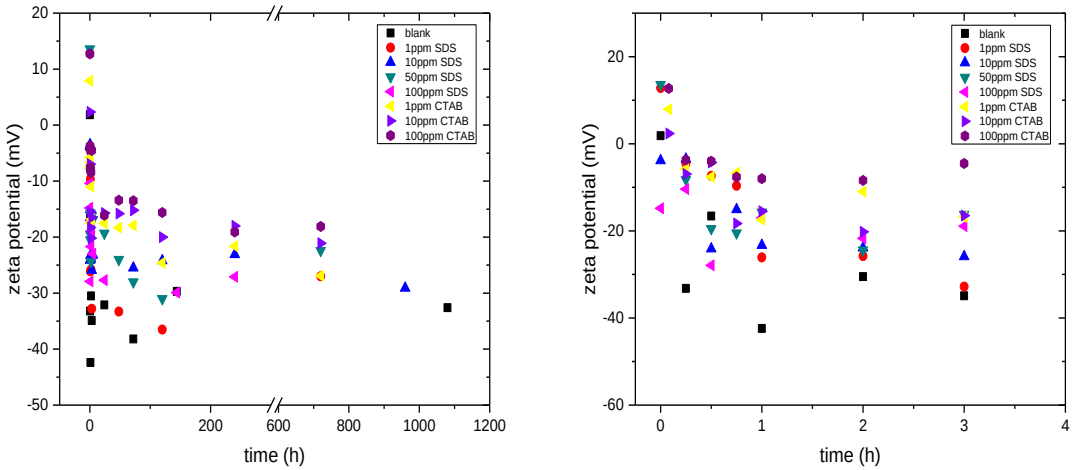


(α) (β)

Σχήμα 4.67. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία SDS και CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2)

Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν είτε απουσία είτε παρουσία τασιεργών ουσιών δεν είναι αρκετά σταθερά, όπως προκύπτει από τη μελέτη του ζ-δυναμικού (

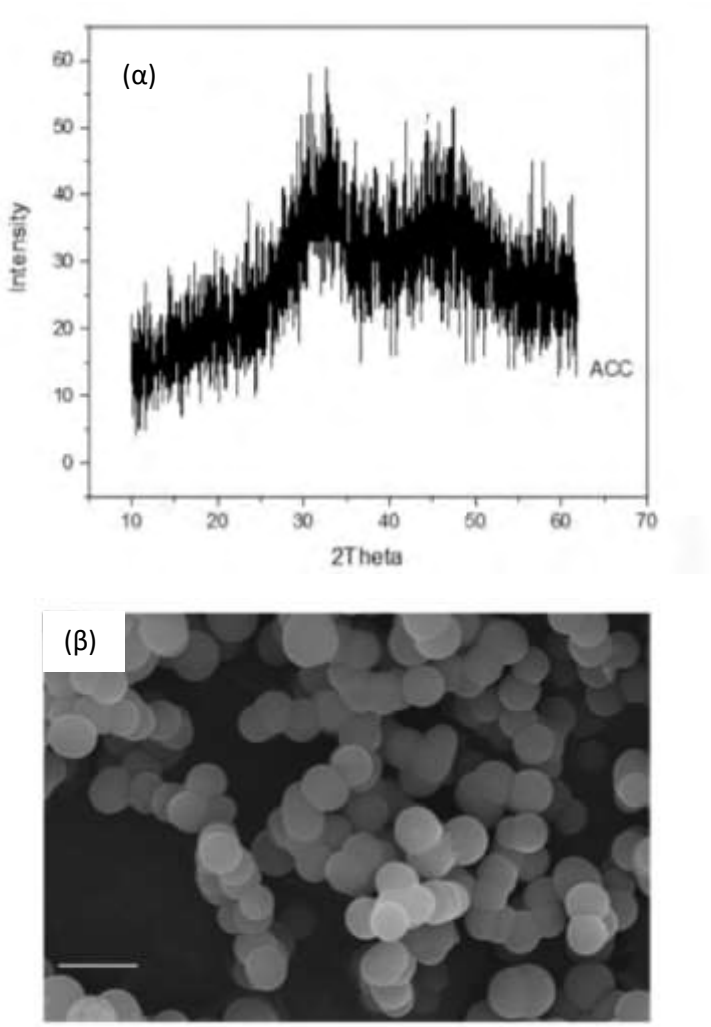
Σχήμα ***4.68***). Επίσης, η επεξεργασία με υπερήχους διάρκειας 2 λεπτών σε αιωρήματα που περιέχουν CTAB φαίνεται να έχει ελάχιστη επίδραση στη σταθερότητά τους. Με επεξεργασία των αιωρημάτων με της ίδιας χρονικής διάρκειας υπερήχους φαίνεται ότι προκύπτουν πιο σταθερά αιωρήματα στην περίπτωση της χρήσης του ανιοντικού τασιενεργού (SDS) σε χαμηλές συγκεντρώσεις (1 ppm, 10 ppm). Απουσία τασιενεργών ουσιών παρατηρούνται πιο σταθερά αιωρήματα.



(α) (β)

Σχήμα 4.68. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου στο μητρικό υγρό καταβύθισης (αυθόρμητης) συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση υπερήχων για 2 min, παρουσία SDS και CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.2)

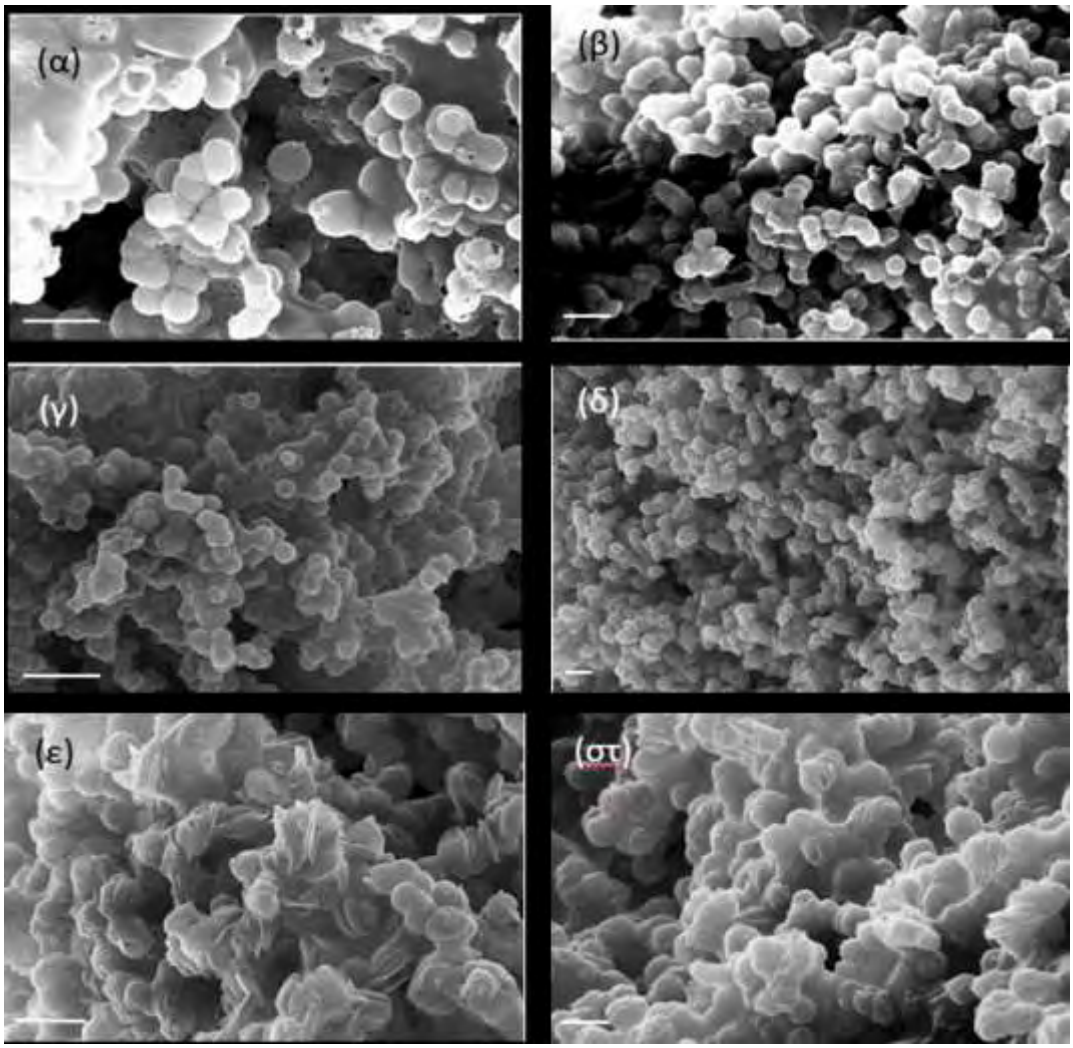
Ο σχηματισμός νανοσωματιδίων ACC με καταβύθιση στις συνθήκες που περιγράφονται στον Πίνακας 4.3, επιβεβαιώθηκε από το περιθλασιόγραμμα XRD. Όπως μπορεί να φανεί τόσο από την έλλειψη αιχμηρών αντανακλάσεων όσο και από τη χαμηλή ένταση των μετρήσεων, τα αντίστοιχα τα στερεά ήταν κυρίως άμορφα. Η μορφολογία του καταβυθισμένου στερεού, όπως φαίνεται από φωτογραφίες SEM, περιγράφεται από σφαιρικά σωματίδια, με μεγέθη περίπου 300 nm. Μετρήθηκε, τέλος, η ειδική επιφάνεια BET του σχηματιζόμενου στερεού και βρέθηκε ίση με 4,7 $m^2 \cdot g^{-1}$.



Σχήμα 4.69. (α) Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (ACC) το οποίο παρασκευάσθηκε με αυθόρμητη καταβύθιση (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.3), (β) Μορφολογία του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (Ενότητα 4.1.2.1, Πίνακας 4.3)

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η περαιτέρω μελέτη της σταθερότητας των αιωρούμενων σωματιδίων ACC, μετά τον διαχωρισμό τους από το μητρικό υγρό με λυοφιλίωση, μέσω της εναιώρησής τους σε ισοπροπυλική αλκοόλη. Για δύο εβδομάδες μέσω φωτογραφιών SEM μελετήθηκε η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.70. Η εναιώρησή τους στον διαλύτη είχε ως αποτέλεσμα τη σταθερότητά τους με τη μορφή ACC με μεγέθη μικρότερα από 500 nm για εννέα ημέρες. Η μετατροπή τους σε ασβεστίτη έγινε τις επόμενες μέρες. Συγκεκριμένα, στις πρώτες εννέα ημέρες τα σφαιρικά νανοσωματίδια δεν εμφάνισαν σημαντικές αλλαγές στο μέγεθος. Με το πέρασμα του χρονικού αυτού

διαστήματος, η μορφολογία των σωματιδίων άρχισε να αλλάζει, δείχνοντας μετατροπή σε ρομβοεδρικό ασβεστίτη, αν και οι αλλαγές μεγέθους δεν ήταν σημαντικές.



Σχήμα 4.70. Αιωρήματα $CaCO_3$ σε ισοπροπυλική αλκοόλη. Μορφολογική εξέλιξη σε συνάρτηση με το χρόνο. (α) 1 ημέρα (bar=1 μm), (b) 6 ημέρες (bar=1 μm), (γ) 8 ημέρες (bar=2 μm), (δ) 9 ημέρες (bar=2 μm), (ε) 13 ημέρες (bar=1 μm), (στ) 14 ημέρες (bar=1 μm)

Πίνακας 4.4. Αιωρήματα σωματιδίων του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) - Αποτελέσματα

Παρασκευή στερεού (συνθήκες)	Προσθήκη τασιενεργού	Συγκέντρωση / ppm	Ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων με XRD	Ταυτοποίηση με ζώνες απορρόφησης IR	Ταυτοποίηση με ζώνες Raman	Ταυτοποίηση με φωτογραφίες SEM	Μέσο μέγεθος / μm	Μέση τιμή δυναμικού ζ / mV
Πείραμα 1 DMC (M): 0,1 NaOH (M): 0,3 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$(M): 0,05	-	-	1. βατερίτης 2. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. βατερίτης 2. αραγωνίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. βατερίτης (λόγω μετασχηματισμού του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου) τάση για μετατροπή σε ασβεστίτη	1. 5 εως 25 (χωρίς υπερήχους) 2. 15 (με υπερήχους 2,5 min)	1. +10 εως -55 (χωρίς υπερήχους) 2 υψηλότερες τιμές (με υπερήχους 2,5 min)
Πείραμα 2 DMC (M): 0,1 NaOH (M): 0,3 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$(M): 0,05	SDS	1	1. βατερίτης 2. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. βατερίτης (λόγω μετασχηματισμού του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου)	1. 20 (χωρίς υπερήχους) 2. 5 έως 15 (με υπερήχους 2,5,7min)	1. -25 (χωρίς υπερήχους) 2. -35 (με υπερήχους 2,5,7min)
Πείραμα 3 DMC (M): 0,1 NaOH (M): 0,3 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$(M): 0,05	SDS	10	1. βατερίτης 2. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. βατερίτης 2. αραγωνίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. βατερίτης (λόγω μετασχηματισμού του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου)	1. 10 εως 35 (χωρίς υπερήχους) 2. 5 εως 20 (με υπερήχους 2 min)	1. +10 έως -30 (χωρίς υπερήχους) μικρότερες τιμές (με υπερήχους 2 min)
Πείραμα 4 DMC (M): 0,1 NaOH (M): 0,3 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$(M): 0,05	SDS	50	1. βατερίτης 2. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. αραγωνίτης 4. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. βατερίτης	1. 10 εως 35 (χωρίς υπερήχους) 2. 5 εως 20 (με υπερήχους2 min)	1. +15 έως -30 (χωρίς / με υπερήχους)
Πείραμα 5 DMC (M): 0,1 NaOH (M): 0,3 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$(M): 0,05	SDS	100	1. ασβεστίτης 2. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. βατερίτης	1. 35 εως 45 (χωρίς υπερήχους) 2. 10 εως 25 (με υπερήχους2 min)	1. +15 έως -30 (χωρίς / με υπερήχους)
Πείραμα 6 DMC (M): 0,1 NaOH (M): 0,3 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$(M): 0,05	CTAB	1	βατερίτης υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. άμορφο ανθρακικό ασβέστιο 4. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. βατερίτης 2. αραγωνίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. βατερίτης (λόγω μετασχηματισμού του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου) 2. άμορφο ανθρακικό ασβέστιο (τάση μετασχηματισμού σε βατερίτη)	1. 15 εως 30 (χωρίς υπερήχους) 2. 5 έως 15 (με υπερήχους2 min)	1. +10 έως -30 (χωρίς / με υπερήχους)
Πείραμα 7 DMC (M): 0,1 NaOH (M): 0,3 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$(M): 0,05	CTAB	10	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. άμορφο ανθρακικό ασβέστιο 4. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. άμορφο ανθρακικό ασβέστιο 4. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. βατερίτης 2. άμορφο ανθρακικό ασβέστιο	1. 10 εως 30 (χωρίς υπερήχους) 2. 8 εως 22 (με υπερήχους 2 min)	1. +20 έως -25 (χωρίς υπερήχους) μικρή επίδραση (με υπερήχους 2 min)
Πείραμα 8 DMC (M): 0,1 NaOH (M): 0,3 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$(M): 0,05	CTAB	100	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. άμορφο ανθρακικό ασβέστιο	1. ασβεστίτης 2. βατερίτης 3. υδροξείδιο του ασβεστίου	1. βατερίτης (λόγω μετασχηματισμού του αμόρφου	1. 15 εως 50 (χωρίς υπερήχους) 2. 10 εως 30 (με υπερήχους 2 min)	1. +10 έως -5 (χωρίς υπερήχους) 2. -10 (με υπερήχους 2 min)

				4. υδροξείδιο του ασβεστίου		ανθρακικού ασβεστίου) 2. άμορφο ανθρακικό ασβέστιο (συσσωματωμένο σε βατερίτη)		

Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε ότι στα αιωρήματα $CaCO_3$ τα οποία παρασκευάσθηκαν με ανάμειξη των αντιδραστηρίων $CaCl_2$ και DMC σε συγκεντρώσεις ίσες με 0,05M και 0,1M, αντίστοιχα, με κατεργασία με υπερήχους (37kHz) διάρκειας 2 λεπτών, παρατηρήθηκε διάσπαση των χαλαρών συσσωματωμάτων. Αυτό συνέβη κυρίως στις πρώτες 100 ώρες, με παραμονή σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στις συνθήκες αυτές το αιώρημα αποτελείται από σωματίδια βατερίτη κυρίως, μεγέθους 15 μm περίπου. Η παρουσία του ανιοντικού τασιενεργού SDS στα αιωρήματα ανθρακικού ασβεστίου οδήγησε σε αύξηση της συσσωμάτωσης μετά την πάροδο 100 ωρών από την παρασκευή τους. Αυξανομένης, δε, της συγκέντρωσης του SDS ήταν εντονότερη. Η προσθήκη του κατιοντικού τασιενεργού (CTAB) σε διάφορες συγκεντρώσεις στο αιώρημα δεν οδήγησε σε αξιοσημείωτες διαφορές όσον αφορά το μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων. Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν είτε απουσία είτε παρουσία τασιεργών ουσιών δεν είναι αρκετά σταθερά, (από τη μελέτη του ζ-δυναμικού). Ωστόσο, απουσία τασιενεργών ουσιών παρατηρούνται πιο σταθερά αιωρήματα. Με επεξεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους της ίδιας χρονικής διάρκειας, φαίνεται ότι προκύπτουν πιο σταθερά αιωρήματα κατά τη χρήση του ανιοντικού τασιενεργού (SDS) σε χαμηλές συγκεντρώσεις (1 ppm, 10 ppm). Τόσο η απουσία όσο και η παρουσία των τασιενεργών ουσιών κατά την παρασκευή του ανθρακικού ασβεστίου είχαν σαν αποτέλεσμα την παρατήρηση κρυσταλλικών φάσεών του, με τη μορφή του βατερίτη, του ασβεστίτη, του αραγωνίτη καθώς και του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου. Η χρήση της μεθόδου παρασκευής αιωρημάτων σύμφωνα με την οποία χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα $CaCl_2$ συγκέντρωσης 0,01M και DMC 0,05M είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (ACC).

4.3 Βιβλιογραφία 4ου Κεφαλαίου

1. Trussell, R., et al., *Standard methods for the examination of water and wastewater.* American Public Health Association, 1989.
2. Chi Wu Y., K.W.F., Durst R.A., *Standardization of pH measurements, Edition 1988*. Standard reference materials, NBS special publication 260-53

1978.

3. Koga, N., Y. Nakagoe, and H. Tanaka, *Crystallization of amorphous calcium carbonate.* Thermochimica Acta, 1998. **318**(1): p. 239-244.
4. Faatz, M., F. Gröhn, and G. Wegner, *Amorphous Calcium Carbonate: Synthesis and Potential Intermediate in Biomineralization.* Advanced Materials, 2004. **16**(12): p. 996-1000.
5. Chakrabarty, D. and S. Mahapatra, *Aragonite crystals with unconventional morphologies.* Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(11): p. 2953-2957.
6. Zhang, Z., et al., *Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite.* Journal of Crystal Growth, 2012. **343**(1): p. 62-67.
7. Vagenas, N.V., A. Gatsouli, and C.G. Kontoyannis, *Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy.* Talanta, 2003. **59**(4): p. 831-836.
8. Rodriguez-Blanco, J.D., S. Shaw, and L.G. Benning, *The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, viavaterite.* Nanoscale, 2011. **3**(1): p. 265-271.
9. Farhadi Khouzani, M., et al., *Disordered amorphous calcium carbonate from direct precipitation.* CrystEngComm, 2015. **17**(26): p. 4842-4849.
10. Xyla, A.G. and P.G. Koutsoukos, *Quantitative analysis of calcium carbonate polymorphs by infrared spectroscopy.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1989. **85**(10): p. 3165-3172.
11. Khachani, M., et al., *Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH) 2.* Journal of Materials and Environmental Science, 2014. **5**: p. 615-624.
12. Nehrke, G., et al., *Coexistence of three calcium carbonate polymorphs in the shell of the Antarctic clam Laternula elliptica.* Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2012. **13**(5).
13. Donnelly, F.C., et al., *Synthesis of CaCO3 nano- and micro-particles by dry ice carbonation.* Chemical Communications, 2017. **53**(49): p. 6657-6660.
14. Rodriguez-Navarro, C., K. Elert, and R. Ševčík, *Amorphous and crystalline calcium carbonate phases during carbonation of nanolimes: implications in heritage conservation.* CrystEngComm, 2016. **18**(35): p. 6594-6607.
15. Siva, T., et al., *Enhanced Polymer Induced Precipitation of Polymorphous in Calcium Carbonate: Calcite Aragonite Vaterite Phases.* Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2017. **27**(3): p. 770-778.
16. Behrens, G., et al., *Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate.* Spectroscopy Letters, 1995. **28**(6): p. 983-995.

5 Αιωρήματα οξειδίου του πυριτίου

5.1 Σύνθεση αιωρημάτων σωματιδίων του οξειδίου του πυριτίου (σίλικα / SiO_2) απουσία και παρουσία τασιενεργών ουσιών (SDS, CTAB)

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει την παρασκευή αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου (σίλικα / SiO_2) απουσία και παρουσία των τασιενεργών ουσιών SDS και CTAB καθώς και τη μελέτη του μεγέθους και της σταθερότητά τους με τη μεταβολή των πειραματικών συνθηκών, δηλαδή της συγκέντρωσης των τασιενεργών ουσιών και των αντιδρώντων.

5.1.1 Αντιδραστήρια

- Διαλύματα τασιενεργών ουσιών

Η επίδραση τασιενεργών ουσιών, ανιοντικών και κατιοντικών, στη σύνθεση των αιωρημάτων σε διάφορες συγκεντρώσεις πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη των SDS και CTAB αντίστοιχα, σε αιωρήματα οξειδίου του πυριτίου. Παρασκευάστηκαν τόσο υδατικά διαλύματα των τασιενεργών ουσιών όσο και αιθανολικά διαλύματα.

Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν με αραίωση των αντίστοιχων στερεών σε τριπλά απεσταγμένο νερό. Ακολούθησε διήθηση υπό κενό με χρήση ηθμού μεμβράνης 0,22μm (Sartorius). Αντίστοιχα, παρασκευάστηκαν τα διαλύματα των τασιενεργών ουσιών σε αιθανόλη. Τα διηθήματα αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά δοχεία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

5.1.2 Πειραματική διάταξη – διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σύνθεσης αιωρημάτων σωματιδίων SiO_2 [1]. Η σταθεροποίηση των αιωρημάτων έγινε τόσο παρουσία όσο και απουσία της τασιενεργού ουσίας SDS καθώς και CTAB (Πίνακας 5.1). Ο αντιδραστήρας ήταν διπλότοιχος, συνδεδεμένος με θερμοστατούμενο υδατόλουτρο για την επίτευξη σταθερής θερμοκρασίας 25^{o}C.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα, παρουσία των τασιενεργών ουσιών στον διαλύτη αιθανόλη προκειμένου μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του νερού (κατά τη χρήση υδατικών διαλυμάτων τασιενεργών ουσιών) στο μέγεθος και τη σταθερότητα των σωματιδίων της σίλικας (Πίνακας 5.2).

Τα νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου παρασκευάστηκαν με υδρόλυση οργανοπυριτικής πρόδρομης ένωσης, του τετραααιθόξυπυριτίου ($Si(OCH_2CH_3)_4$, TEOS). Ποσότητα TEOS εισαγόταν σε κλειστό σύστημα αντιδραστήρα διαλείποντος έργου διαλύματα αιθανόλης (CH_3CH_2OH, 95%) και αμμωνίας (NH_3, 32%) και το μείγμα αναδευόταν για μισή ώρα. Στη συνέχεια γινόταν προσθήκη του διαλύματος του TEOS και η ανάδευση συνεχιζόταν για μία ακόμα ώρα. Στις συνθέσεις παρουσία των τασιενεργών ουσιών, η παραπάνω ουσία προστέθηκε στο αρχικό διάλυμα (CH_3CH_2OH-NH_3). Ένα μέρος του αιωρήματος ξηραινόταν

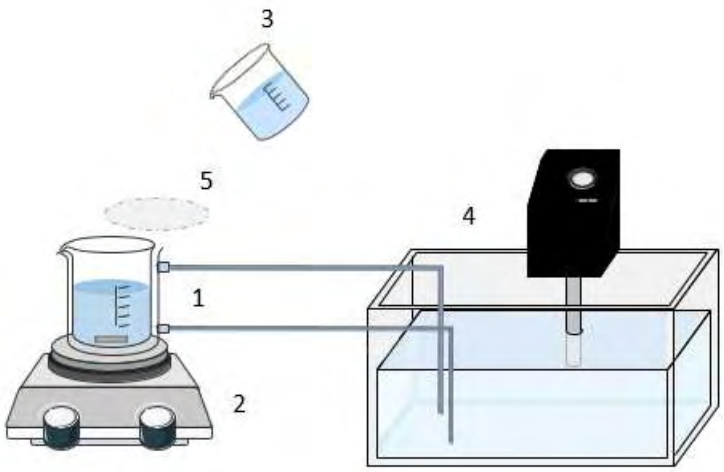
στους 70°C και ακολουθούσε ο χαρακτηρισμός του υλικού. Το δεύτερο μέρος του αιωρήματος χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της κατανομής μεγεθών και του ζ-δυναμικού με την πάροδο του χρόνου. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 5.1.

Πίνακας 5.1. Συνθήκες σύνθεσης αιωρημάτων SiO_2. 25°C, διάρκεια καταβύθισης 1.5 hr

Διάλυμα #	Παράμετρος	1	2	3	4	5	6	7
1	Συγκέντρωση $Si(OCH_2CH_3)$ (M)	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
2	Συγκέντρωση NH_3 (M)	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
	Συγκέντρωση SDS στον αντιδραστήρα (ppm)	-	1	5	10	-	-	-
	Συγκέντρωση CTAB στον αντιδραστήρα (ppm)	-	-	-	-	1	5	10

Πίνακας 5.2. Συνθήκες σύνθεσης αιωρημάτων SiO_2 με χρήση αιθανολικών διαλυμάτων τασιεργών ουσιών. 25°C, διάρκεια καταβύθισης 1.5 hr

Διάλυμα #	Παράμετρος	1	8	9	10	11
1	Συγκέντρωση $Si(OCH_2CH_3)$ (M)	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
2	Συγκέντρωση NH_3 (M)	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
	Συγκέντρωση SDS στον αντιδραστήρα (αιθανολικό)(ppm)	-	1	10	-	-
	Συγκέντρωση CTAB στον αντιδραστήρα (αιθανολικό)(ppm)	-	-	-	1	10



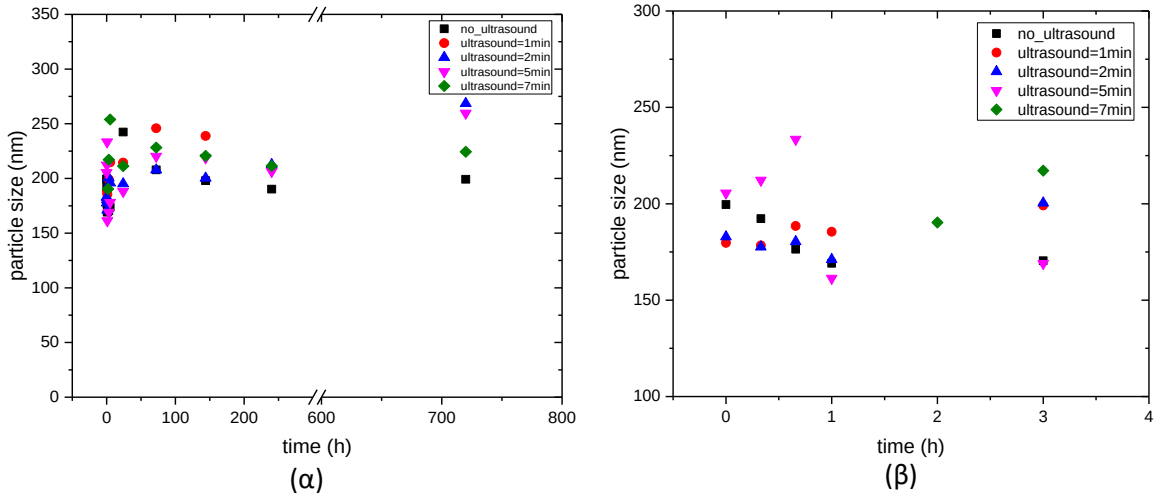
Σχήμα 5.1. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης: 1: Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, 2: Μαγνητικός αναδευτήρας, 3: Προστιθέμενα διαλύματα, 4: Θερμοστατούμενο υδατόλουτρο 5: πώμα

5.2 Αιωρήματα σωματιδίων του οξειδίου του πυριτίου (σίλικα / SiO_2) απουσία και παρουσία τασιενεργών ουσιών (SDS, CTAB) - Μελέτη πειραματικών αποτελεσμάτων

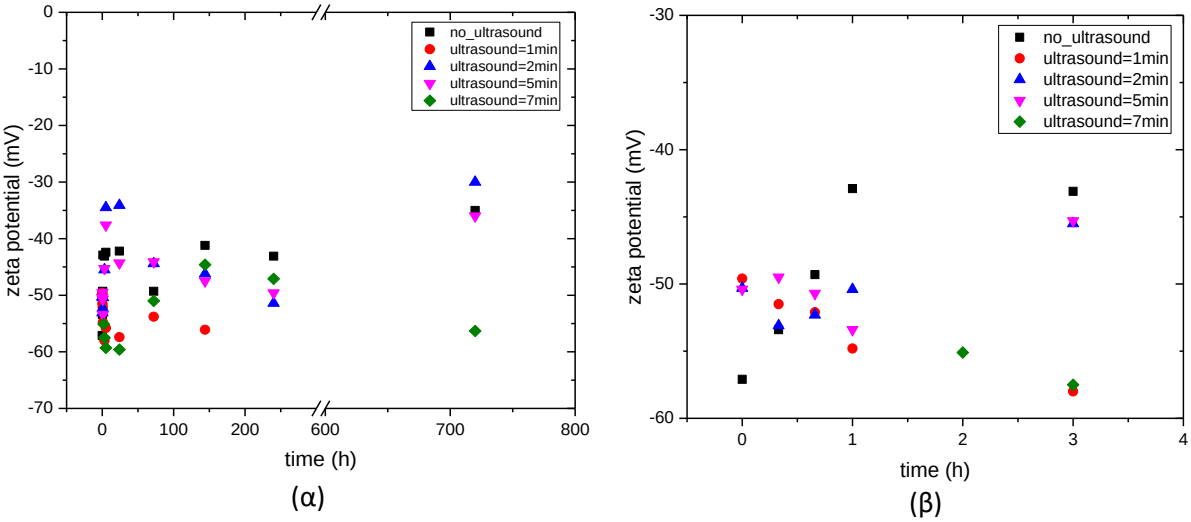
Στην παρούσα ενότητα, παρασκευάστηκαν αιωρήματα οξειδίου του πυριτίου (σίλικα ή SiO_2), τα οποία μελετήθηκαν ως προς το μέγεθος των σωματιδίων από τα οποία αποτελούνται και από τη σταθερότητά τους. Μελετήθηκε, επομένως, η κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων και η αντίστοιχη τιμή του ζ-δυναμικού, συναρτήσει του χρόνου, απουσία και παρουσία των τασιενεργών ουσιών SDS και CTAB.

Μελετήθηκε, αρχικά, η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό σε αιώρημα , το οποίο παρασκευάσθηκε σύμφωνα με τις συνθήκες του Πειράματος 1 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1), δηλαδή απουσία τασιενεργών ουσιών, συναρτήσει του χρόνου με ταυτόχρονη επεξεργασία των αιωρημάτων στα οποία έγιναν οι μετρήσεις με υπερήχους διαφορετικών χρονικών διαστημάτων. Πραγματοποιήθηκε, επίσης, μέτρηση της τιμής του ζ-δυναμικού.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.



Σχήμα 5.2. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, απουσία τασιενεργών ουσιών. Συνθήκες Πειράματος 1 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



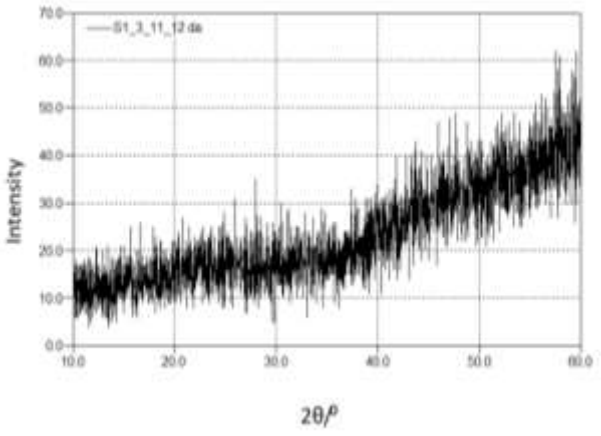
Σχήμα 5.3. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, απουσία τασιενεργών ουσιών. Συνθήκες Πειράματος 1 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

Στο Σχήμα 5.2, παρουσιάζονται οι μετρήσεις της μεταβολής της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων οι οποίες πραγματοποιήθηκαν για χρονικό διάστημα περίπου ενός μήνα (στο

δεύτερο σχήμα διακρίνεται η μεταβολή τις πρώτες ώρες του πειράματος). Το μέγεθος το σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 150 και 200 nm κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η επιβολή υπερήχων δε φαίνεται να επιδρά στο μέγεθος σημαντικά.

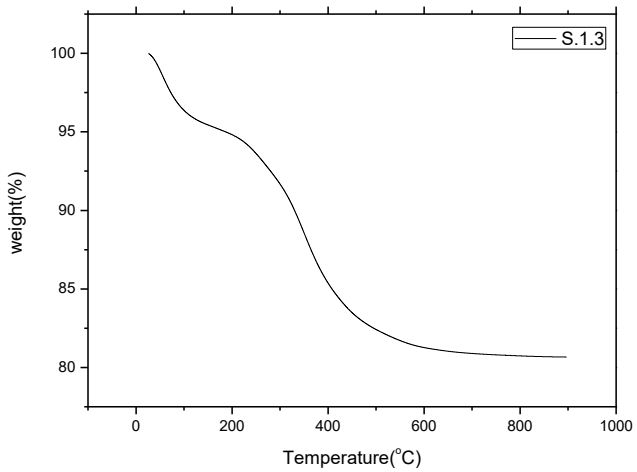
Οι τιμές του ζ-δυναμικού (Σχήμα 5.3) κυμαίνονται από -30 έως -60mV. Φαίνεται ότι η κατεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους επηρέασε τη σταθερότητα των αιωρημάτων, καθώς χαμηλότερες απόλυτες τιμές του δυναμικού-ζ παρατηρήθηκαν για τα αιωρήματα τα οποία δεν είχαν υποστεί διασπορά με χρήση υπερήχων. Αντίθετα, τα αιωρήματα τα οποία είχαν υποστεί επεξεργασία με χρήση υπερήχων, παρουσίασαν μεγαλύτερη και πιο σταθερή απόλυτη τιμή του δυναμικού-ζ.

Τα αποτελέσματα από το περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) της σχηματιζόμενης σίλικας φαίνονται στο Σχήμα 5.4. Ταυτοποιείται το στερεό ως άμορφο ως προς τις ακτίνες-Χ, καθώς δεν παρατηρείται καμία ανάκλαση που αντιστοιχεί σε κρυσταλλικά υλικά, η ένταση των ακτίνων Χ είναι πολύ χαμηλή και το περιθλασιόγραμμα είναι χαρακτηριστικό για ουσίες άμορφες προς τις ακτίνες Χ.



Σχήμα 5.4. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του οξειδίου του πυριτίου το οποίο παρασκευάσθηκε με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 1) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) απουσία τασιενεργών ουσιών

Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των νανοσωματιδίων της άμορφης σίλικας παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.5. Η μείωση βάρους στο εύρος 100-300 °C οφείλεται στο υπολειπόμενο οργανικό μέρος του TEOS (TEOH) μετά την υδρόλυση.

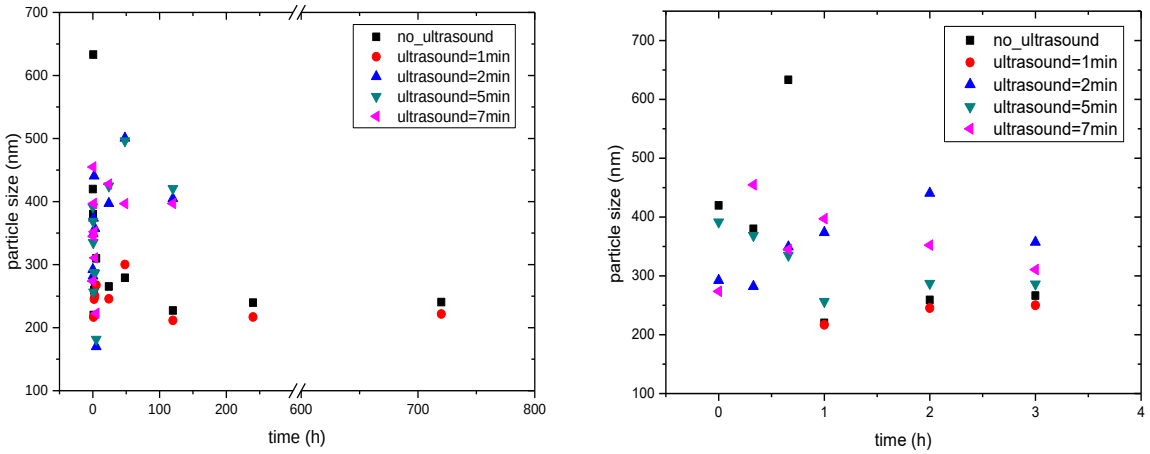


Σχήμα 5.5. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του οξειδίου του πυριτίου τα οποία παρασκευάσθηκαν με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 1) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) απουσία τασιενεργών ουσιών

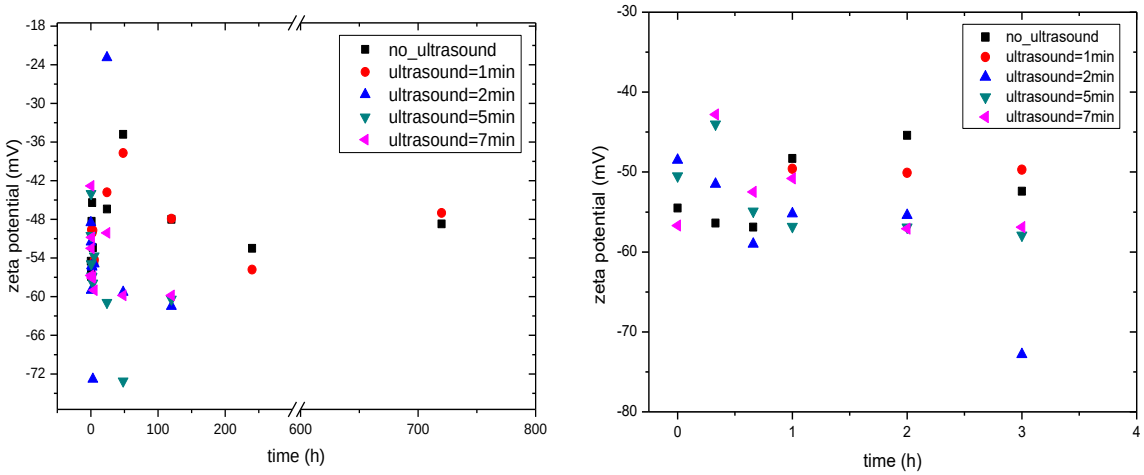
Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και ίση με 137.69 m^2/g.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό σε αιώρημα , το οποίο παρασκευάσθηκε σύμφωνα με τις συνθήκες του Πειράματος 2 (Ενότητα 5.1.2,Πίνακας 5.1), δηλαδή παρουσία του ανιοντικού τασιενεργού (SDS) σε συγκέντρωση 1 ppm, συναρτήσει του χρόνου με ταυτόχρονη επεξεργασία των αιωρημάτων στα οποία έγιναν οι μετρήσεις με υπερήχους διαφορετικών χρονικών διαστημάτων. Μετρήθηκε, επίσης, η τιμή του ζ-δυναμικού.

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.



Σχήμα 5.6. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 1 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 2 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



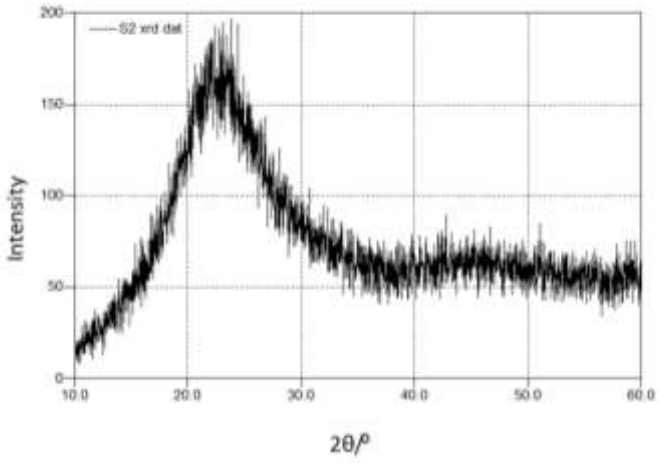
Σχήμα 5.7. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 1 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 2 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6, με την αύξηση του χρόνου εφαρμογής υπερήχων (5 και 7 λεπτά) είχε ως αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση των αιωρημάτων, όπως παρατηρείται από την αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων. Αντίθετα, η εφαρμογή υπερήχων για 1 λεπτό δεν μετέβαλε σημαντικά το μέσο μέγεθος των σωματιδίων.

Οι τιμές του ζ-δυναμικού κυμαίνονται από -40 έως -70mV. Η κατεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους επηρέασε τη σταθερότητα των αιωρημάτων, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.7. Τα αιωρήματα τα οποία είχαν υποστεί κατεργασία με χρήση υπερήχων, παρουσίασαν πιο υψηλές τιμές δυναμικού-ζ κατ'απόλυτη τιμή.

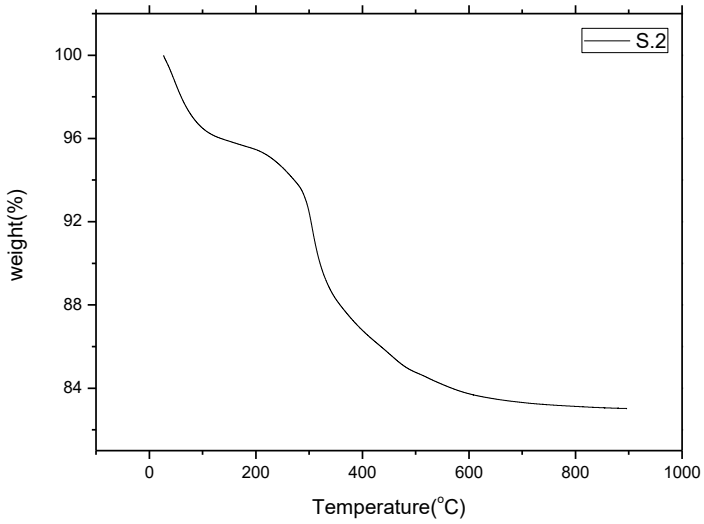
Παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων αυξανομένης της διάρκειας εφαρμογής υπερήχων στα αντίστοιχα αιωρήματα, γεγονός το οποίο δηλώνει ανεπιθύμητη συσσωμάτωση. Επιπλέον, το ζ-δυναμικό φαίνεται να αυξάνεται κατ'απόλυτη τιμή με αύξηση στο χρόνο επεξεργασίας του αιωρήματος με υπερήχους (τόσο απουσία τασιενεργού όσο και παρουσία 1 ppm SDS), το οποίο οδηγεί σε λιγότερο σταθερά αιωρήματα. Οπότε, η μελέτη περιορίστηκε στη συνέχεια σε αιωρήματα χωρίς κατεργασία με υπερήχους και με κατεργασία για χρονικό διάστημα 1 min.

Από το περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) της σχηματιζόμενης σίλικας παρουσία 1 ppm SDS τακτοποιείται ότι το στερεό είναι άμορφο ως προς τις ακτίνες-Χ. Δεν παρατηρείται καμία ανάκλαση που αντιστοιχεί σε κρυσταλλικά υλικά, η ένταση των ακτίνων Χ είναι πολύ χαμηλή και τέλος, το περιθλασιόγραμμα φαίνεται πως είναι χαρακτηριστικό για ουσίες άμορφες προς τις ακτίνες Χ.



Σχήμα 5.8. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του οξειδίου του πυριτίου το οποίο παρασκευάσθηκε με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 2) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 1 ppm SDS

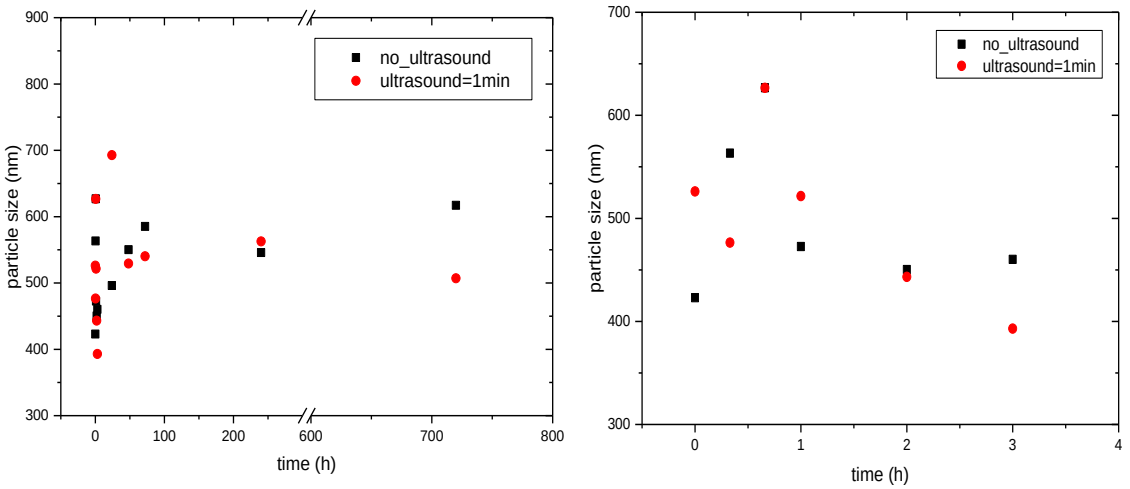
Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των νανοσωματιδίων της άμορφης σίλικας παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Η μείωση βάρους στο εύρος 100-300 °C οφείλεται στο μετά την υδρόλυση υπολειπόμενο οργανικό μέρος του TEOS (TEOH) (Σχήμα 5.9).



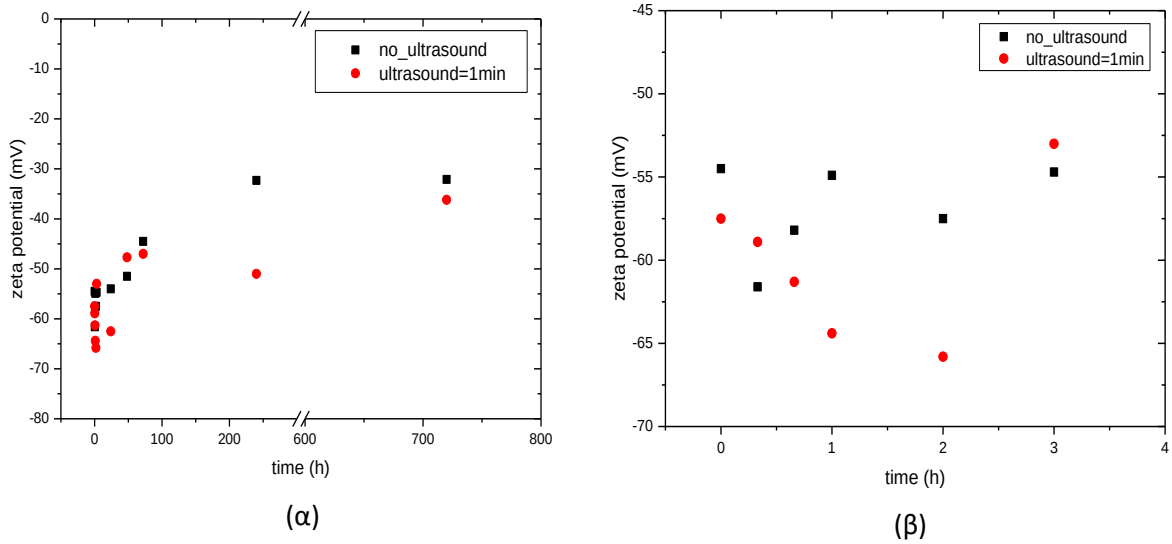
Σχήμα 5.9. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του οξειδίου του πυριτίου τα οποία παρασκευάσθηκαν με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 2) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 1 ppm SDS

Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και ίση με 202.24 m^2/g.

Στη συνέχεια, παρασκευάσθηκε αιώρημα παρουσία SDS σε μεγαλύτερη συγκέντρωση (5 ppm / Πείραμα 3) και μελετήθηκε η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό, (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) συναρτήσει του χρόνου. Τα αιωρήματα δέχτηκαν επεξεργασία με υπερήχους χρονικού διαστήματος 1 min και συγκρίθηκαν με αιωρήματα που δεν δέχθηκαν επεξεργασία με υπερήχους. Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.



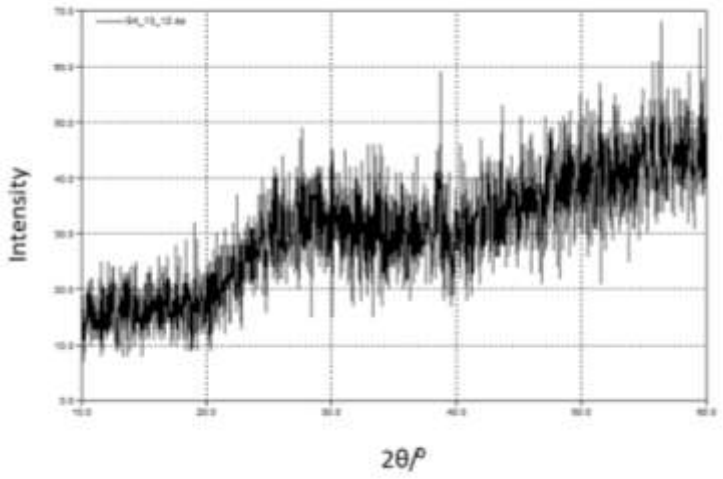
Σχήμα 5.10. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 5 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 3 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



Σχήμα 5.11. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 5 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 3 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

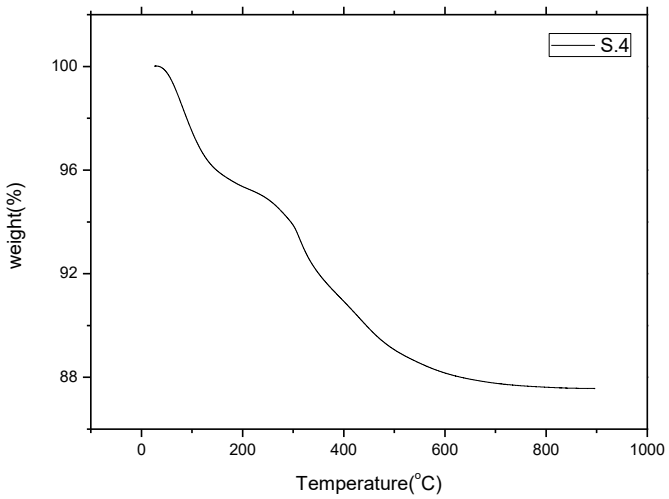
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10, η χρήση υπερήχων φαίνεται ότι δεν επηρέασε σημαντικά το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του αιωρήματος. Αντίστοιχα, η εφαρμογή υπερήχων στα αιωρήματα δεν επηρέασε σημαντικά τη σταθερότητά τους, καθώς όπως φαίνεται από το ζ-δυναμικό των σωματιδίων (Σχήμα 5.11).

Αυξανομένης της συγκέντρωσης του ανιοντικού τασιενεργού στο αιώρημα παρασκευάζεται, επίσης, άμορφη σίλικα, όπως γίνεται φανερό από το περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD). Καμία ανάκλαση που αντιστοιχεί σε κρυσταλλικά υλικά δεν παρατηρείται, η ένταση των ακτίνων Χ είναι πολύ χαμηλή και το περιθλασιόγραμμα φαίνεται πως είναι χαρακτηριστικό για ουσίες άμορφες προς τις ακτίνες Χ (Σχήμα 5.12).



Σχήμα 5.12. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του οξειδίου του πυριτίου το οποίο παρασκευάσθηκε με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 3) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 5 ppm SDS

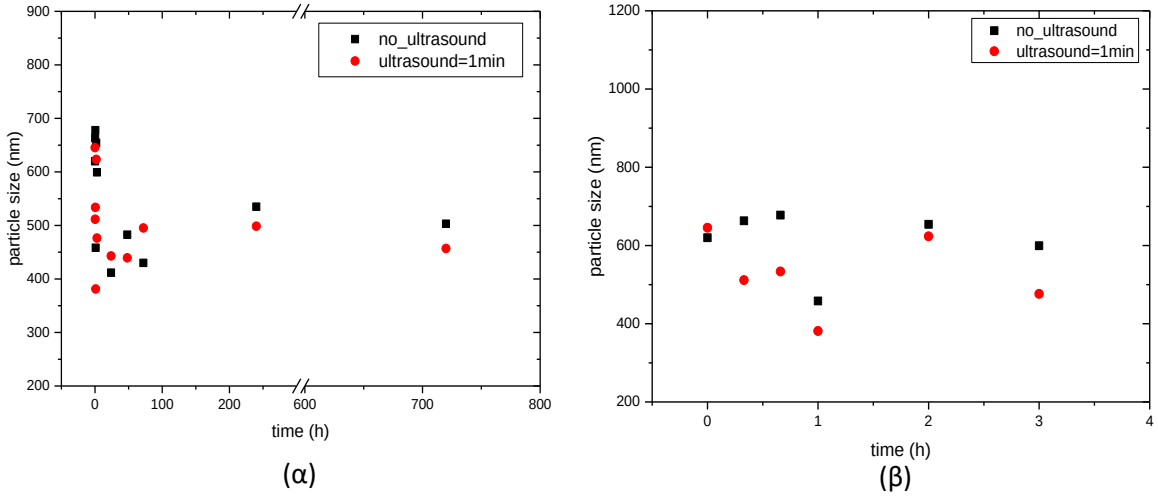
Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των νανοσωματιδίων της άμορφης σίλικας παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.13. Η μείωση βάρους στο εύρος 100-300 °C οφείλεται στο μετά την υδρόλυση υπολειπόμενο οργανικό μέρος του TEOS (TEOH).



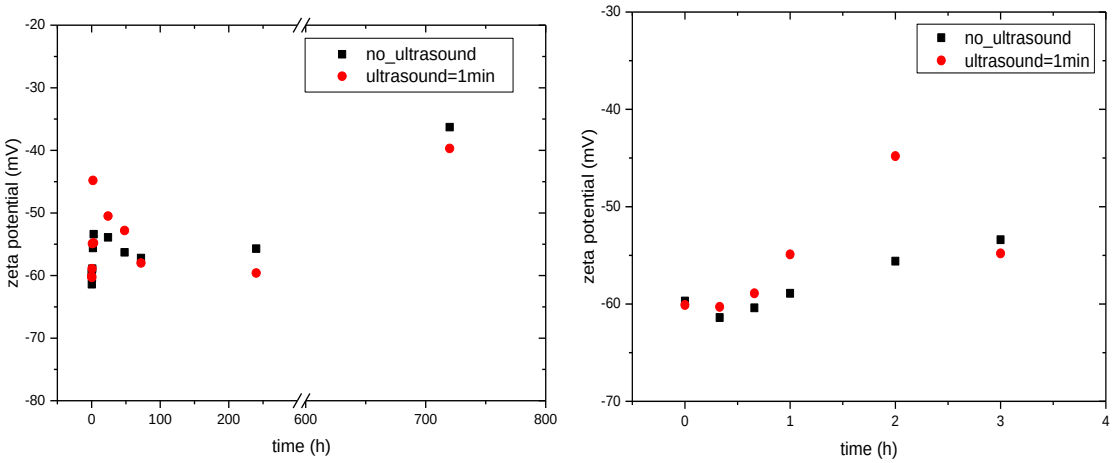
Σχήμα 5.13. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του οξειδίου του πυριτίου τα οποία παρασκευάσθηκαν με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 3) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 5 ppm SDS

Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και ίση με 59.07 m^2/g.

Στο επόμενο αιώρημα που παρασκευάσθηκε προστέθηκε το τασιενεργό SDS σε μεγαλύτερη συγκέντρωση (10 ppm / Πείραμα 4) και μελετήθηκε η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό, (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) συναρτήσει του χρόνου. Η μελέτη αφορά σε αιωρήματα τα οποία είτε δεν δέχθηκαν επεξεργασία με υπερήχους είτε η επεξεργασία περιορίστηκε σε χρονικό διάστημα 1 min. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στις μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού.



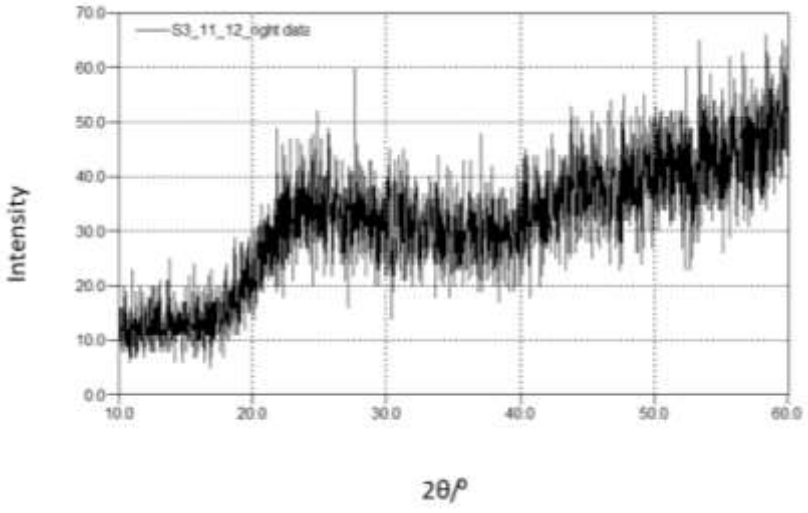
Σχήμα 5.14. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 4 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h



Σχήμα 5.15. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου με / χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία 10 ppm SDS. Συνθήκες Πειράματος 4 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1). (α) Μετρήσεις για t=0 έως t=720h, (β) Μετρήσεις για t=0 έως t=3h

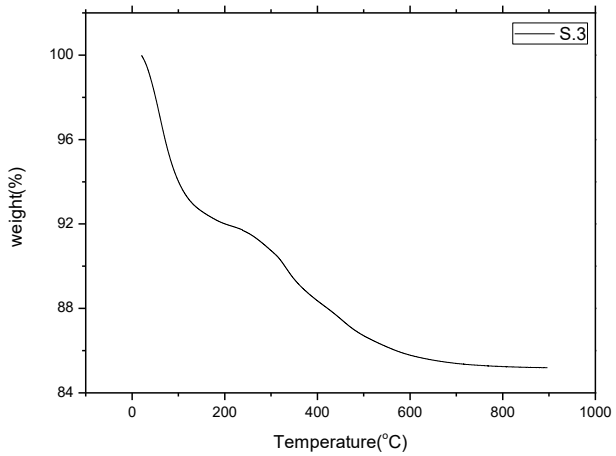
Στο Σχήμα 5.14 γίνεται φανερό πως η χρήση υπερήχων δεν επηρέασε σημαντικά το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του αιωρήματος. Αντίστοιχα, η εφαρμογή υπερήχων στα αιωρήματα δεν επηρέασε σημαντικά τη σταθερότητά τους, όπως εκδηλώνεται από το ζ-δυναμικό των σωματιδίων στο Σχήμα 5.15.

Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του SDS στο παρασκευασθέν αιώρημα, παρασκευάζεται άμορφη σίλικα, όπως γίνεται φανερό από το περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD). Καμία ανάκλαση που αντιστοιχεί σε κρυσταλλικά υλικά δεν παρατηρείται. Επίσης, η ένταση των ακτίνων Χ είναι πολύ χαμηλή και το περιθλασιόγραμμα φαίνεται (Σχήμα 5.16) πως είναι χαρακτηριστικό για ουσίες άμορφες προς τις ακτίνες Χ.



Σχήμα 5.16. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του οξειδίου του πυριτίου το οποίο παρασκευάσθηκε με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 4) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 10 ppm SDS

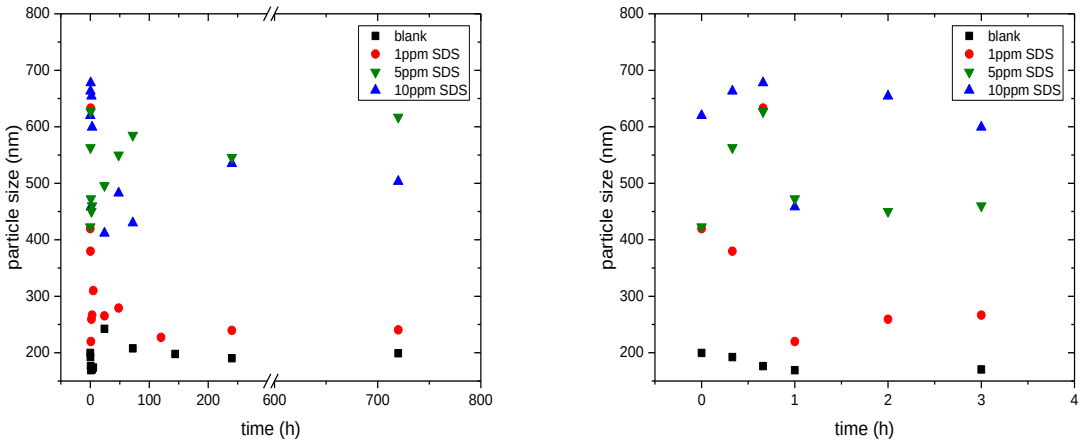
Στο Σχήμα 5.17 παρουσιάζεται το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των νανοσωματιδίων της άμορφης σίλικας. Η μείωση βάρους στο εύρος 100-300 °C οφείλεται στο μετά την υδρόλυση υπολειπόμενο οργανικό μέρος του TEOS (TEOH).



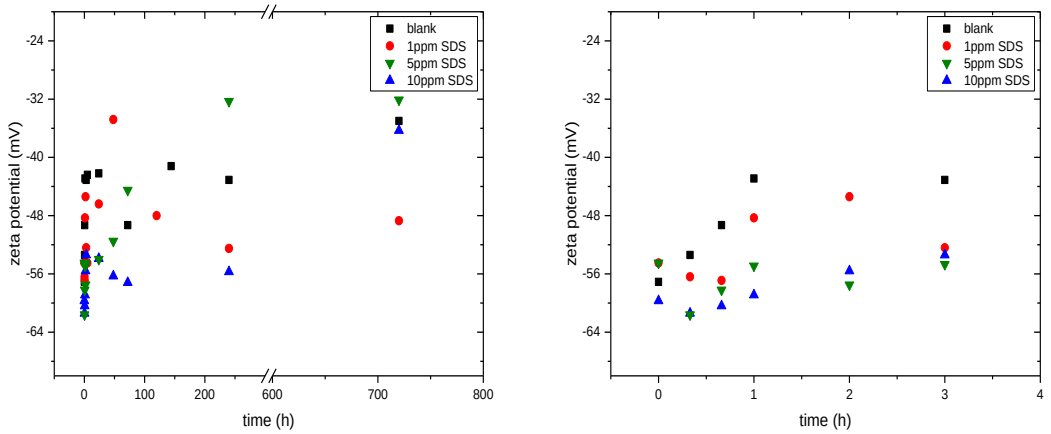
Σχήμα 5.17. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του οξειδίου του πυριτίου τα οποία παρασκευάσθηκαν με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Πείραμα 4) (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία 10 ppm SDS

Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και ίση με 103.50 m^2/g.

Η εφαρμογή υπερήχων για 1 λεπτό δεν μετέβαλε σημαντικά το μέσο μέγεθος των σωματιδίων, ενώ , η αύξηση του χρόνου εφαρμογής υπερήχων (5 και 7 λεπτά) είχε ως αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση των αιωρημάτων, όπως παρατηρείται από την αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων. Επιπλέον, το ζ-δυναμικό φαίνεται να αυξάνεται κατ'απόλυτη τιμή με αύξηση στο χρόνο επεξεργασίας του αιωρήματος με υπερήχους, γεγονός το οποίο οδηγεί σε λιγότερο σταθερά αιωρήματα. Για το λόγο αυτό, μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας του ανιοντικού τασιενεργού SDS στην κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων στα αιωρήματα, όπου δεν είχαν εφαρμοσθεί υπέρηχοι. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται συγκριτικό διάγραμμα για την κατανομή του μεγέθους καθώς και του ζ δυναμικού συναρτήσει του χρόνου για τα αιωρήματα, τα οποία παρασκευάσθηκαν τόσο απουσία όσο και παρουσία του τασιενεργού SDS.



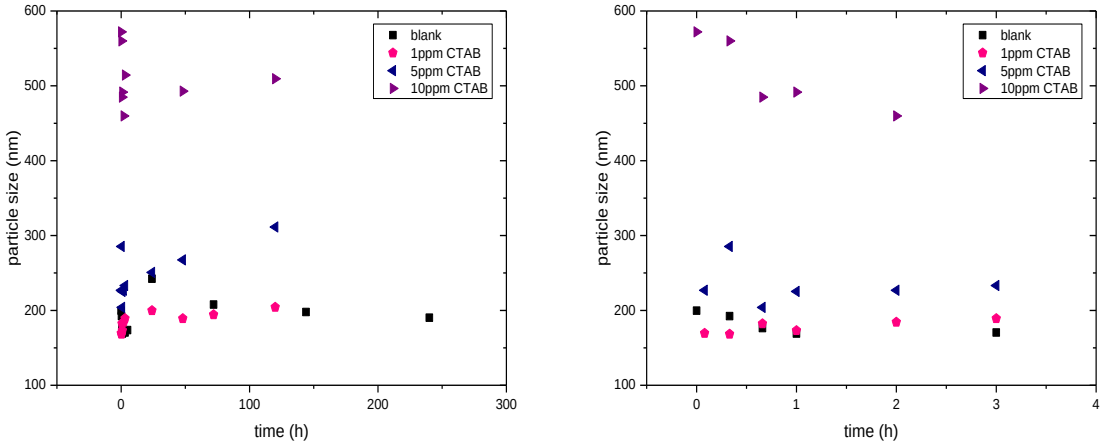
Σχήμα 5.18. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία SDS. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1)



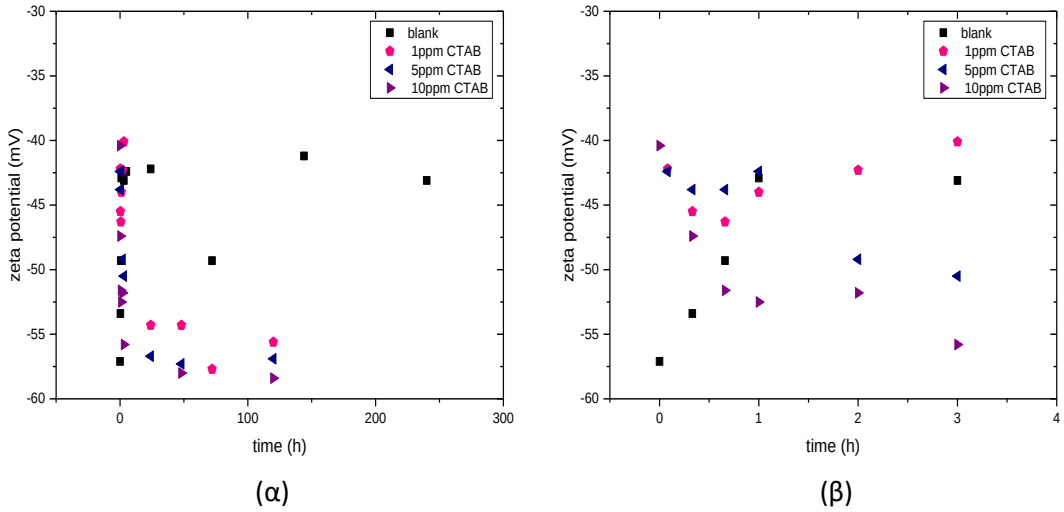
Σχήμα 5.19. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία SDS. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1)

Στο Σχήμα 5.19 παρατηρείται αυξημένο αρνητικό φορτίο, ιδιαίτερα τις περιπτώσεις αιωρημάτων στα οποία έχει πραγματοποιηθεί χρήση SDS υψηλότερων συγκεντρώσεων (5, 10 ppm). Το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στην προσρόφηση του τασιενεργού στα σωματίδια (ανιοντικό τασιενεργό) με αποτέλεσμα τη σύνθεση σταθερότερων αιωρημάτων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το αυξημένο φορτίο θα αναμενόταν να ευνοεί τη σταθερότητα των αιωρημάτων και κατά συνέπεια να εμφανίζεται μικρότερο μέσο μέγεθος. Αντίθετα όμως, τα μέσα μεγέθη των σωματιδίων παρουσία του τασιενεργού ήταν σημαντικά μεγαλύτερα (Σχήμα 5.18). Ενδέχεται να υφίστανται και άλλου τύπου δυνάμεις, πλην των ηλεκτροστατικών, όπως ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου ή γεφυρωτικών δεσμών μεταξύ των σωματιδίων με μόρια του τασιενεργού με αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων, τα οποία εμφανίζουν σταθερότητα συναρτήσει του χρόνου.

Όπως φαίνεται στον Πίνακας 5.1 (Ενότητα 5.1.2), στη συνέχεια μελετήθηκε η συμπεριφορά του αιωρήματος παρουσία ενός κατιοντικού τασιενεργού (CTAB) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η επίδραση των υδατικών διαλυμάτων CTAB στο μέγεθος των σωματιδίων και το ζ-δυναμικό των αιωρημάτων παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα. Η μελέτη αφορά σε αιωρήματα τα οποία δεν δέχθηκαν επεξεργασία με υπερήχους.



Σχήμα 5.20. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1)



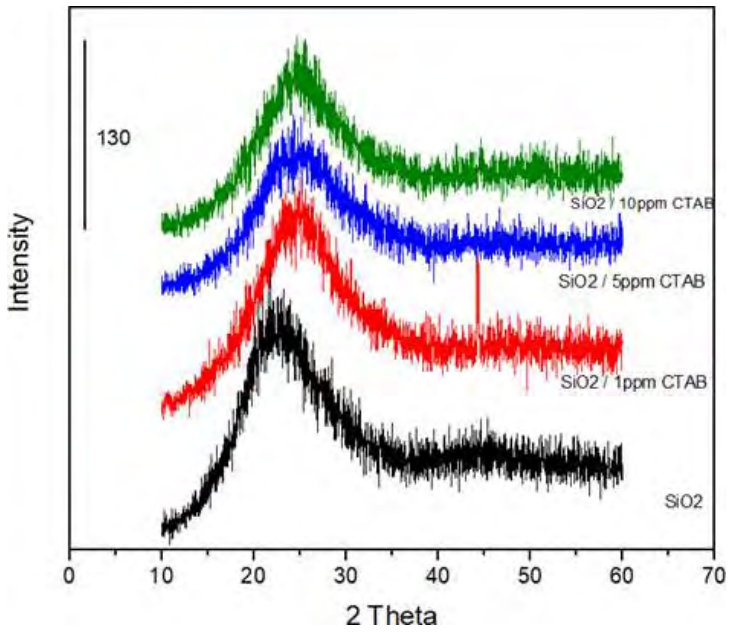
Σχήμα 5.21. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία CTAB. Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1)

Για μικρές συγκεντρώσεις του κατιοντικού τασιενεργού CTAB στο αιώρημα παρατηρείται μικρή επίδραση στο μέγεθος των σωματιδίων (200nm). Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του τασιενεργού, τα σωματίδια παρουσιάζουν μεγαλύτερο μέγεθος (500nm). Πιθανώς η αύξηση της συγκέντρωσης του νερού (προσθήκη υδατικών διαλυμάτων CTAB) οδήγησε στην αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς οπότε και των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων.

Επίσης, αυξανομένης της συγκέντρωσης του CTAB αυξάνεται και η σταθερότητα του αιωρήματος, αφού παρατηρείται μεγαλύτερο ζ-δυναμικό κατ'απόλυτη τιμή. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αντίθετα φορτισμένα σωματίδια (το CTAB είναι κατιοντικό τασιενεργό) αναμενόταν να μειώσουν το δυναμικό του συστήματος κατ' απόλυτη τιμή.

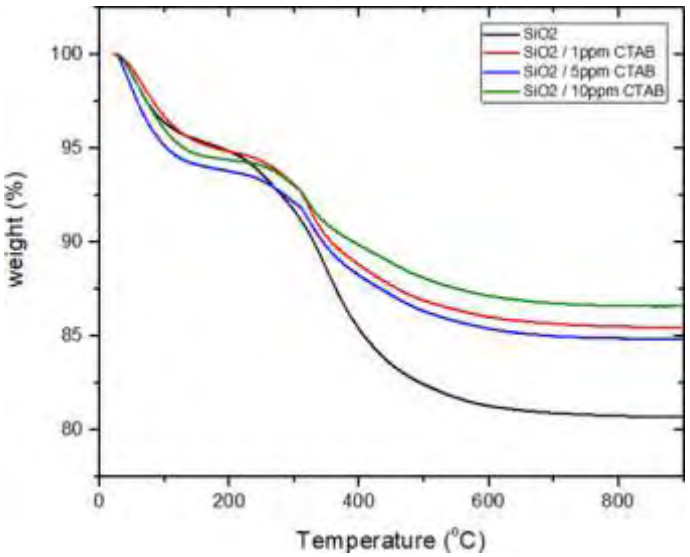
Για αυτό τον λόγο μελετήθηκε στη συνέχεια η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού σε αιωρήματα παρουσία των τασιενεργών ουσιών (SDS, CTAB) τα οποία παρασκευάστηκαν σε αιθανολικά διαλύματα.

Όπως γίνεται φανερό από το περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) τόσο απουσία του κατιοντικού τασιενεργού όσο και παρουσία αυτού σε οποιαδήποτε συγκέντρωση (1 ppm – 10 ppm) παρασκευάζεται άμορφη σίλικα. Δεν παρατηρείται καμία ανάκλαση που αντιστοιχεί σε κρυσταλλικά υλικά, η ένταση των ακτίνων Χ είναι πολύ χαμηλή και το περιθλασιόγραμμα φαίνεται (Σχήμα 5.22) πως είναι χαρακτηριστικό για ουσίες άμορφες προς τις ακτίνες Χ.



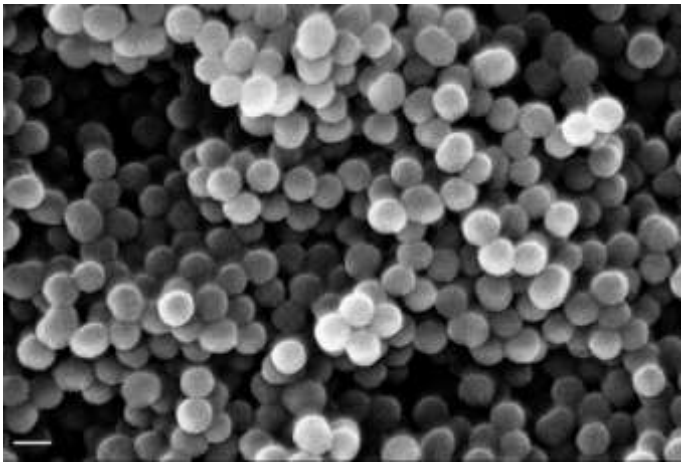
Σχήμα 5.22. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του οξειδίου του πυριτίου το οποίο παρασκευάσθηκε με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία CTAB

Στο Σχήμα 5.23 παρουσιάζεται το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των νανοσωματιδίων της άμορφης σίλικας τόσο απουσία του κατιοντικού τασιενεργού CTAB όσο και παρουσία αυτού σε συγκεντρώσεις 1 ppm – 10 ppm. Η μείωση βάρους στο εύρος 100-300 °C οφείλεται στο μετά την υδρόλυση υπολειπόμενο οργανικό μέρος του TEOS (TEOH).



Σχήμα 5.23. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του οξειδίου του πυριτίου τα οποία παρασκευάσθηκαν με υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) παρουσία CTAB

Η μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων της παρασκευαζόμενης σίλικας μέσω της υδρόλυσης του TEOS απουσία του τασιενεργού CTAB φαίνεται στη φωτογραφία SEM.

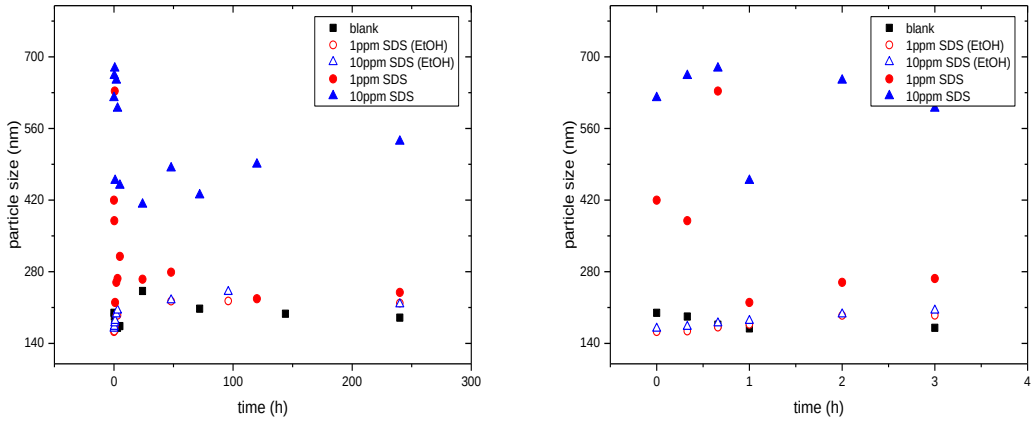


Σχήμα 5.24. Μορφολογία του στερεού το οποίο καταβυθίστηκε στις συνθήκες του Πειράματος 1 (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1) απουσία τασιενεργών ουσιών, (bar=100 nm)

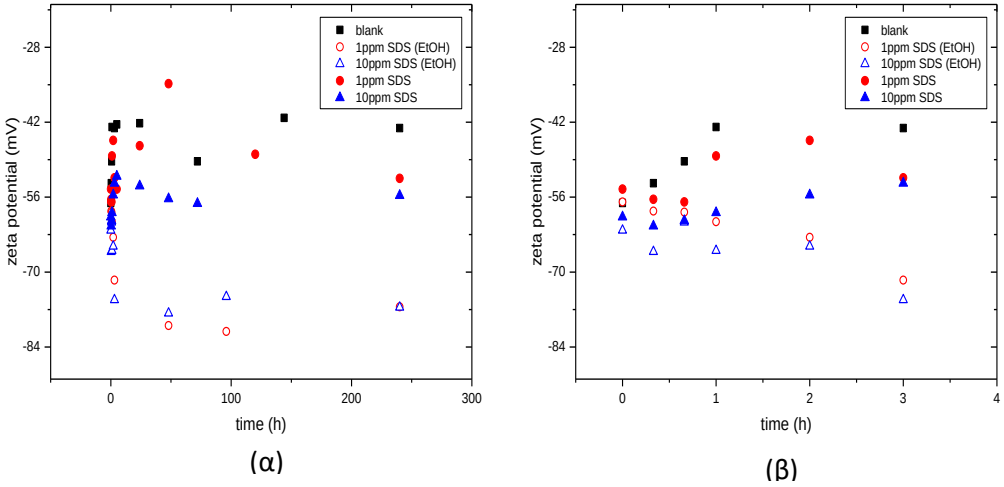
Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του παρασκευαζόμενου στερεού (BET) και είναι ίση με 100.17 m^2/g παρουσία 1 ppm CTAB, 96.86 m^2/g παρουσία 5 ppm CTAB και 62.11 m^2/g παρουσία 10 ppm CTAB.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και του ζ-δυναμικού σε αιωρήματα παρουσία των τασιενεργών ουσιών (SDS, CTAB) τα οποία παρασκευάστηκαν σε

αιθανολικά διαλύματα και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα από τη μελέτη σε αιωρήματα παρουσία υδατικών διαλυμάτων τασιενεργών ουσιών.



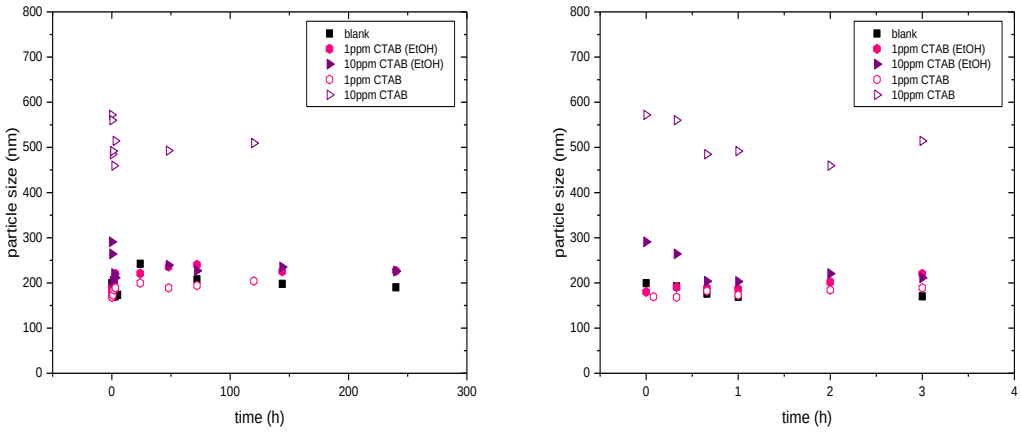
Σχήμα 5.25. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία SDS (υδατικού / αιθανολικού). Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1, Πίνακας 5.2)



Σχήμα 5.26. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία SDS (υδατικού / αιθανολικού). Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1, Πίνακας 5.2)

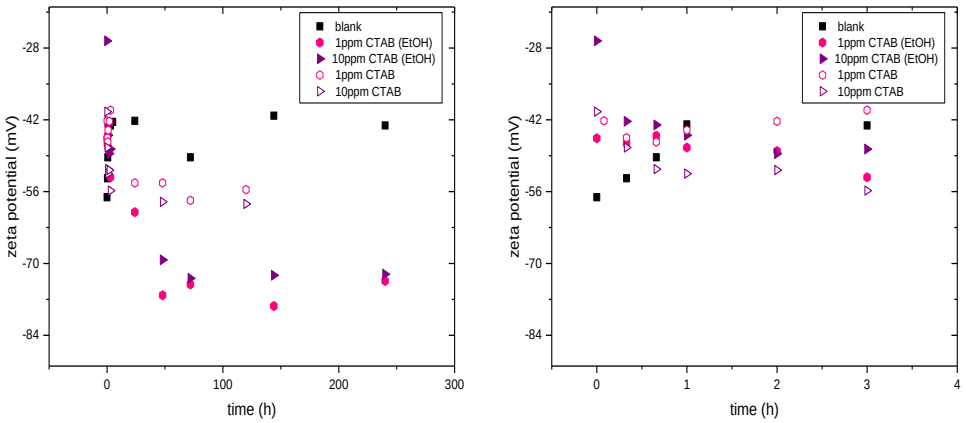
Στο Σχήμα 5.25 παρατηρείται πως η παρουσία του ανιοντικού τασιενεργού οδήγησε σε μικρή αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων της σίλικας, λόγω της ρόφησής του σε αυτά, καθώς μεταξύ των σουλφονομάδων και των σωματιδίων δημιουργούνται δεσμοί υδρογόνου.

Στο Σχήμα 5.26 δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές για το ζ-δυναμικό μεταξύ των αιωρημάτων που παρασκευάστηκαν με αιθανολικά διαλύματα τασιενεργών ουσιών και αυτών που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα. Οι τιμές του ζ-δυναμικού παραμένουν περισσότερο αρνητικές στα αιωρήματα παρουσία της τασιενεργού ουσίας, γεγονός που οφείλεται πιθανώς στην προσρόφησή της στα σωματίδια της σίλικας.



(α) (β)

Σχήμα 5.27. Μέση διάμετρος αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH καταβύθισης συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία CTAB (υδατικού / αιθανολικού). Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1, Πίνακας 5.2)



(α) (β)

Σχήμα 5.28. Μέση τιμή ζ-δυναμικού αιωρημάτων σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου στο μητρικό υγρό από την υδρόλυση TEOS σε NH_3/EtOH συναρτήσει του χρόνου χωρίς τη χρήση υπερήχων, παρουσία CTAB (υδατικού / αιθανολικού). Συνθήκες Πειραμάτων (Ενότητα 5.1.2, Πίνακας 5.1, Πίνακας 5.2)

Μικρή αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων παρατηρήθηκε και παρουσία του κατιοντικού τασιενεργού (CTAB) λόγω της ρόφησής του στα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια της σίλικας (Σχήμα 5.27).

Παρουσία CTAB στα αιωρήματα της σίλικας (σε αντίθεση με την περίπτωση της απουσίας του τασιενεργού από τα αιωρήματα), το ζ-δυναμικό αυξήθηκε κατ'απόλυτη τιμή μετά την πάροδο περίπου 50 ωρών. Το γεγονός αυτό δηλώνει δυναμική εξέλιξη της αλληλεπίδρασης του CTAB με τα σωματίδια των αιωρημάτων (Σχήμα 5.28).

Πίνακας 5.3. Σύνθεση αιωρημάτων σωματιδίων του οξειδίου του πυριτίου (σίλικα / SiO_2) απουσία και παρουσία τασιενεργών ουσιών (SDS, CTAB) - Αποτελέσματα

Παρασκευή στερεού (συνθήκες)	Προσθήκη τασιενεργού	Συγκέντρωση / ppm	Ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων με XRD	Ταυτοποίηση με φωτογραφίες SEM	Μέσο μέγεθος / μm	Μέση τιμή δυναμικού ζ / mV
Πείραμα 1 $Si(OCH_2CH_3)$ (M): 0,29 NH_3 (M): 0,67	-	-	άμορφο	άμορφο	1. 150 εως 200 (χωρίς υπερήχους) 2. Όχι επίδραση (με υπερήχους 1,2,5,7 min)	1. -30 έως -60 (χωρίς υπερήχους) 2 υψηλότερες και σταθερότερες τιμές (με υπερήχους 1,2,5,7 min)
Πείραμα 2 $Si(OCH_2CH_3)$ (M): 0,29 NH_3 (M): 0,67	SDS	1	άμορφο		1. 250 περίπου(χωρίς υπερήχους) 2. συσσωμάτωση (με υπερήχους 2,5,7min)	1. -40 έως -70 (χωρίς υπερήχους) 2. αύξηση κατ'απόλυτη τιμή (με υπερήχους)
Πείραμα 3 $Si(OCH_2CH_3)$ (M): 0,29 NH_3 (M): 0,67	SDS	5	άμορφο		1. 600 (χωρίς υπερήχους) 2. Όχι μεταβολή (με υπερήχους 1 min)	1. -60 έως -30 (χωρίς υπερήχους) 2. Όχι επίδραση στη σταθερότητα (με υπερήχους 1 min)
Πείραμα 4 $Si(OCH_2CH_3)$ (M): 0,29 NH_3 (M): 0,67	SDS	10	άμορφο		1. 500 εως 700 (χωρίς υπερήχους) 2. Όχι μεταβολή (με υπερήχους 1 min)	1. -60 έως -40 2. Όχι επίδραση στη σταθερότητα (με υπερήχους 1 min)
Πείραμα 5 $Si(OCH_2CH_3)$ (M): 0,29 NH_3 (M): 0,67	CTAB	1	άμορφο		1. 150 εως 200 (χωρίς υπερήχους)	1. -40 έως -57 (χωρίς υπερήχους)
Πείραμα 6 $Si(OCH_2CH_3)$ (M): 0,29 NH_3 (M): 0,67	CTAB	5	άμορφο		1. 200 εως 300 (χωρίς υπερήχους)	1. -40 έως -57 (χωρίς υπερήχους)
Πείραμα 7 $Si(OCH_2CH_3)$ (M): 0,29 NH_3 (M): 0,67	CTAB	10	άμορφο		1. 500 (χωρίς υπερήχους)	1. -40 έως -57 (χωρίς υπερήχους)
Πείραμα 8 $Si(OCH_2CH_3)$ (M): 0,29 NH_3 (M): 0,67	SDS (αιθανολικό)	1			140 εως 200 (χωρίς υπερήχους)	-56 εως -80 (χωρίς υπερήχους)
Πείραμα 9 $Si(OCH_2CH_3)$ (M): 0,29 NH_3 (M): 0,67	SDS (αιθανολικό)	10			140 εως 200 (χωρίς υπερήχους)	-56 εως -80 (χωρίς υπερήχους)
Πείραμα 10 $Si(OCH_2CH_3)$ (M): 0,29 NH_3 (M): 0,67	CTAB (αιθανολικό)	1			150 εως 200 (χωρίς υπερήχους)	-40 εως -56 (χωρίς υπερήχους)
Πείραμα 11 $Si(OCH_2CH_3)$ (M): 0,29 NH_3 (M): 0,67	CTAB (αιθανολικό)	10			500 εως 600 (χωρίς υπερήχους)	-40 εως -58 (χωρίς υπερήχους)

Συμπερασματικά, η χρήση υπερήχων στα αιωρήματα νανοσωματιδίων σίλικας επηρέασε το μέσο μέγεθος των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή των υπερήχων για χρόνο μεγαλύτερο των 5 λεπτών είχε ως αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση των σωματιδίων των αιωρημάτων. Η χρήση του ανιοντικού τασιενεργού SDS οδήγησε σε σύνθεση σταθερότερων αιωρημάτων, αφού στην περίπτωση αυτή μετρήθηκε μεγαλύτερο ζ δυναμικό κατ' απόλυτη τιμή. Επίσης, η αύξηση της αναλογίας νερού-αιθανόλης κατά την παρασκευή των αιωρημάτων οδήγησε σε αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Το γεγονός αυτό προκύπτει, πιθανώς, λόγω της αύξησης της διηλεκτρικής σταθεράς και της ισχυροποίησης των δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων. Τέλος, ανεξάρτητα από την παρουσία ή όχι των τασιενεργών ουσιών στα αιωρήματα, η μορφολογία του στερεού που παρασκευάστηκε δεν επηρεάστηκε, καθώς σε κάθε περίπτωση αυτό ήταν άμορφο.

5.3 Βιβλιογραφία 5ου Κεφαλαίου

1. T.K. Singh, C.L.J., S.K. Sharma, S.S. Singh, *Preparation of dispersed silica by hydrolysis of tetraethyl orthosilicate.* Indian J. Eng. Mater S, 1999. **6**: p. 349-351.

6 Εναπόθεση Υλικών σε Κονιάματα / Διάλυση

6.1 Εναπόθεση Υλικών Σε Κονιάματα

6.1.1 Πειραματική διάταξη / διαδικασία

Το κονιοποιημένο μάρμαρο Διονύσου καθώς και τρία ακόμα κονιάματα τα οποία διέφεραν ως προς τη σύσταση $CaCO_3/SiO_2$ χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα αντιπροσωπευτικων δομικών υλικών τα οποία υφίστανται επεξεργασία με τη δημιουργία στην επιφάνειά τους με νανοσωματίδια, των οποίων η σύνθεση και η σταθερότητα παρουσιάσθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια. Το μάρμαρο Διονύσου χρησιμοποιήθηκε ως μοντέλο των ασβεστιτικών δομικών υλικών και τα τρία κονιάματα ήταν ιστορικά της Ελληνιστικής Περιόδου τα οποία είχαν υποστεί φθορά λόγω της έκθεσής τους στο περιβάλλον μέχρι τη συλλογή τους. Συγκεκριμένα, στα υποστρώματα, τα οποία δοκιμάσθηκαν εναποτέθηκαν $CaCO_3$, SiO_2 καθώς και συνδυασμοί αιωρημάτων σωματιδίων, η σύσταση των οποίων σε περιεκτικόττα σε $CaCO_3$ και SiO_2 διέφερε (Σύνθετο υλικό 1 (ΣΥ1) / Σύνθετο υλικό 2 (ΣΥ2)). Ο στόχος ήταν η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας των υποστρωμάτων στην προστασία τους από την φθορά λόγω διάλυσής τους λόγω έκθεσης στην υγρή καθίζηση.

- Σύνθεση αιωρημάτων $CaCO_3$ / SiO_2

Το $CaCO_3$ παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που οδηγούσε σε άμορφο ανθρακικό ασβέστιο (ACC). Συγκεκριμένα, σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου όγκου (batch) 0.15 dm^3 προστέθηκαν ανθρακικό διμεθύλιο (dimethyl carbonate, DMC), διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) και στη συνέχεια διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου ($CaCl_2$) (Σχήμα 6.1). Το αιώρημα ομογενοποιήθηκε με ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 2.5 min (Πίνακας 6.1) [1]. Η άμορφη σίλικα παρασκευάστηκε όταν σε batch αντιδραστήρα εισήχθησαν αιθανόλη (C_2H_5OH, 95%) και αμμωνία (NH_3, 32%) μέχρι τελικού όγκου 0.115 dm^3 και τα αιωρήματα ομογενοποιήθηκαν με μαγνητική ανάδευση. Στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα TEOS και η ανάδευση συνεχίσθηκε για ακόμα 10min σύμφωνα με τις συνθήκες που περιγράφονται στον Πίνακα 6.2 [2].

- Σύνθεση ΣΥ1 και ΣΥ2

Το ΣΥ1 παρασκευάσθηκε με προσθήκη σωματιδίων SiO_2 σε αιώρημα ACC. Σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου όγκου (batch) 0.15 dm^3, στον οποίο υπήρχε ποσότητα SiO_2 (0,02g) προστέθηκαν DMC, διάλυμα NaCl και στη συνέχεια διάλυμα $CaCl_2$ (Σχήμα 6.1). Το αιώρημα ομογενοποιήθηκε με ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 2.5 min [1] (

Πίνακας *6.1*).

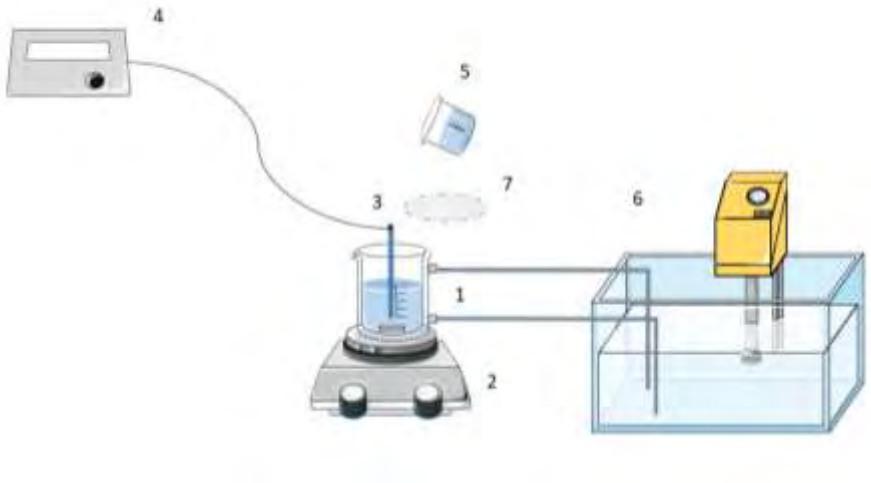
Το ΣΥ2 παρασκευάσθηκε με προσθήκη στερεού ACC σε αιώρημα νανοσωματιδίων SiO_2. Συγκεκριμένα, σε batch αντιδραστήρα εισήχθη προζυγισμένη ποσότητα ACC (0,07g), προστέθηκαν στη συνέχεια αιθανόλη (C_2H_5OH, 95%) και αμμωνία (NH_3, 32%) μέχρι τελικού όγκου 0.115 dm^3 και τα αιωρήματα ομογενοποιήθηκαν με μαγνητική ανάδευση. Στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα TEOS και η ανάδευση συνεχίσθηκε για ακόμα 10min [2] (Σχήμα 6.1), (Πίνακας 6.2).

Πίνακας 6.1. Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης $CaCO_3$ (ACC)

Διαλύματα	Παράμετρος	
1	Συγκέντρωση DMC στον αντιδραστήρα (M)	0,05
2	Συγκέντρωση $CaCl_2.2H_2O$ στον αντιδραστήρα (M)	0,01
3	Συγκέντρωση NaOH στον αντιδραστήρα (M)	0,10
	Θερμοκρασία (^oC)	25,00
	Διάρκεια σύνθεσης (min)	2,50

Πίνακας 6.2. Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης SiO_2

Παράμετρος	
Συγκέντρωση $Si(OCH_2CH_3)$ (M)	0,29
Συγκέντρωση NH_3 (M)	0,67
Θερμοκρασία (^oC)	25,00
Διάρκεια σύνθεσης (h)	1,50



Σχήμα 6.1. Πειραματική διάταξη σύνθεσης υλικών εναπόθεσης. 1: batch αντιδραστήρας,

2: μαγνητικός αναδευτήρας, 3: ηλεκτρόδιο υάλου/Ag/AgCl, 4: πεχάμετρο, 5: προστιθέμενα διαλύματα, 6: θερμοστατούμενο λουτρό, 7: πώμα

- Εναπόθεση υλικών προστασίας σε υπόστρωμα

- Επιλογή βέλτιστου τρόπου εναπόθεσης $CaCO_3$ και SiO_2

Το κονιοποιημένο μάρμαρο Διονύσου χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα εναπόθεσης νανοσωματιδίων $CaCO_3$ και SiO_2, προκειμένου ελεγχθεί η επίδραση της εφαρμογής των αιωρημάτων σωματιδίων στην προστασία του από την έκθεση σε όξινα ακόρεστα διαλύματα. Πλάκες μαρμάρου Διονύσου αλέθονταν σε σφαιρόμυλο, μέχρι να σχηματισθούν κονιοποιημένα σωματίδια με μεγέθη 500-1500 μm. Κάθε ένα από αυτά τα σωματίδια περιείχε ένα μεγάλο αριθμό κόκκων μαρμάρου που αποτελούνται κατά κύριο λόγο από κρυσταλλίτες ασβεστίτη, οι οποίοι διαχωρίζονται μέσω σωματιδίων οξειδίου του πυριτίου. Τα σωματίδια του μαρμάρου Διονύσου αναπαριστούν τις επίπεδες μαρμάρινες επιφάνειες από άποψη χημικής και ορυκτολογικής σύστασης.

Τρεις μέθοδοι εφαρμόστηκαν για την εναπόθεση νανοσωματιδίων ACC σε μάρμαρο Διονύσου: Σύμφωνα με την **πρώτη μέθοδο (μέθοδος CCA)**, το κονιοποιημένο μάρμαρο Διονύσου αιωρήθηκε στο μείγμα διαλυμάτων DMC και $CaCl_2$. Το αιώρημα του κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου αναμείχθηκε μέχρι να γίνει ομοιογενές και στη συνέχεια, διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου προστέθηκε για να γίνει το αιώρημα αλκαλικό (pH≈10) και να ξεκινήσει η υδρόλυση του DMC, η οποία είχε ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του ACC. Στη **δεύτερη μέθοδο (μέθοδος CCB)**, το μάρμαρο Διονύσου εισήχθη στα διαλύματα μείγμα αμέσως μετά την έναρξη του σχηματισμού ACC. Στην **τρίτη μέθοδο, (μέθοδος CCC)**, το μάρμαρο Διονύσου βρισκόταν ήδη υπό αιώρηση όταν ξεκίνησε η εισαγωγή των διαλυμάτων και την υδρόλυση του DMC. Σε όλες τις μεθόδους πραγματοποιήθηκε εναπόθεση του ACC στους κόκκους του μαρμάρου Διονύσου, διέφεραν όμως ως προς τη χρονική στιγμή της εναπόθεσης: στη CCA μέθοδο, το ACC εναποτέθηκε in situ στο μάρμαρο Διονύσου, στη CCB τα σωματίδια του αιωρήματος ACC αλληλεπίδρασαν με το υπόστρωμα, ενώ στη CCC το μάρμαρο Διονύσου είχε ήδη ενυδατωθεί πριν την εναπόθεση του ACC στους κόκκους του.

Η εναπόθεση άμορφων νανοσωματιδίων SiO_2 σε μάρμαρο Διονύσου έγινε με δύο μεθόδους: Σύμφωνα με την **πρώτη μέθοδο (AmSiA)**, κατά την οποία το μάρμαρο Διονύσου σε σκόνη αιωρήθηκε στο διάλυμα αιθανόλης-αμμωνίας και ακολούθησε η εισαγωγή και η επακόλουθη υδρόλυση του TEOS, και της **δεύτερης μεθόδου (AmSiB)**, κατά την οποία το κονιοποιημένο μάρμαρο Διονύσου προστέθηκε μετά την έναρξη της ταχείας υδρόλυσης του TEOS. Τα στερεά στο τέλος της σύνθεσης διαχωρίστηκαν από το υγρό με διήθηση και ακολούθησαν μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας τους (BET).

Η μορφολογία των παρασκευασμάτων μελετήθηκε μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Επιλέχθηκε ο βέλτιστος τρόπος εναπόθεσης του ACC και του SiO_2 βάσει του ρυθμού διάλυσης του μαρμάρου Διονύσου παρουσία της εκάστοτε επικάλυψης, των φωτογραφιών SEM και των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους σε κάθε περίπτωση.

Τα υλικά τα οποία συντέθηκαν, εναποτέθηκαν (με τη βέλτιστη μέθοδο) στο εκάστοτε υπόστρωμα. Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά: κονιοποιημένο μάρμαρο Διονύσου

- Διάλυση υποστρώματος κατόπιν επεξεργασίας με επικάλυψη

Κάθε υπόστρωμα υποβλήθηκε σε επεξεργασία με παρασκευάσματα τα οποία συντέθηκαν (ACC, SiO_2, ΣΥ1, ΣΥ2). Η επίδραση των υλικών αυτών στην προστασία του

εκάστοτε υποστρώματος εξετάστηκε με την έκθεσή τους σε ακόρεστα, ελαφρώς όξινα διαλύματα (Πίνακας 6.3). Τα ακόρεστα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε θερμοστατούμενο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Εκεί πραγματοποιήθηκε ανάμιξη των διαλυμάτων $CaCl_2.2H_2O$ και $NaHCO_3$. Η ιοντική ισχύς ρυθμίστηκε με προσθήκη ποσότητας NaCl και το pH σταθεροποιήθηκε με προθήκη ποσότητας HCl. Τέλος, προστέθηκαν 0,1g ουσίας προς διάλυση.

Το pH των διαλυμάτων αυξήθηκε ως αποτέλεσμα της διάλυσης του ανθρακικού ασβεστίου:

$$H_2O + CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$$

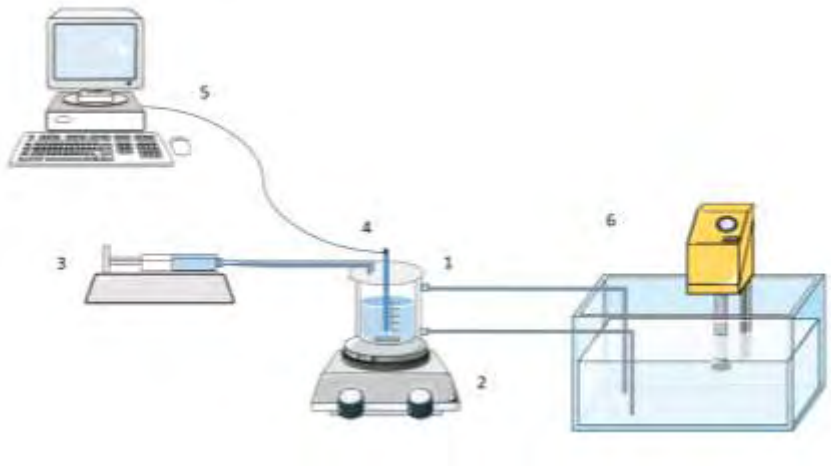
Αλλαγές στο pH του διαλύματος τόσο μικρές όσο 0,01 μονάδες pH προκάλεσαν την προσθήκη προτύπου διαλύματος HCl (0,01 M) μέσω της σύριγγας ακριβείας ενός συστήματος ελέγχου pH (Σχήμα 6.2).

Η διαδικασία διάλυσης πραγματοποιήθηκε σε σταθερό pH έως ότου ο υποκορεσμός του διαλύματος μειώθηκε αρκετά ώστε να σταματήσει τις προσθήκες, λόγω του ότι το pH έφτασε σε ένα σημείο όπου ήταν πρακτικά αμετάβλητο. Τα δείγματα αποσύρθηκαν και διηθήθηκαν μέσω φίλτρων μεμβράνης (0,1 μm).

Τα διηθήματα αναλύθηκαν για ολικό ασβέστιο με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 300) και για διαλυμένα πυριτικά φασματοφωτομετρικά (Perkin Elmer lambda 35).

Πίνακας 6.3. Πειραματικές συνθήκες μελέτης της κινητικής της διάλυσης μαρμάρου Διονύσου σε ακόρεστα διαλύματα ανθρακικού ασβεστίου. 25^0C, pH 6.50, 0.1M NaCl

Διαλύματα	Παράμετρος	
1	Συγκέντρωση $NaHCO_3$ στον αντιδραστήρα (M)	$1{,}25\ 10^{-3}$
2	Συγκέντρωση $CaCl_2.2H_2O$ στον αντιδραστήρα (M)	$1{,}25\ 10^{-3}$
3	Συγκέντρωση NaCl στον αντιδραστήρα (M)	0,1
	Θερμοκρασία (^{o}C)	25
	pH	6,5



Σχήμα 6.2. Πειραματική διάταξη διάλυσης υλικών εναπόθεσης. 1: batch αντιδραστήρας, 2: μαγνητικός αναδευτήρας, 3: εμβολοφόρες αντλίες για προστιθέμενα διαλύματα, 4: ηλεκτρόδιο υάλου/Ag/AgCl, 5: ηλεκτρονικός υπολογιστής, 6: θερμοστατούμενο λουτρό

6.1.2 Αποτελέσματα

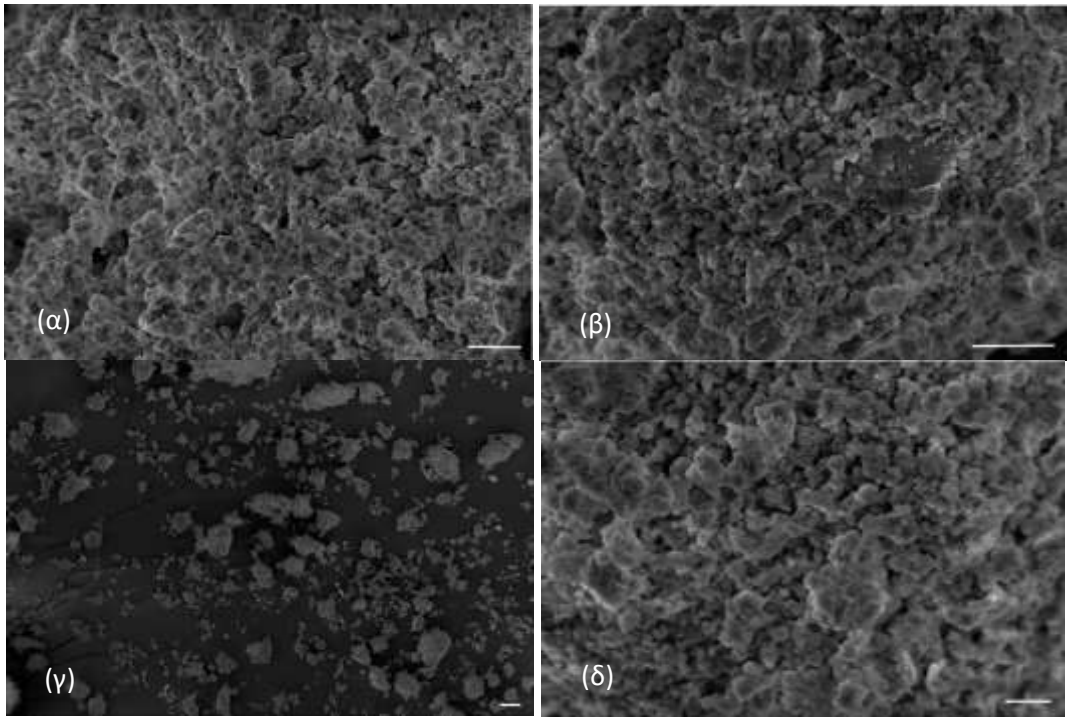
- Εναπόθεση ACC / SiO_2 – Εύρεση βέλτιστης μεθόδου εναπόθεσης

Όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.4) η επεξεργασία της επιφάνειας του μαρμάρου Διονύσου με νανοσωματίδια ACC μείωσε την ειδική επιφάνεια (SSA) και το πορώδες του υλικού εναπόθεσης, με τις δύο πρώτες μεθόδους, ενώ με χρήση της τρίτης μεθόδου, το πορώδες του υλικού παρέμεινε το ίδιο. Αυτή η μείωση υποδηλώνει ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ACC και σωματιδίων μαρμάρου, γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα τη φραγή των μεγαλύτερων πόρων. Όπως φαίνεται, τα σωματίδια ACC προσκολλήθηκαν στο μάρμαρο ανεξάρτητα από τη μέθοδο εφαρμογής με ποσοστό επικάλυψης περίπου 3-4% w/w. Το μάρμαρο Διονύσου φαίνεται στο Σχήμα 6.3, ενώ η επικάλυψη των κόκκων του μαρμάρου Διονύσου με νανοσωματίδια ACC φαίνεται στις παρακάτω εικόνες SEM. Κατά την επικάλυψη με χρήση των δύο πρώτων μεθόδων, στην επιφάνεια του μαρμάρου σχηματίστηκε ένα μάλλον παχύ στρώμα ACC (ίσως λίγο καλύτερη κάλυψη σύμφωνα με την 1η μέθοδο), ενώ με την τρίτη μέθοδο φαίνεται μικρότερη επικάλυψη των κόκκων με ACC.

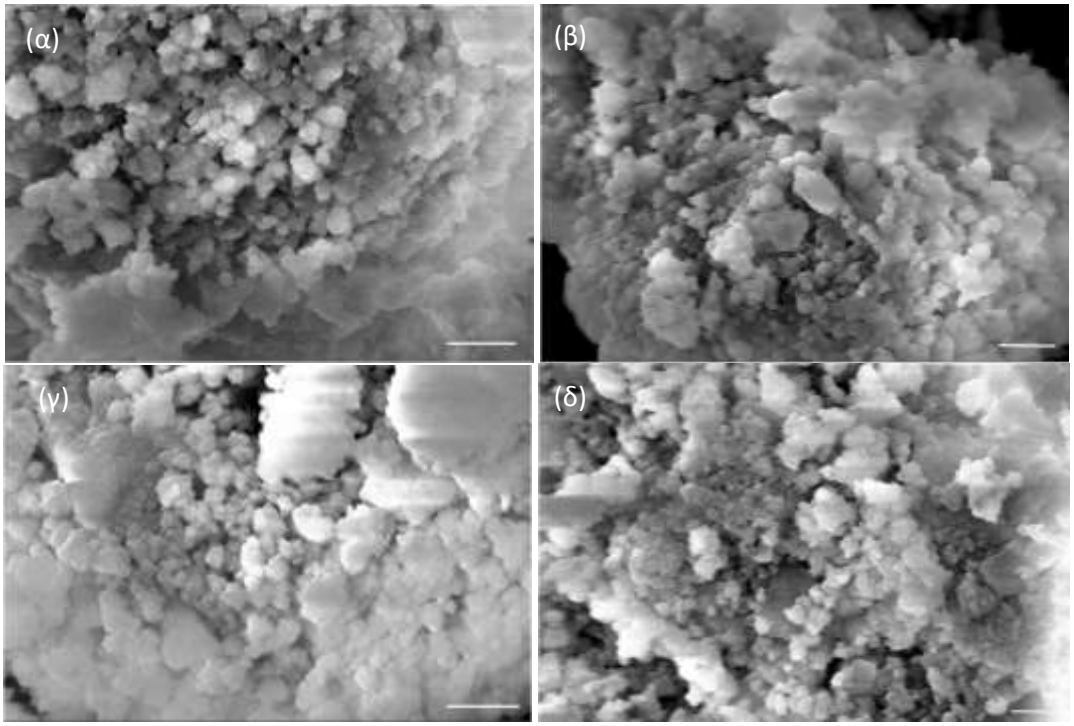
Για το λόγο αυτό, δεν μελετήθηκε περαιτέρω το υλικό αυτό. Η υψηλή κάλυψη της επιφάνειας, επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του μετρούμενου όγκου των πόρων, καθώς παρουσίασε μείωση κατά 50% για τις 2 πρώτες μεθόδους επικάλυψης του μαρμάρου με ACC. Αυτό σημαίνει ότι τα σωματίδια του ACC τα οποία επικάλυψαν την επιφάνεια του μαρμάρου, φαίνεται ότι εισχώρησαν στους πόρους του υλικού, προκαλώντας μείωση στον όγκο των πόρων του. Στις τιμές της ειδικής επιφάνειας BET του κονιοποιημένου μαρμάρου παρατηρήθηκε αντίστοιχη μικρή μείωση, μετά την εναπόθεση του άμορφου ανθρακικού ασβεστίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το μάρμαρο έχει χαμηλό πορώδες, το οποίο ωστόσο αυξάνεται κατά τη φθορά του λόγω διάλυσης. Η φθορά αυτή φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα ιδιαίτερα στα όρια των κόκκων.

Πίνακας 6.4.Ειδική επιφάνεια (BET), όγκος πόρων (υπολογισμένος από την ισόθερμη BET) και ποσότητα στερεού που εναποτίθεται στο κονιοποιημένο μάρμαρο Διονύσου

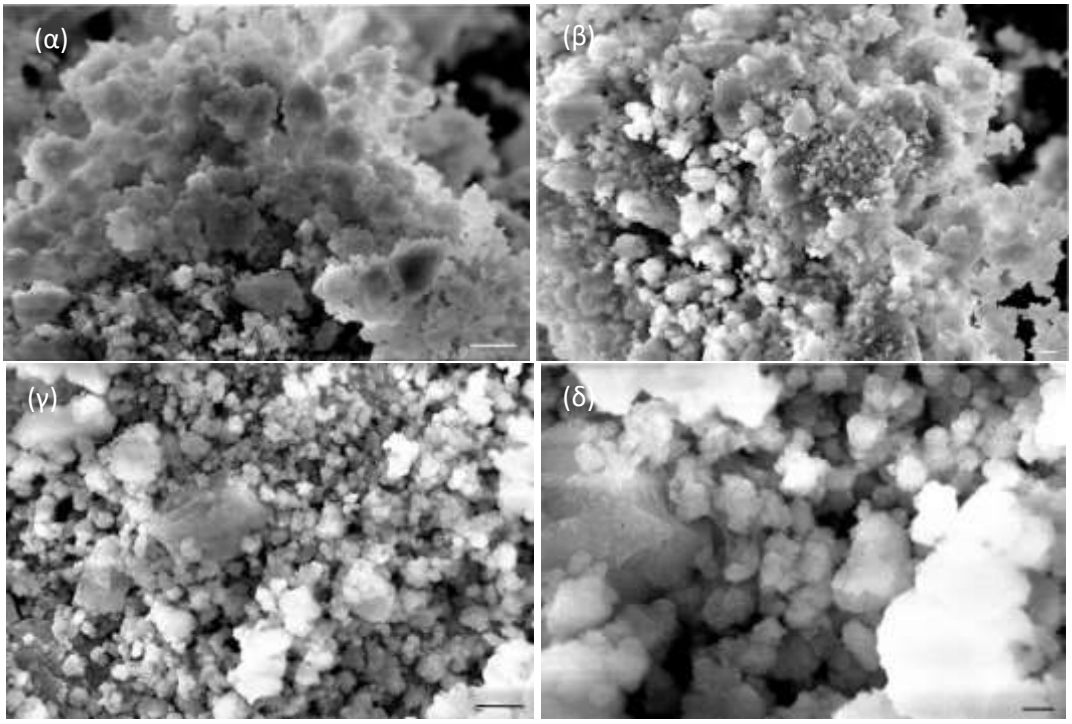
Υλικό	BET Ειδική επιφάνεια (BET) (m^2/g)	Πορώδες (cm^3/g)	% w/w $CaCO_3/SiO_2$
Κονιοποιημένο μάρμαρο Διονύσου	8,4	0,029	
$CaCO_3$ (ACC)	4,7	0,006	
CCA μέθοδος εναπόθεσης ή επικάλυψης $CaCO_3$	7,8	0,012	2,9
CCB μέθοδος εναπόθεσης ή επικάλυψης $CaCO_3$	7,9	0,015	2,8
CCC μέθοδος εναπόθεσης ή επικάλυψης $CaCO_3$	7,8	0,029	4,1
$AmSiO_2$	32,5	0,103	
AmSiA μέθοδος εναπόθεσης ή επικάλυψης SiO_2	23,7	0,110	13,9
AmSiB μέθοδος εναπόθεσης ή επικάλυψης SiO_2	22,0	0,065	13,7



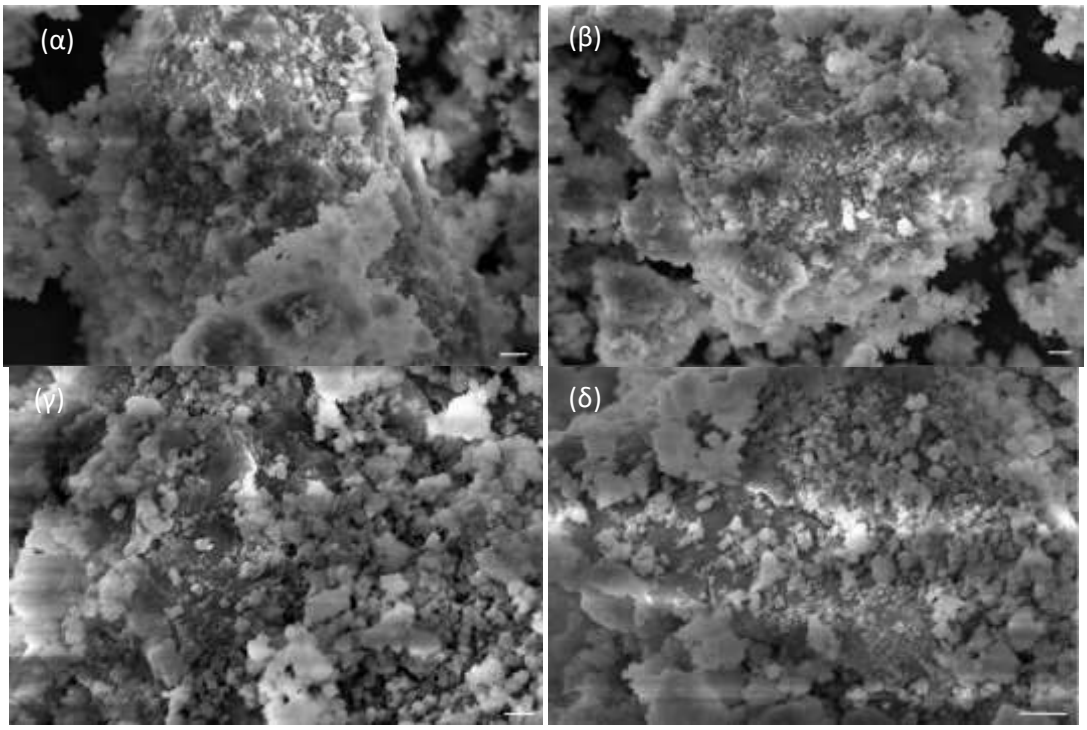
Σχήμα 6.3. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου (α)(bar=2 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=20 μm), (δ) (bar=1 μm)



Σχήμα 6.4. Επιφανειακή κάλυψη κόκκων μαρμάρου Διονύσου με ACC, μέθοδος CCA (bar=1 μm)

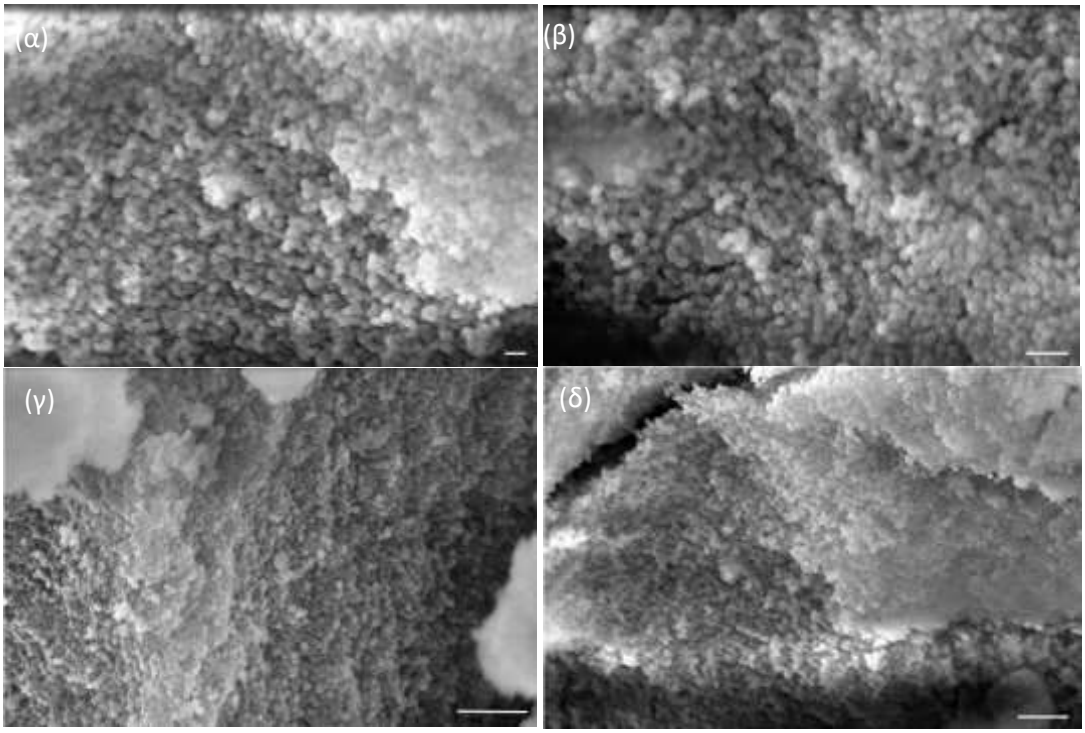


Σχήμα 6.5. Επιφανειακή κάλυψη κόκκων μαρμάρου Διονύσου με ACC, μέθοδος CCB: (α) (bar=2 μm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=200 nm)

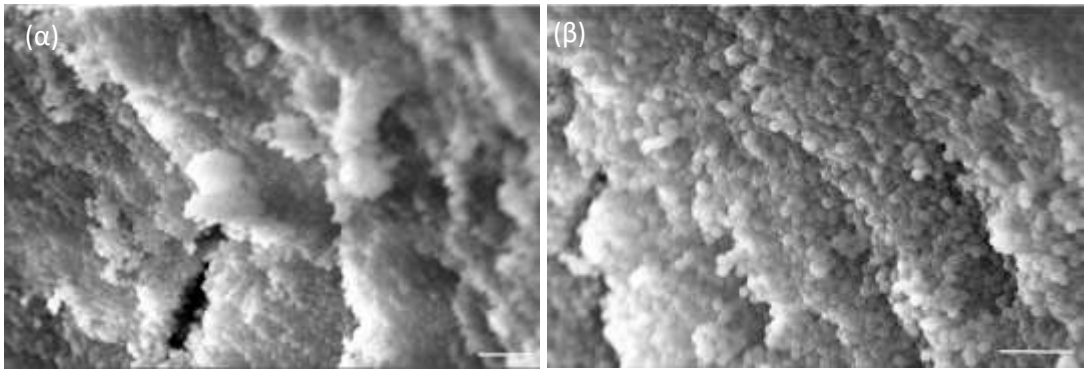


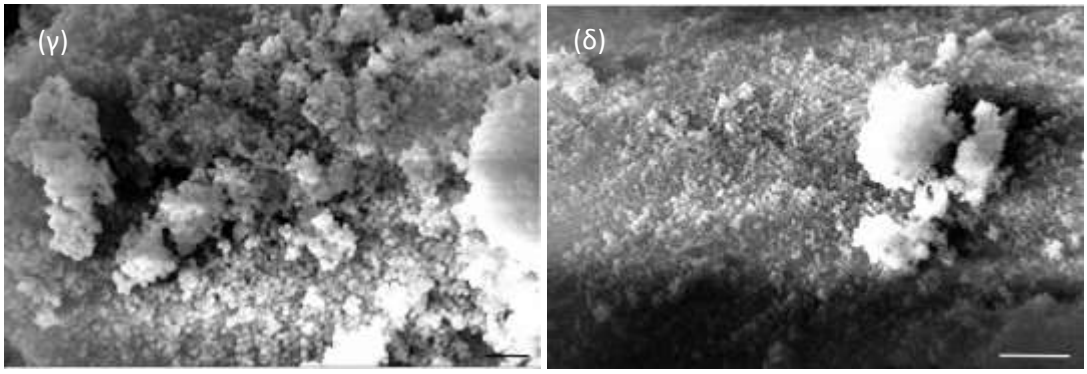
Σχήμα 6.6. Επιφανειακή κάλυψη κόκκων μαρμάρου Διονύσου με ACC, μέθοδος CCC: (α) (bar=2 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=2 μm)

Κατά την επεξεργασία του στερεού με SiO_2 η ειδική επιφάνειά του αυξήθηκε σε ένα βαθμό (Πίνακας 6.4), γεγονός που επιβεβαίωσε ότι το σύνθετο υλικό κόκκων μαρμάρου Διονύσου-$AmSiO_2$ δεν ήταν απλώς ένα μηχανικό μείγμα (ένα μηχανικό μείγμα δύο συστατικών αναμένεται να δώσει ειδική επιφάνεια περίπου ίση με 11 $m^2 \cdot g^{-1}$). Η ταυτόχρονη αύξηση του όγκου των πόρων του σύνθετου υλικού υποδηλώνει ότι η εναπόθεση των σωματιδίων άμορφου πυριτίου έγινε σε «αφράτα» στρώματα, επιτρέποντας την ύπαρξη μεγαλύτερων πόρων στα σύνθετα υλικά. Υπό αυτή την έννοια, η μέθοδος εναπόθεσης AmSiB αντιστοιχούσε σε μια πιο συμπαγή εναπόθεση, παρόλο που το ποσοστό κατά βάρος ήταν το ίδιο με το AmSiA.



Σχήμα 6.7. Επιφανειακή κάλυψη κόκκων μαρμάρου Διονύσου με SiO_2, μέθοδος AmSiA: (α) (bar=200 nm), (β) (bar=300 nm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=1 μm)

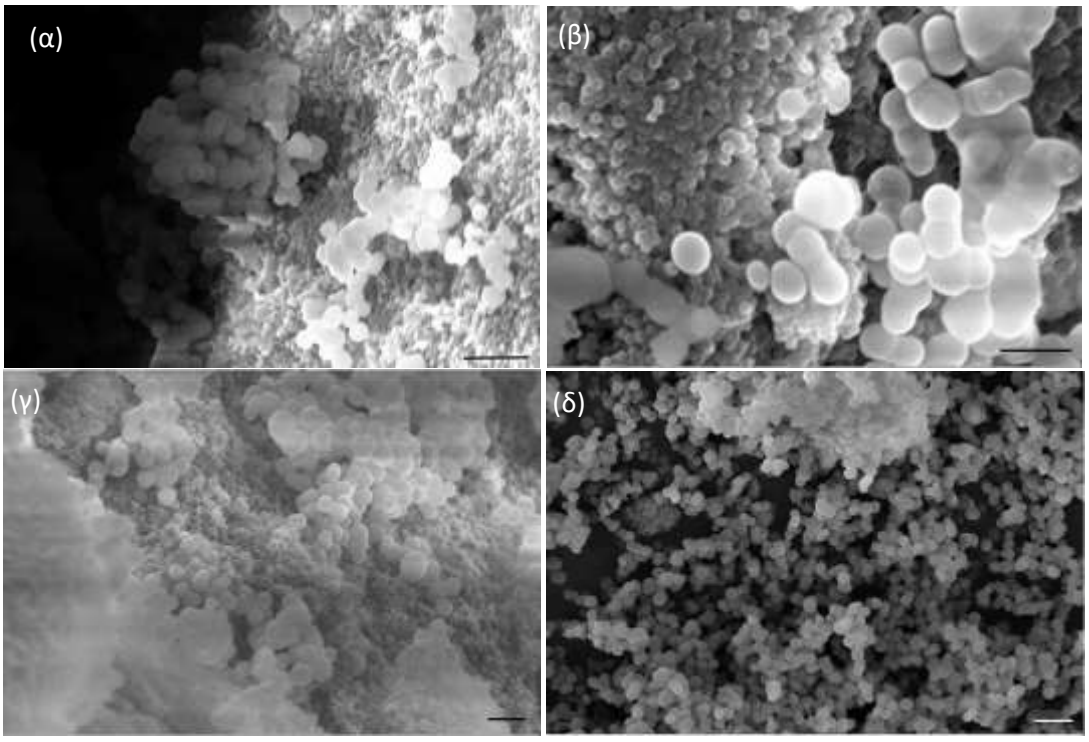




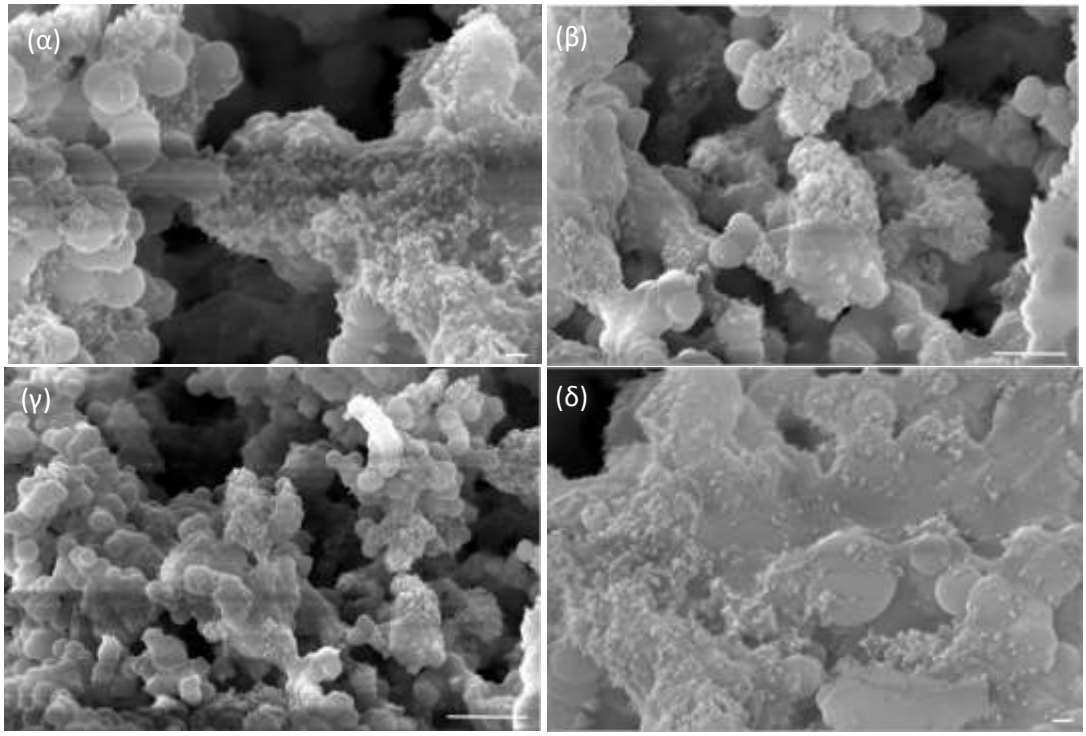
Σχήμα 6.8. Επιφανειακή κάλυψη κόκκων μαρμάρου Διονύσου με SiO_2, μέθοδος AmSiB: (α) (bar=1 μm), (β) (bar= 1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=2 μm)

- Σύνθεση και εναπόθεση Σύνθετου Υλικού 1 - Σύνθετου Υλικού 2 σε μάρμαρο Διονύσου

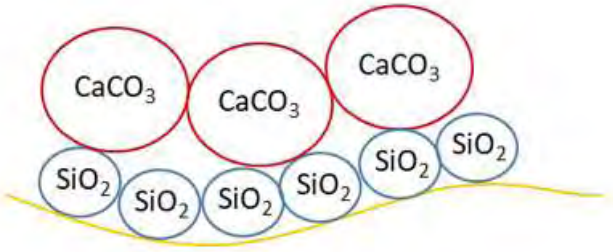
Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία του μαρμάρου Διονύσου και των τριών κονιαμάτων (διαφορετικών συστάσεων), περιλάμβαναν άμορφο ανθρακικό ασβέστιο, (ACC), σίλικα (SiO_2) καθώς και συνδυασμό των σωματιδίων αυτών με 2 διαφορετικές αναλογίες (ΣΥ1, ΣΥ2). Κατά την παρασκευή του ΣΥ1, τα νανοσωματίδια της σίλικας, τα οποία εισήχθησαν αρχικά στο διάλυμα σύνθεσης, δημιούργησαν ένα στρώμα πάνω στο οποίο συντέθηκε ένα δεύτερο στρώμα, αποτελούμενο από νανοσωματίδια αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (Σχήμα 6.9). Αντίστοιχα, το ΣΥ2 σχηματίστηκε όταν ένα στρώμα νανοσωματιδίων σίλικας εναποτέθηκε πάνω σε νανοσωματίδια αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (Σχήμα 6.10). Η σύσταση του ΣΥ1 υπολογίσθηκε ως 69,2% ACC / 30,8% SiO_2 ενώ του ΣΥ2 ήταν 96,5% ACC / 3,5% SiO_2.



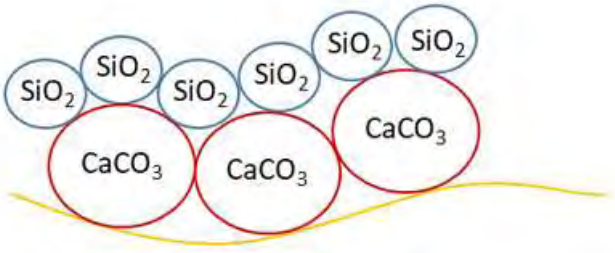
Σχήμα 6.9. Σύνθετο υλικό 1 (ΣΥ1): (α) (bar=2 μm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=2 μm)



Σχήμα 6.10. Σύνθετο υλικό 2 (ΣΥ2): (α) (bar=200 nm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=2 μm), (δ) (bar=200 nm)



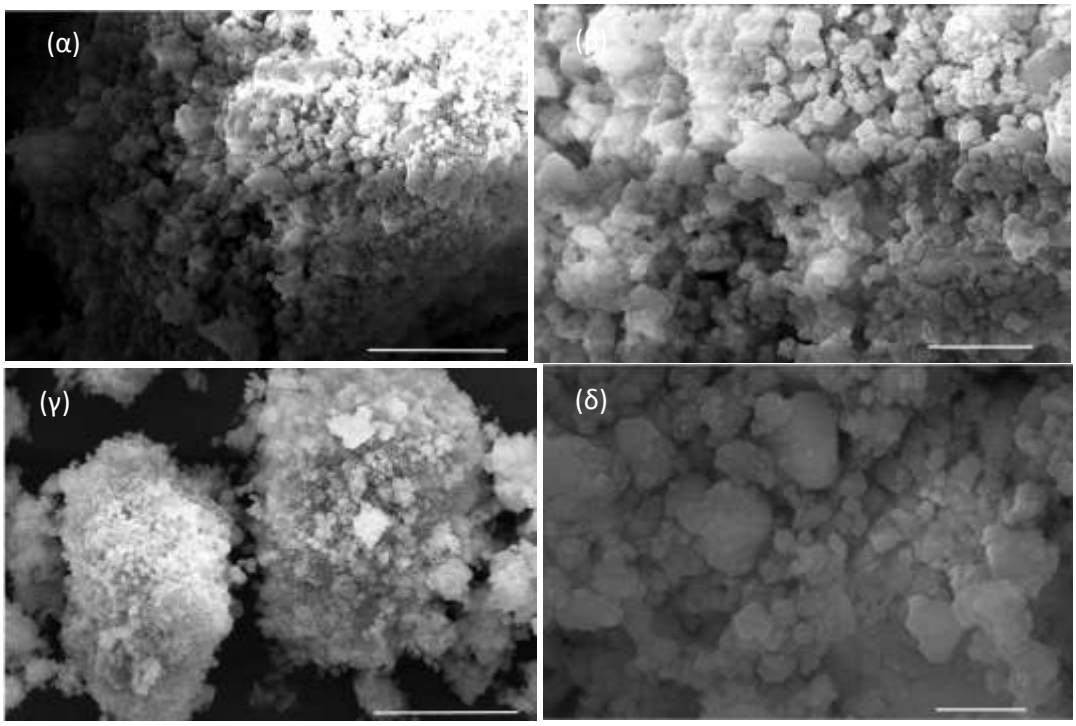
Σχήμα 6.11. Σχηματική απεικόνιση Σύνθετου Υλικού 1 (ΣΥ1)



Σχήμα 6.12. Σχηματική απεικόνιση Σύνθετου Υλικού 2 (ΣΥ2)

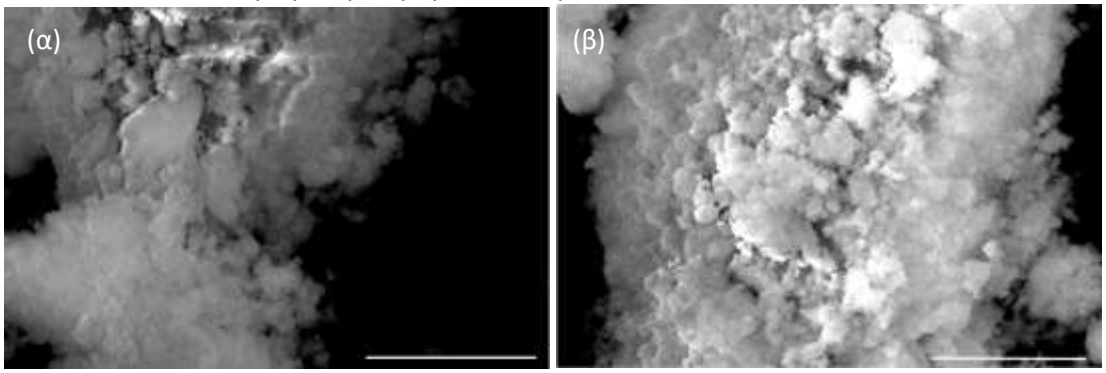
Στις εικόνες των παρακάτω σχημάτων παρουσιάζεται η μορφολογία των κόκκων κάθε υποστρώματος, πριν και μετά την επεξεργασία του με αιωρήματα, των υλικών τα οποία συντέθηκαν προκειμένου να δοκιμασθεί η αποτελεσματικότητα της προστασίας την οποία παρέχουν ως προς τη χημική διάλυση.

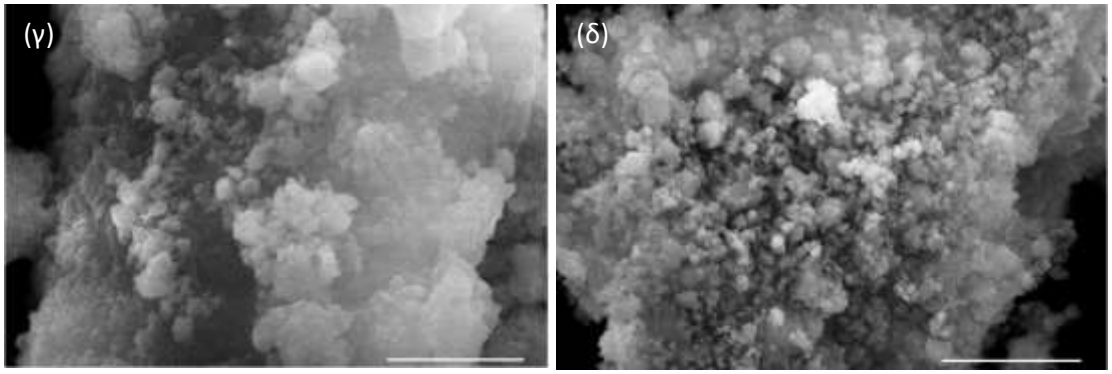
Στο Σχήμα 6.13 παρουσιάζονται οι κόκκοι του μαρμάρου Διονύσου, επεξεργασμένοι με το ΣΥ1. Τα νανοσωματίδια της σίλικας, τα οποία λειτούργησαν ως φύτρα κατά την παρασκευή του υλικού εναπόθεσης, έχουν εισχωρήσει στους πόρους του μαρμάρου. Πάνω τους έχουν εναποτεθεί τα νανοσωματίδια του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (μεγέθους ≈300nm), τα οποία και καθίστανται εμφανή στις εικόνες. Η σύνθεση του ΣΥ1 πάνω στους κόκκους του μαρμάρου Διονύσου προσδίδει μια καλή κάλυψη, γεγονός που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 6.13. μάρμαρο Διονύσου μετά την επεξεργασία με ΣΥ1, (α) bar=5 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=10 μm, (δ) bar=1 μm

Η εναπόθεση του ΣΥ2 πάνω στο μάρμαρο Διονύσου, προσδίδει καλή κάλυψη του υλικού εναπόθεσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.14. Τα νανοσωματίδια του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου έχουν δημιουργήσει μια 'πρώτη' κάλυψη των κόκκων του μαρμάρου. Πάνω τους έχουν εναποτεθεί τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια, της σίλικας.

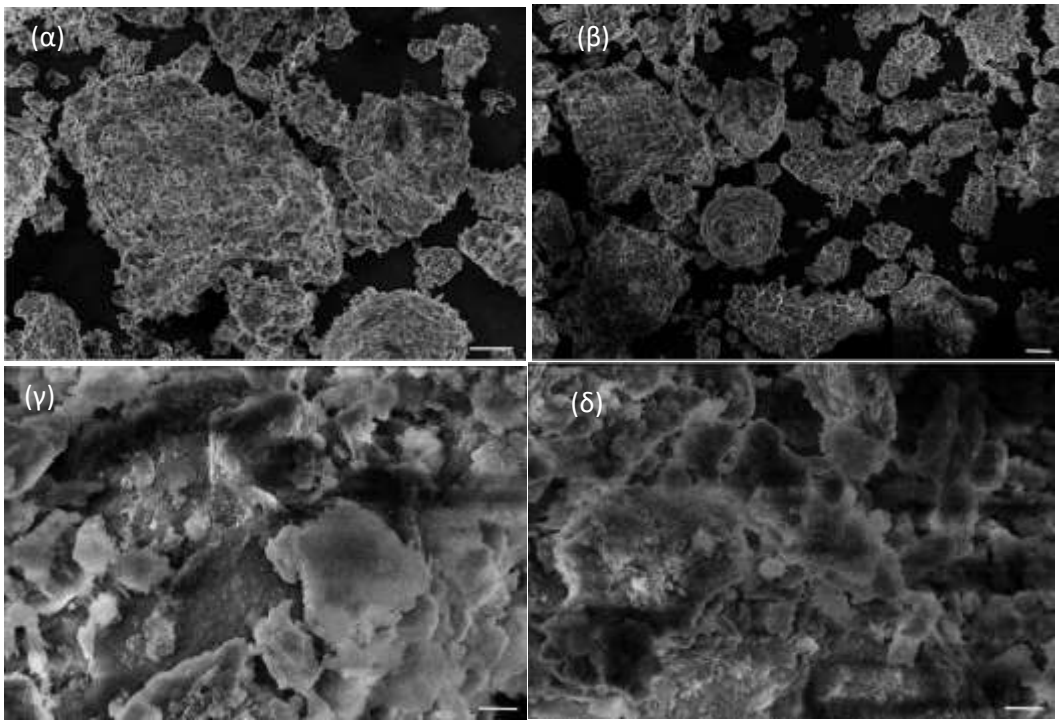




Σχήμα 6.14. μάρμαρο Διονύσου μετά την επεξεργασία με ΣΥ2, (α) bar=5 μm, (β) bar=5 μm, (γ) bar=3 μm, (δ) bar=5 μm

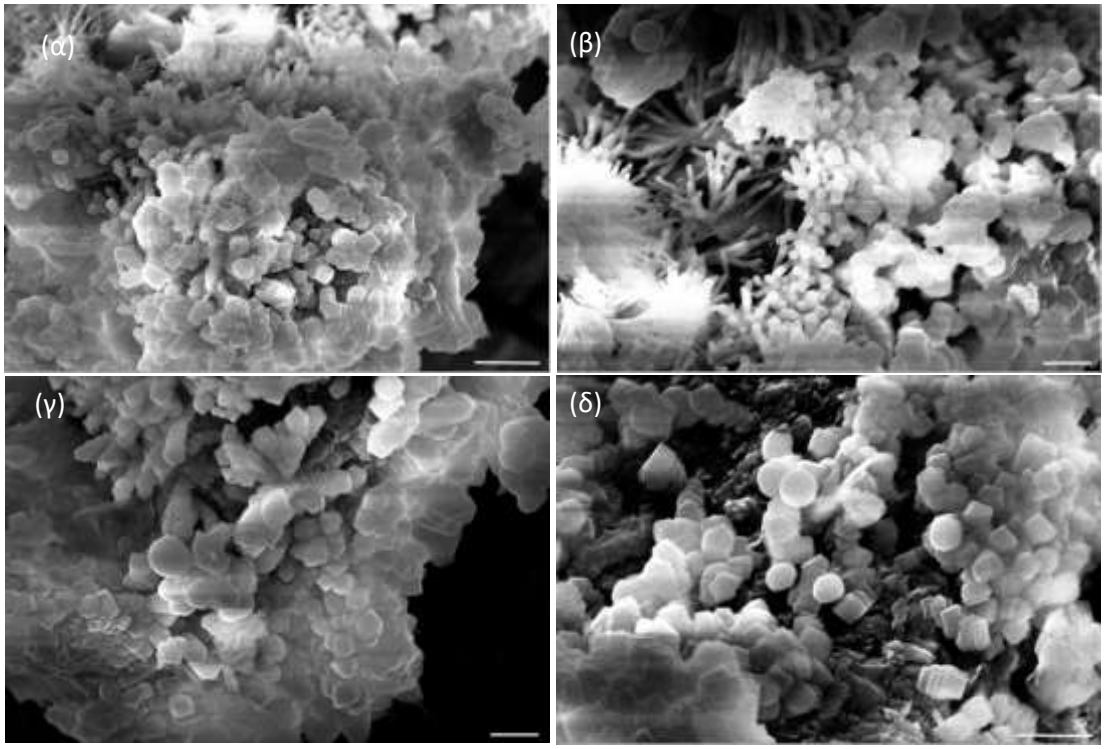
- Εναπόθεση σε Κονίαμα 1

Στην παρακάτω φωτογραφία (Σχήμα 6.15) φαίνονται οι κόκκοι του κονιάματος 1, πριν την εναπόθεση των υλικών προστασίας.



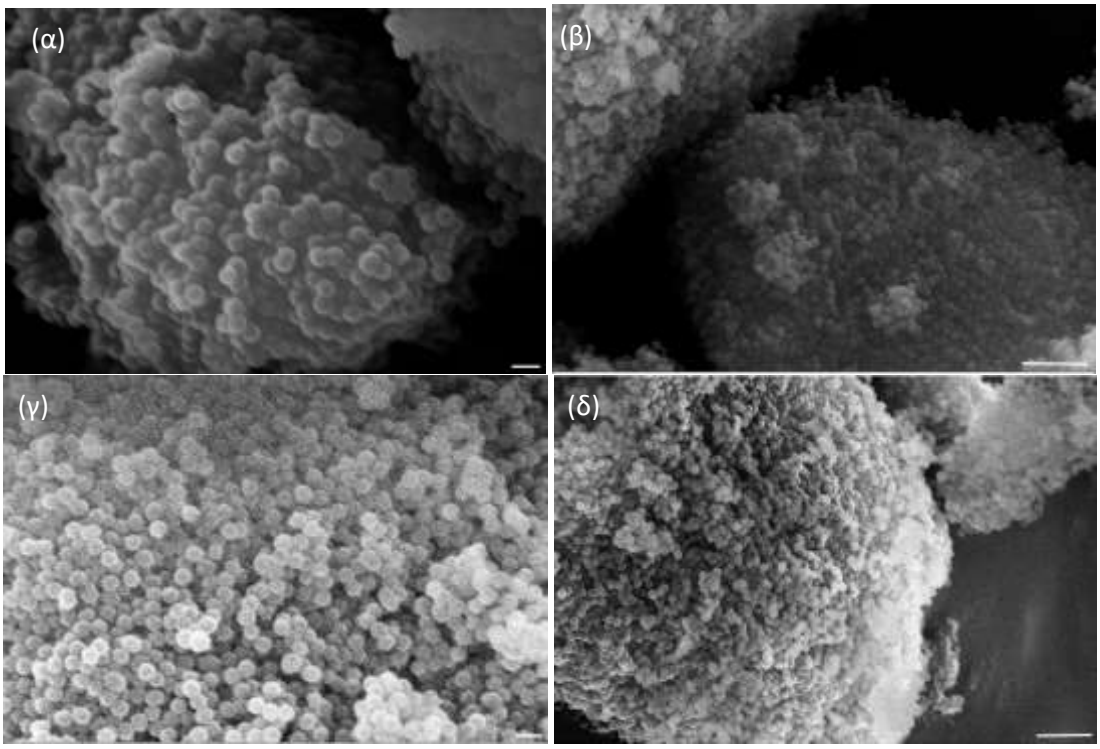
Σχήμα 6.15. Κόκκοι κονιάματος 1 (α) (bar=20 μm), (β) (bar=20 μm), (γ) (bar=2 μm), (δ) (bar=2 μm)

Η επικάλυψη του κονιάματος 1 με νανοσωματίδια ACC φαίνεται στο Σχήμα 6.16. Σε ορισμένα σημεία, είναι εμφανής ο μετασχηματισμός του ACC σε ασβεστίτη (Σχήμα 6.16 (δ)), ενώ σε άλλα σημεία μέρος του ACC φαίνεται να έχει μετασχηματιστεί σε αραγωνίτη (Σχήμα 6.16 (α,β)). Σε όλες τις περιπτώσεις το μέγεθος των σωματιδίων είναι της τάξης του νανομέτρου, γεγονός που οφείλεται στη μορφή του αρχικού σχηματισμού (ACC) και η κάλυψη των κόκκων φαίνεται να είναι αρκετά καλή.



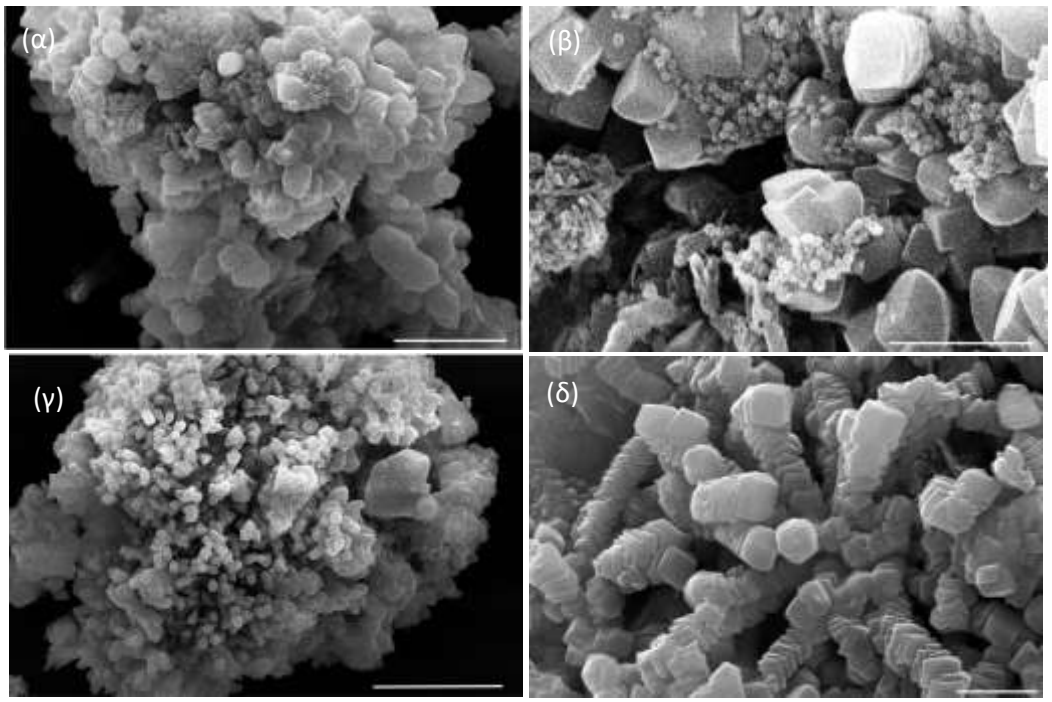
Σχήμα 6.16. Κονίαμα 1 μετά την επεξεργασία με ACC, (α) bar=2 μm, (β) bar=1 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=1 μm

Τα νανοσωματίδια της σχηματιζόμενης σίλικας φαίνεται ότι δημιούργησαν ένα στρώμα στην επιφάνεια του υλικού εναπόθεσης. Το μικρό μέγεθός τους (≈70nm) οδήγησε στην σε αρκετά καλή κάλυψη του κονιάματος (Σχήμα 6.17).



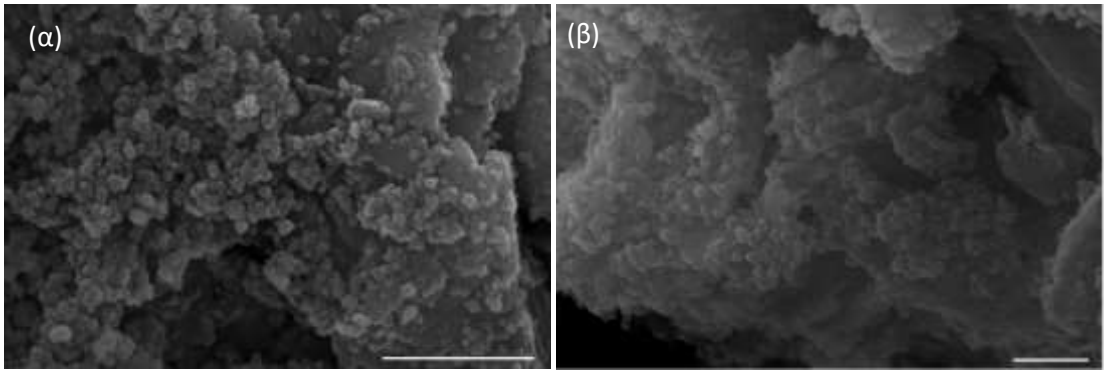
Σχήμα 6.17. Κονίαμα 1 μετά την επεξεργασία με SiO_2, (α) bar=200 nm, (β) bar=1 μm, (γ) bar= 200 nm, (δ) bar=1 μm

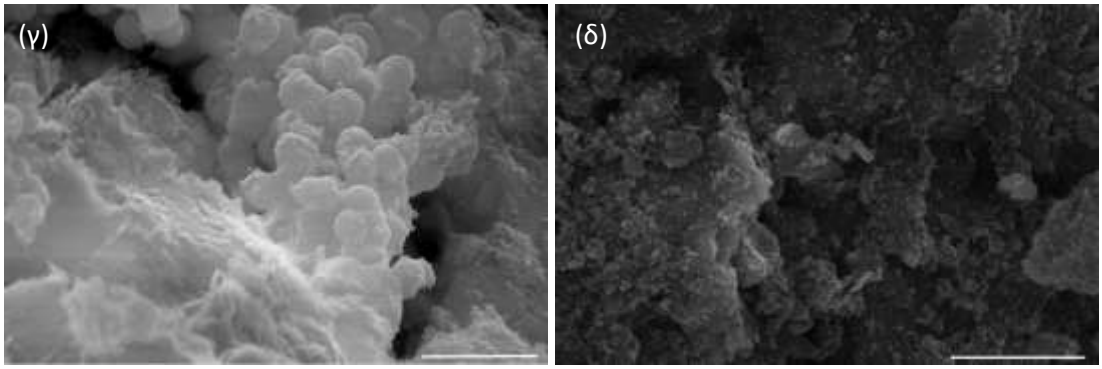
Στην περίπτωση όπου το ΣΥ1 εναποτέθηκε στην επιφάνεια του κονιάματος 1 αποδίδοντας αρκετά καλή κάλυψη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.18. Αναλυτικότερα, η άμορφη σίλικα φαίνεται να έχει εισέλθει στους πόρους του κονιάματος και τα μεγαλύτερα σωματίδια του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου να έχουν δημιουργήσει εξωτερικά ένα επιπλέον στρώμα (Σχήμα 6.18(β)).



Σχήμα 6.18. Κονίαμα 1 μετά την επεξεργασία με ΣΥ1, (α) bar=5 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=10 μm, (δ) bar=1 μm

Το ΣΥ2 απέδωσε επίσης αρκετά καλή κάλυψη στο κονίαμα 1 (Σχήμα 6.19 (α,β,δ). Είναι επίσης εμφανής η κάλυψη των κόκκων του κονιάματος με ACC πάνω στο οποίο έχει εναποτεθεί άμορφη SiO_2 (Σχήμα 6.19 (γ)).

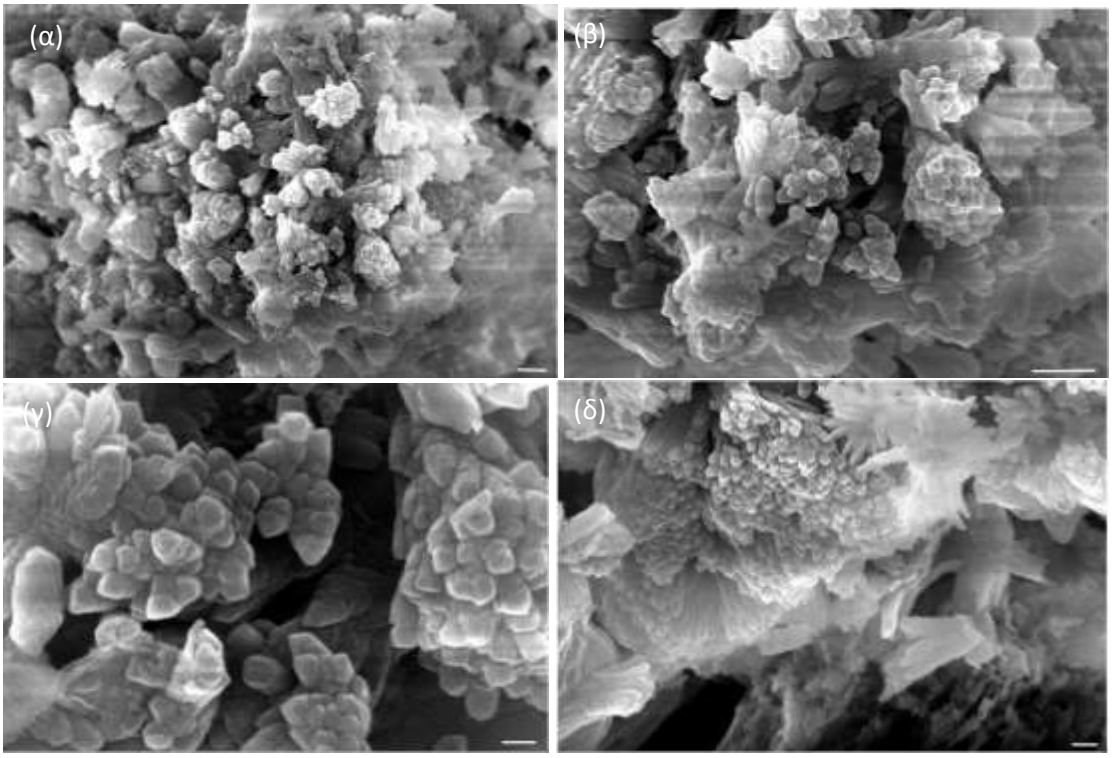




Σχήμα 6.19. Κονίαμα 1 μετά την επεξεργασία με ΣΥ2, (α) bar=1 μm, (β) bar=500 nm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=3 μm

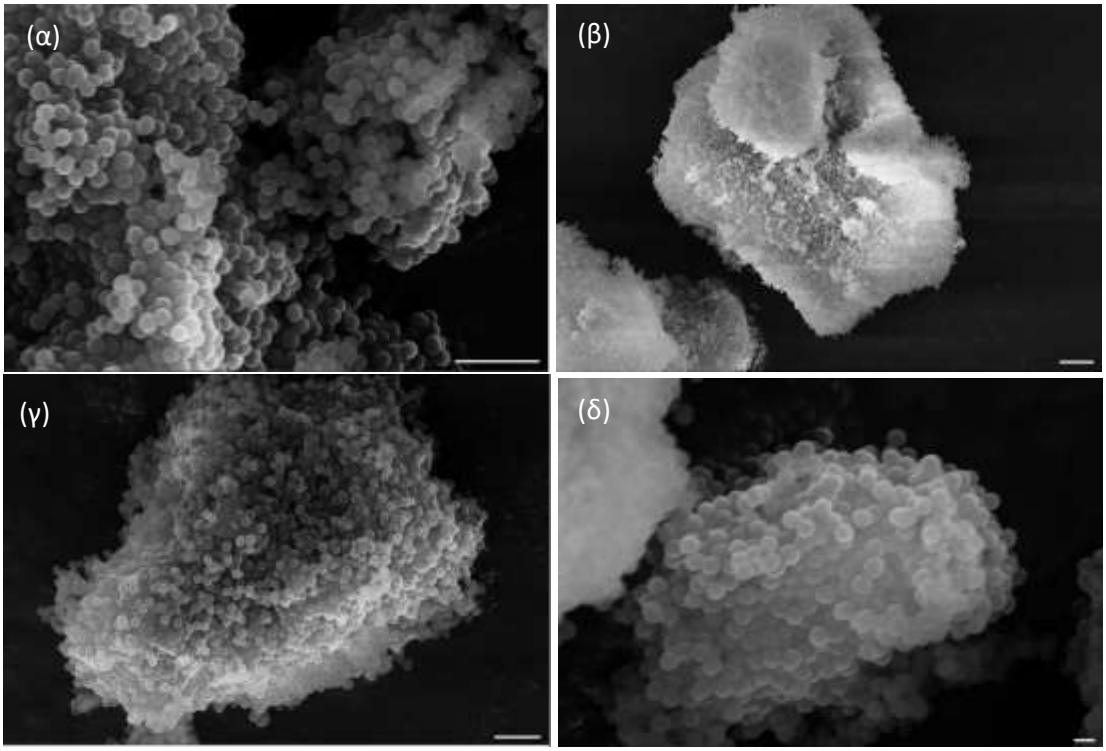
- Εναπόθεση σε Κονίαμα 2

Στο Σχήμα 6.20 παρουσιάζονται οι κρύσταλλοι του ACC που εναποτέθηκαν στην επιφάνεια του κονιάματος 2. Σε ορισμένα σημεία παρατηρείται ο μετασχηματισμός των σφαιρικών σωματιδίων του ACC σε πρισματικό αραγωνίτη (Σχήμα 6.20(δ)). Ωστόσο, η κάλυψη των κόκκων με οποιαδήποτε κρυσταλλική φάση αναπτύχθηκε σε κάθε περίπτωση παραμένει αρκετά καλή.



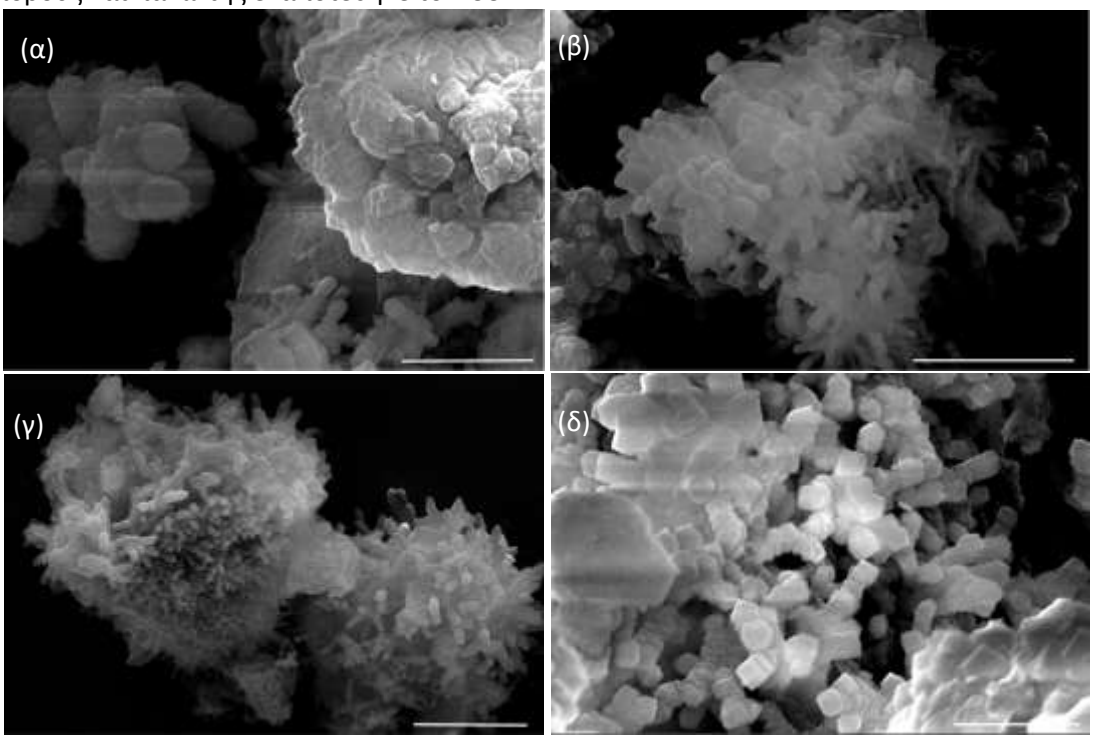
Σχήμα 6.20. Κονίαμα 2 μετά την επεξεργασία με ACC, (α) bar=1 μm, (β) bar=1 μm, (γ) bar=200 nm, (δ) bar=300 nm

Στην περίπτωση της επικάλυψης με άμορφη σίλικα, η εναπόθεση φαίνεται να έχει πραγματοποιηθεί σε κάθε σημείο της επιφάνειας καθώς και μέσα στους πόρους λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων της.



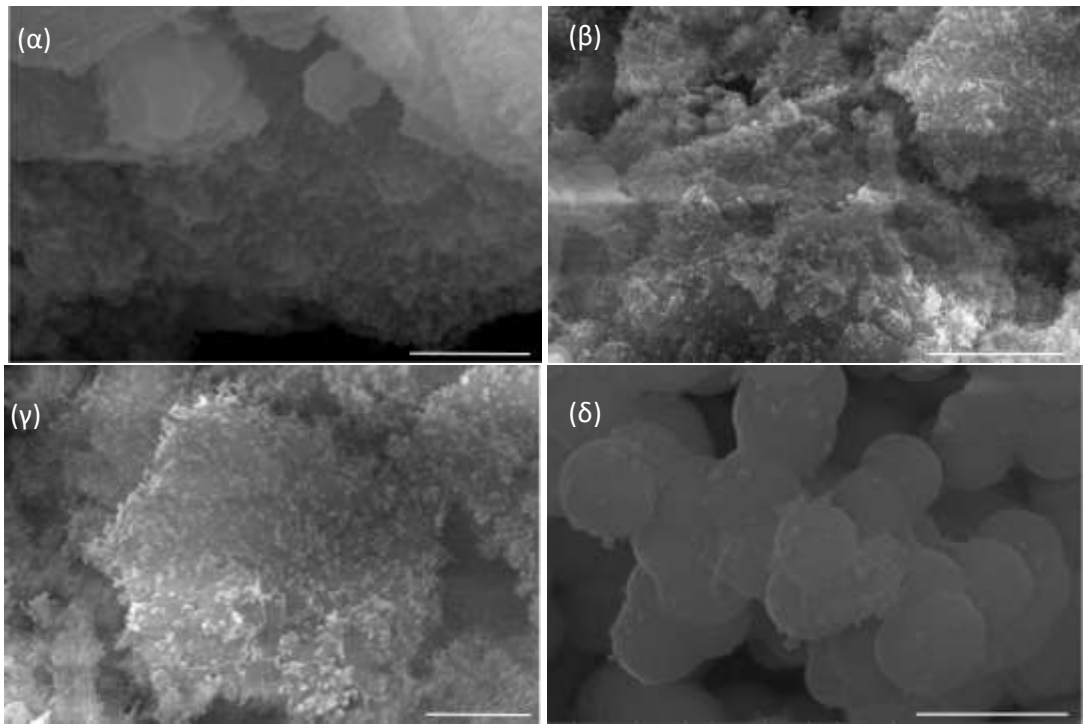
Σχήμα 6.21. Κονίαμα 2 μετά την επεξεργασία με SiO_2, (α) bar=1 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=200 nm

Κατά την εναπόθεση του ΣΥ1 στους κόκκους του κονίαματος 2, το άμορφο ACC εμφανίζεται στα εξωτερικά στρώματα και μάλιστα αφού έχει μετασχηματιστεί σε αραγωνίτη (Σχήμα 6.22 (β,γ)) ή ασβεστίτη (Σχήμα 6.22 (δ)). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η σίλικα η οποία προστέθηκε με τη μορφή φύτρων κατά την εναπόθεση του ΣΥ1 εισχώρησε εσωτερικά στου ς πόρους και πάνω της εναποτέθηκε το ACC.



Σχήμα 6.22. Κονίαμα 2 μετά την επεξεργασία με ΣΥ1, (α) bar=3 μm, (β) bar=5 μm, (γ) bar= 5 μm, (δ) bar=3 μm

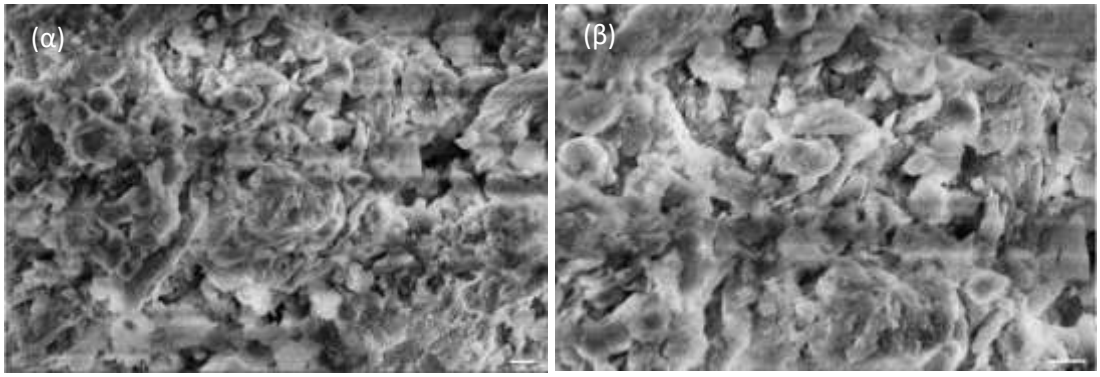
Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε το ΣΥ2 ως υλικό επικάλυψης, το ACC εναποτέθηκε αρχικά την επιφάνεια του κονιάματος και στη συνέχεια η άμορφη σίλικα εναποτέθηκε πάνω σε αυτό. Το γεγονός αυτό είναι εμφανές Στο Σχήμα 6.23(α,β,γ) όπου φαίνονται εξωτερικά των κόκκων τα νανοσωματίδια της σίλικας και στο Σχήμα 6.23(δ) παρατηρούνται τα νανοσωματίδια της σίλικας πάνω στα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια του ACC.

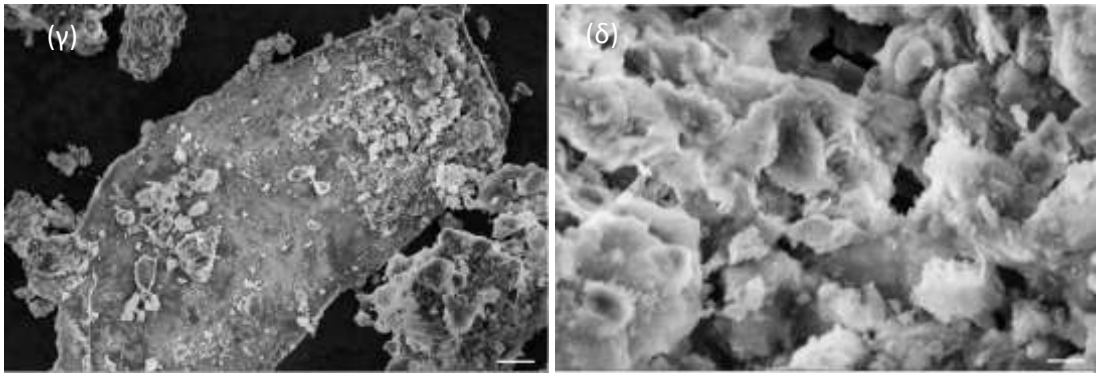


Σχήμα 6.23. Κονίαμα 2 μετά την επεξεργασία με ΣΥ2, (α) bar=2 μm, (β) bar=2 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=1 μm

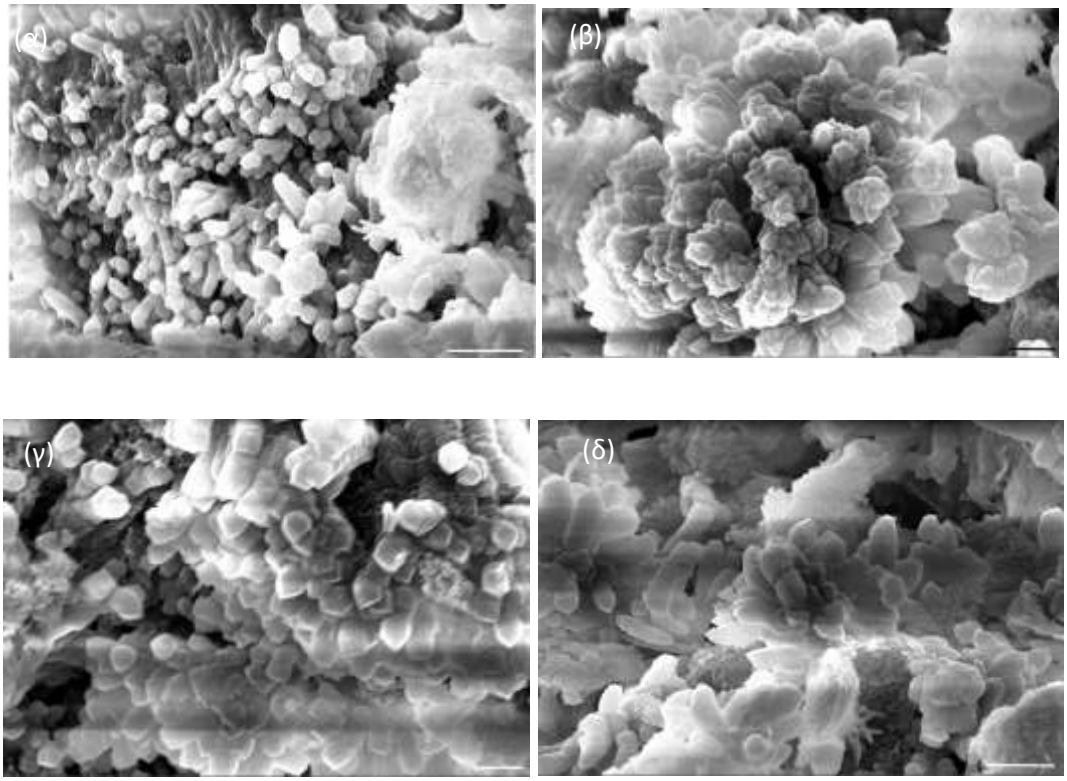
- Εναπόθεση σε Κονίαμα 3

Το ACC που εναποτέθηκε στην επιφάνεια του κονιάματος 3, απέδωσε μια καλή κάλυψη των κόκκων όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.25. Σε ορισμένα τμήματα το ACC τείνει να πάρει μια άλλη μορφή (ασβεστίτης), πιο σταθερή από κρυσταλλογραφική άποψη. Η κάλυψη όμως παραμένει σε ικανοποιητικά επίπεδα.



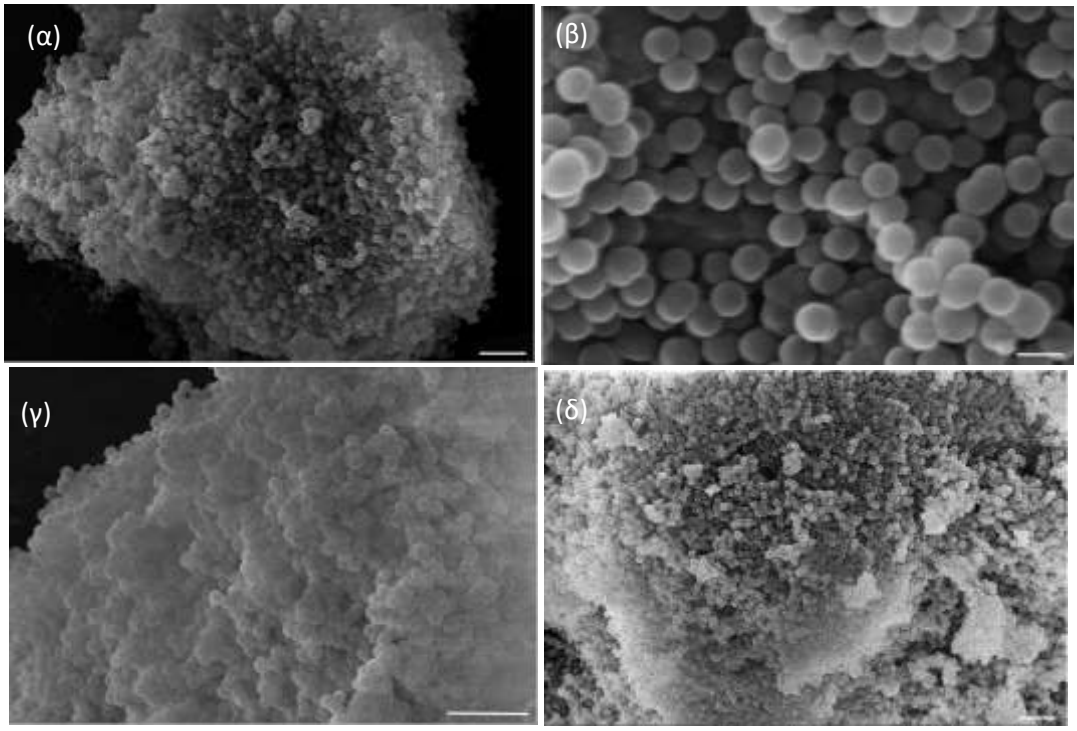


Σχήμα 6.24. Κόκκοι κονιάματος 3 (α) (bar=2 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=10 μm), (δ) (bar=2 μm)



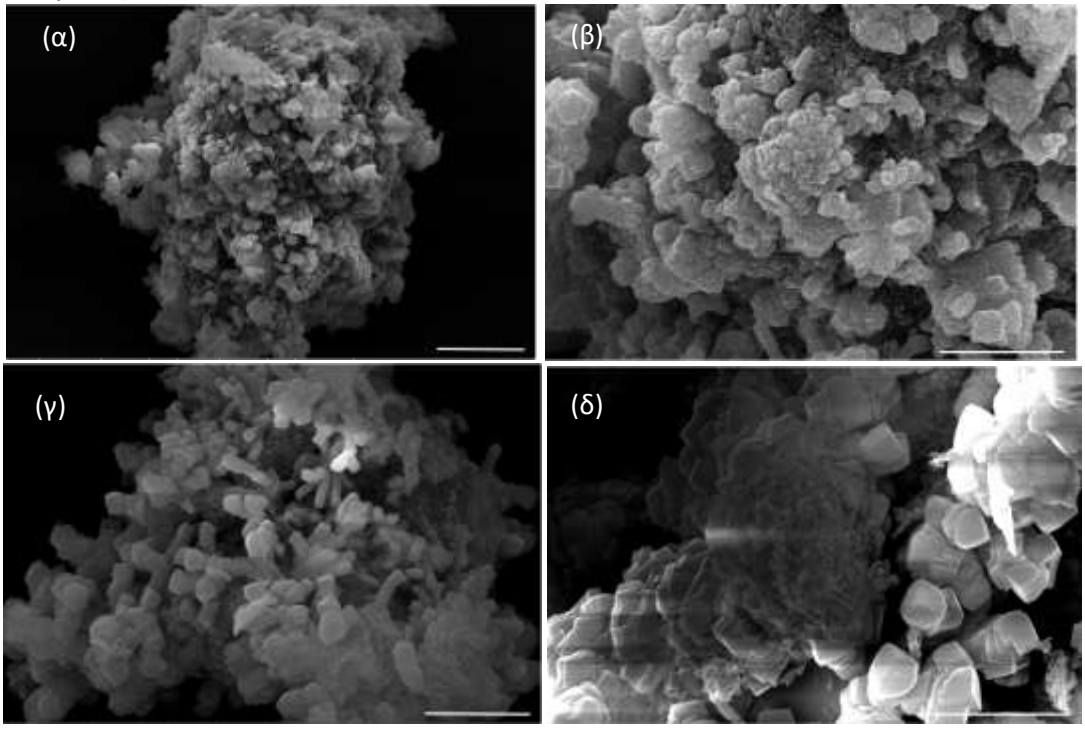
Σχήμα 6.25. Κονίαμα 3 μετά την επεξεργασία με ACC, (α) bar=2 μm, (β) bar=1 μm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=2 μm

Η άμορφη σίλικα κατά την εναπόθεσή της στους κόκκους του κονιάματος 3, φαίνεται ότι αποδίδει μια καλή, συμπαγή κάλυψη. Άλλωστε το μικρό μέγεθος των σωματιδίων διευκολύνει στην εισχώρησή των κρυσταλλιτών της επικάλυψης στους πόρους του κονιάματος οδηγώντας πιθανώς σε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την προστασία του.



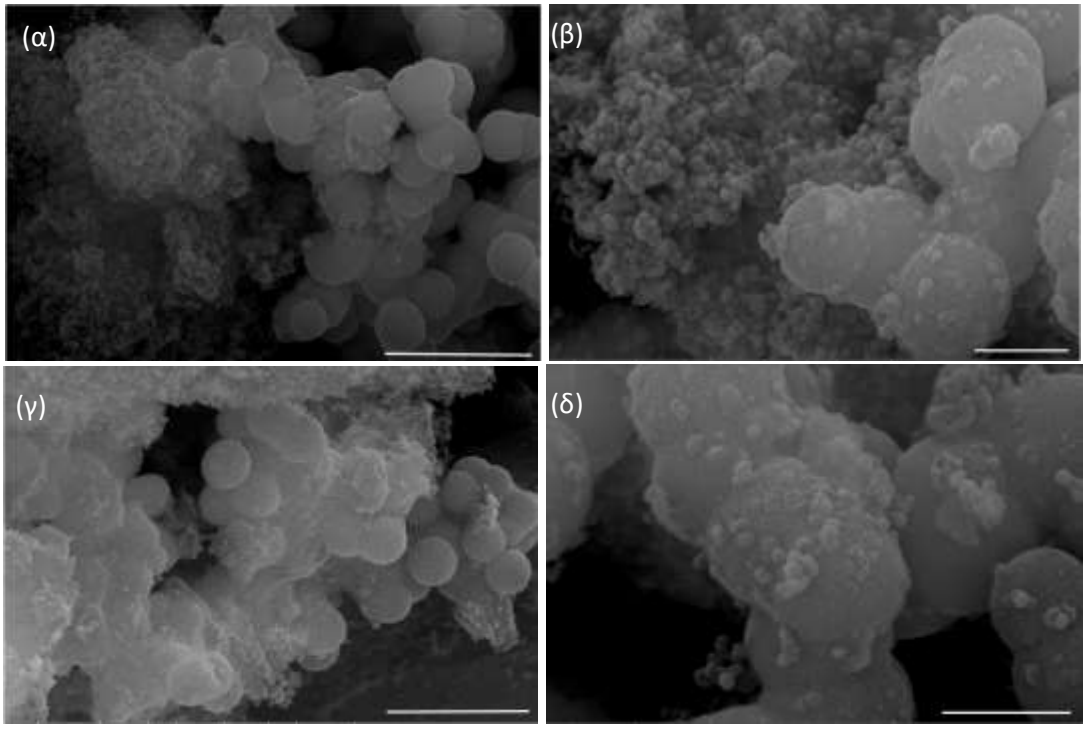
Σχήμα 6.26. Κονίαμα 3 μετά την επεξεργασία με SiO_2, (α) bar=1 μm, (β) bar=200 nm, (γ) bar=1 μm, (δ) bar=1 μm

Στο Σχήμα 6.27 φαίνονται τα νανοσωματίδια του ACC που επικαλύπτουν τους κόκκους του κονιάματος. Σε ορισμένα σημεία, μάλιστα, έχουν μετασχηματιστεί στον σταθερότερο θερμοδυναμικά, ασβεστίτη. Εσωτερικά του ανθρακικού ασβεστίου και μέσα στους πόρους του κονιάματος έχουν εισχωρήσει τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια της σίλικας, τα οποία λειτούργησαν σαν φύτρα κατά τη σύνθεση και εναπόθεση του ΣΥ1 στους κόκκους του κονιάματος.



Σχήμα 6.27. Κονίαμα 3 μετά την επεξεργασία με ΣΥ1, (α) bar=10 μm, (β) bar=5 μm, (γ) bar=5 μm, (δ) bar=3 μm

Κατά την εναπόθεση του ΣΥ2 στην επιφάνεια του κονιάματος 3, γίνονται εμφανή τα νανοσωματίδια της σίλικας τα οποία έχουν επικαθίσει πάνω στα μεγαλύτερου μεγέθους νανοσωματίδια του ACC. Τα τελευταία επικαλύπτουν καλώς τους κόκκους του κονιάματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.28.



Σχήμα 6.28. Κονίαμα 3 μετά την επεξεργασία με ΣΥ2, (α) bar=2 μm, (β) bar=500 nm, (γ) bar=2 μm, (δ) bar=500 nm

6.2 Διάλυση μαρμάρου Διονύσου / κονιαμάτων

- Επιλογή βέλτιστου τρόπου εναπόθεσης $CaCO_3$ και SiO_2

Ο ρυθμός διάλυσης όλων των υλικών (κόκκοι μαρμάρου Διονύσου, μάρμαρο Διονύσου με επικάλυψη ACC (μέθοδοι CCA και CCB) και μάρμαρο Διονύσου επικάλυψη με SiO_2 (μέθοδοι AmSiA και AmSiB) μετρήθηκαν σε διαλύματα ακόρεστα ως προς τον τον ασβεστίτη (θερμοδυναμικά η σταθερότερη φάση ανθρακικού ασβεστίου, η οποία είναι το κύριο χημικό συστατικό του μαρμάρου Διονύσου). Ο σχετικός κορεσμός (εν προκειμένω ακορεστότητα), σ, εκφράζεται ως:

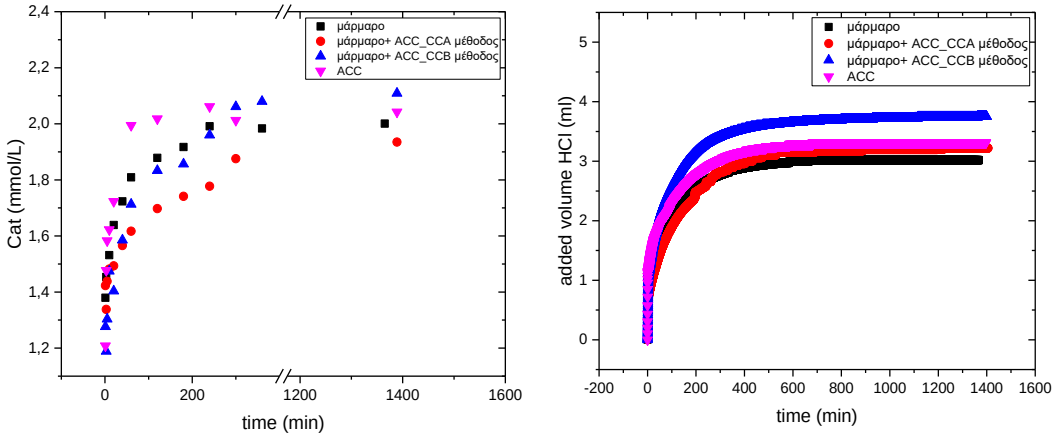
$$\sigma = 1 - \Omega^2 \tag{6.1}$$

Όπου

$$\Omega = \frac{Ca^{2+}CO_3^{2-}}{\mathrm{K}_\mathrm{s}^0} \tag{6.2}$$

Στην παραπάνω εξίσωση, ο αριθμητής είναι το γινόμενο των αντίστοιχων ενεργειών των ιόντων στο διάλυμα και το K_s^0 είναι η σταθερά διαλυτότητας για τον ασβεστίτη. Η μέγιστη τιμή του Ω είναι 1 (κορεσμένο διάλυμα), όπου σ = 0.

Όπως φαίνεται στο (α) *(β)* ***Σχήμα 6.29***, οι ρυθμός διάλυσης του μαρμάρου μειώθηκε με την εναπόθεση ACC με τις μεθόδους CCA και CCB. Η μέθοδος εναπόθεσης CCC οδήγησε σε μικρή κάλυψη των κόκκων του μαρμάρου (Σχήμα 6.6), με αποτέλεσμα την μικρή της αποτελεσματικότητα όσον αφορά την προστασία του μαρμάρου. Η πρώτη μέθοδος (CCA), κατά την οποία η καθίζηση του ACC προκλήθηκε στο διάλυμα παρουσία DMC ήταν πιο αποτελεσματική, προφανώς λόγω των ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων με τους κόκκους μαρμάρου. Είναι ενδιαφέρον ότι η εφαρμογή του ACC στο μαρμάρου, ανεξάρτητα από τη μέθοδο εφαρμογής, μείωσε τον ρυθμό διάλυσης, παρά το γεγονός ότι το ACC είναι πιο διαλυτό από τον ασβεστίτη (Πίνακας 6.5).

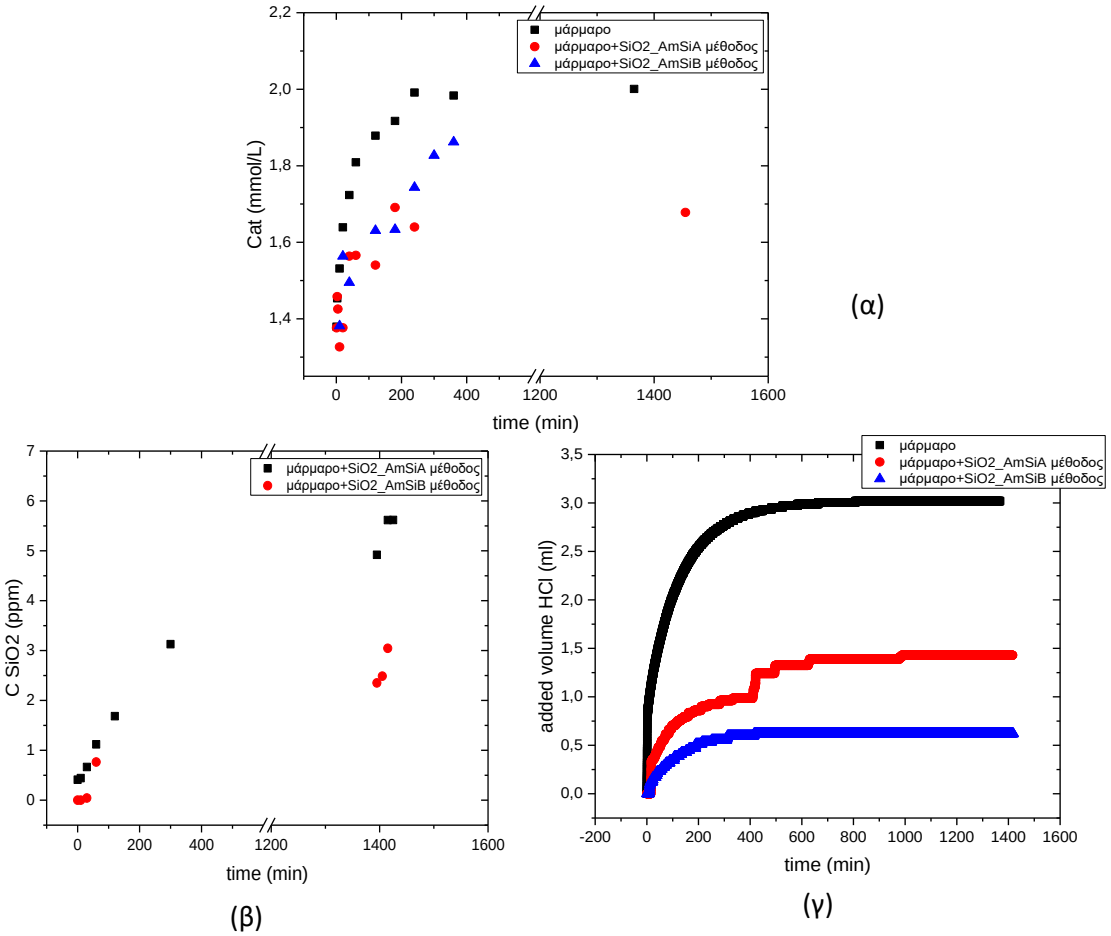


(α) (β)

Σχήμα 6.29. Διάλυση μαρμάρου Διονύσου σε ακόρεστα διαλύματα ανθρακικού ασβεστίου (σ = 0,89), 25 °C, pH 6,50, 0,15 M NaCl; απουσία και παρουσία επικαλύψεων ACC με τις δύο μεθόδους. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου (β) Προσθήκη προτύπου διαλύματος 0.1 N HCl για τη διατήρηση σταθερού pH σε ακόρεστα διαλύματα.

Οι εναποθέσεις αμόρφου πυριτίου σε κόκκους μαρμάρου Διονύσου με τις δύο μεθόδους (AmSiA και AmSiB), είχαν ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση της διάλυσης του μαρμάρου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.30.

Η επικαλύψεις με άμορφη σίλικα ήταν οδήγησαν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά στη μείωση του ρυθμού διάλυσης του μαρμάρου Διονύσου και κατ' επέκταση την προστασία του σε όξινο υδατικό διάλυμα ακόρεστο ως προς ασβεστίτη, ειδικά όταν εφαρμόζονται με τον ίδιο τρόπο όπως το ACC, δηλ. όταν η επικάλυψη εφαρμόζεται με καθίζηση σε ένα εναιώρημα του υλικού εναπόθεσης (μέθοδος AmSiA) (Πίνακας 6.5).

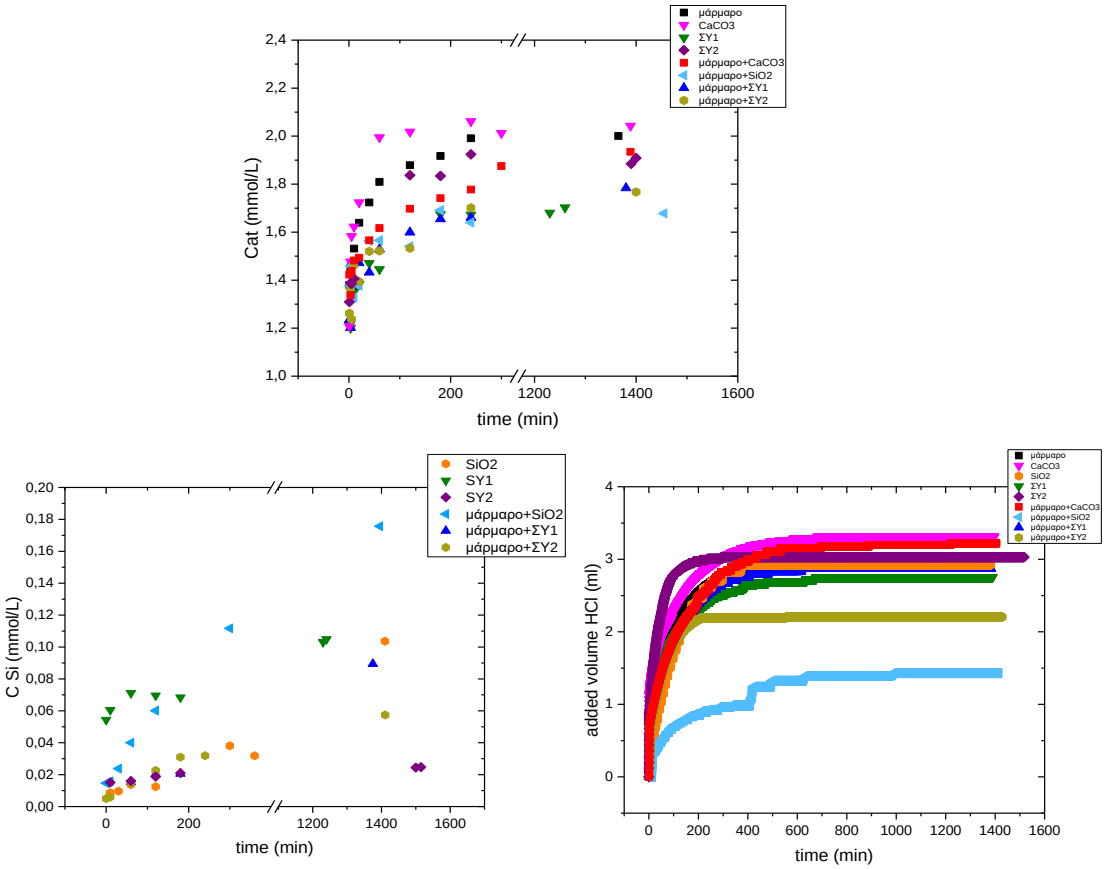


Σχήμα 6.30. Διάλυση μαρμαρου Διονύσου σε ακόρεστα διαλύματα ανθρακικού ασβεστίου (σ = 0.89), 25 ◦C, pH 6.50, 0.15 M NaCl, απουσία και παρουσία επικαλύψεων SiO_2 με τις δύο μεθόδους. (α) Μεταβολή συγκεντρώσεως ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου (β) μεταβολή της συγκέντρωσης των πυριτικών συναρτήσει του χρόνου (γ) . Προσθήκη προτύπου διαλύματος 0.1 N HCl για τη διατήρηση σταθερού pH σε ακόρεστα διαλύματα.

Πίνακας 6.5. Ρυθμός διάλυσης του μαρμάρου Διονύσου απουσία και παρουσία επικαλύψεων ACC και SiO_2

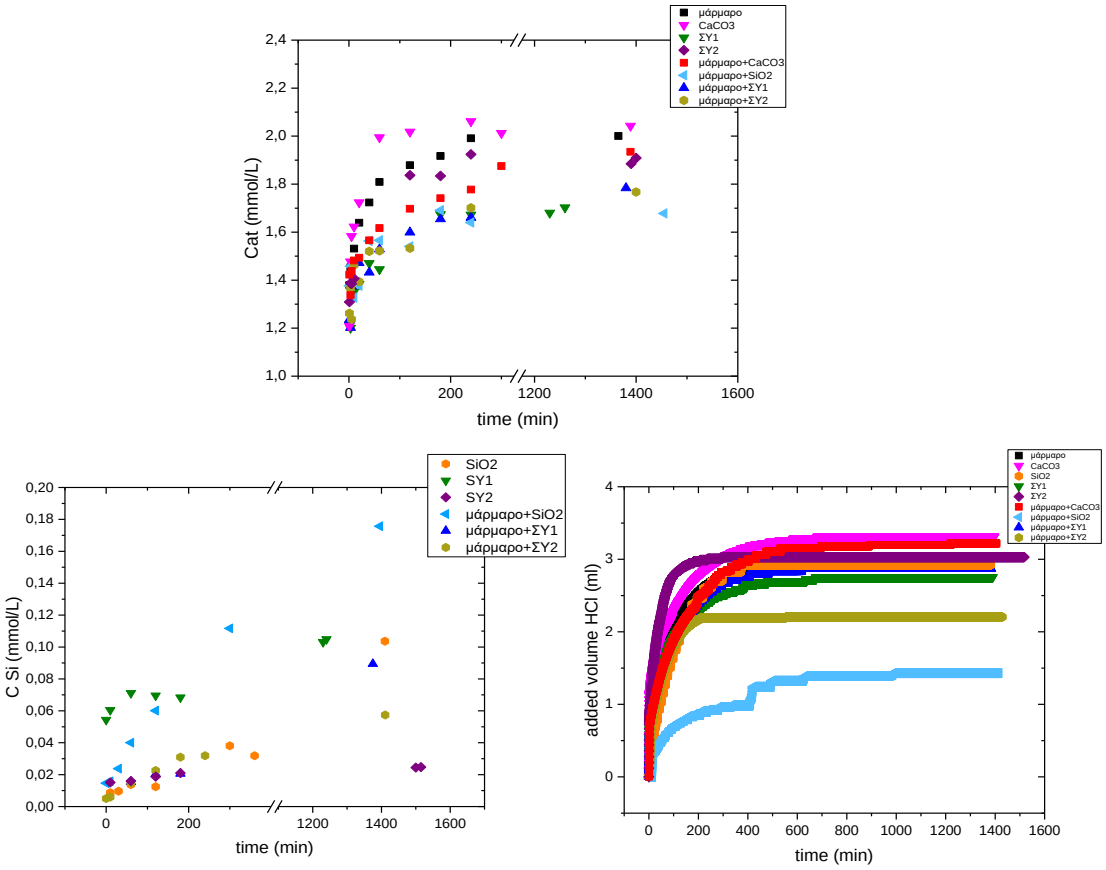
Στερεό	Ακορεστότητα	Ρυθμός διάλυσης / $x10^{-8}$mol*m^{-2}*s^{-1}
κονιοποιημένο μάρμαρο Διονύσου	0,89	1.4
ACC		3.4
CCA		1.3
CCB		2.0
AmSiA		0.3
AmSiB		0.4

Στο

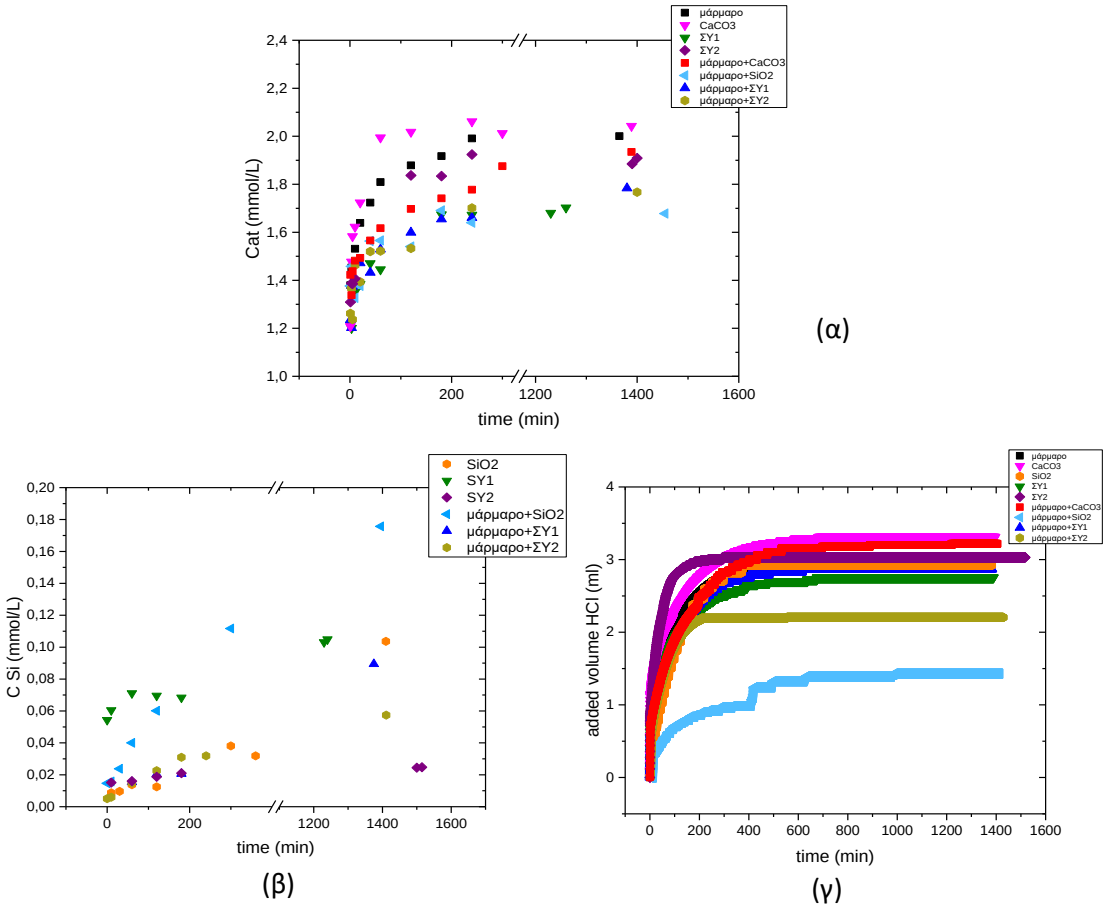


Σχήμα ***6.31*** παρουσιάζεται η μεταβολή του ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάλυση του μαρμάρου (α), η μεταβολή των πυριτικών συναρτήσει του χρόνου (β) και η αντίστοιχη ποσότητα προτύπου διαλύματος 0.1 M HCl, το οποίο καταναλώθηκε προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή η τιμή του pH των ακόρεστων διαλυμάτων (γ). Από τη μεταβολή της

συγκέντρωσης του ασβεστίου (



Σχήμα ***6.31*** (α)) συναρτήσει του χρόνου υπολογίσθηκε ο αντίστοιχος ρυθμός διάλυσης του υλικού σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο με χρήση διαφορετικού υλικού επικάλυψης (Πίνακας 6.6). Ο ρυθμός διάλυσης μειώθηκε κατόπιν της επεξεργασίας του μαρμάρου Διονύσου με νανοσωματίδια ACC, παρότι ο ρυθμός διάλυσης του ACC (ο οποίος συμβάλλει στο ρυθμό διάλυσης) είναι μεγαλύτερος του αντιστοίχου του μαρμάρου. Ο ρυθμός διάλυσης του μαρμάρου Διονύσου κατόπιν της εναπόθεσης νανοσωματιδίων σίλικας, ήταν μικρότερος (κατά μία τάξη μεγέθους με βάση την αρχική ταχύτητα) σε σύγκριση με τον αντίστοιχο ρυθμό του μαρμάρου χωρίς επεξεργασία. Το μάρμαρο Διονύσου, το οποίο είχε υποστεί επεξεργασία με σωματίδια των παρασκευασμάτων ΣΥ1 και ΣΥ2, φαίνεται να παρουσίασε μειωμένο ρυθμό διάλυσης που κυμαινόταν στα ίδια επίπεδα σε σχέση με το μάρμαρο το οποίο δε δέχτηκε επεξεργασία. Το μικρό πορώδες του μαρμάρου δεν επέτρεψε την εισχώρηση του ACC σε βαθιά σημεία και παράλληλα την επικάλυψή του με σίλικα, οπότε το ΣΥ2 δεν απέδωσε μικρότερο ρυθμό διάλυσης από το ΣΥ1, όπως αναμενόταν. Έτσι, τα δύο σύνθετα υλικά έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα ως προς την προστασία του μαρμάρου. Η αύξηση της σίλικας στα ακόρεστα διαλύματα συναρτήσει του χρόνου παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα σε όλες τις περιπτώσεις.



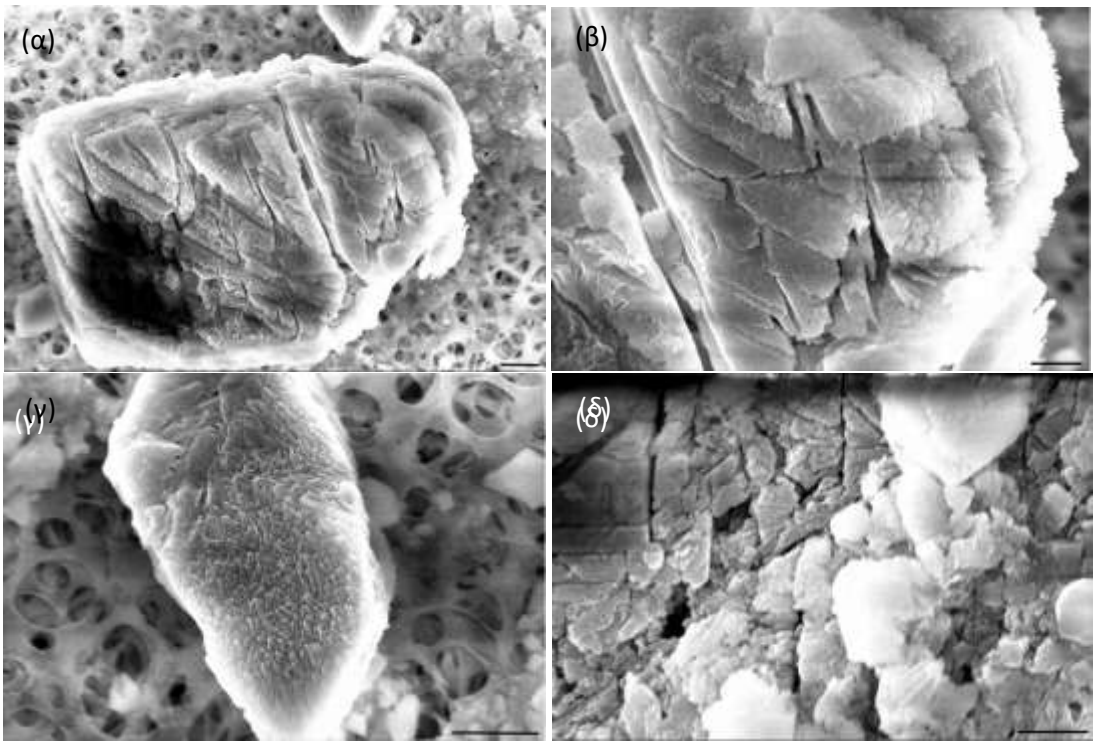
Σχήμα 6.31. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού ασβεστίου, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης της σίλικας, (γ) Προστιθέμενος όγκος προτύπου διαλύματος 0,1 M HCl συναρτήσει του χρόνου κατά την έκθεση του μαρμάρου Διονύσου σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο. 25^{0}C, pH 6,50, 0,1M NaCl

Πίνακας 6.6. Ρυθμός διάλυσης του μαρμάρου Διονύσου απουσία και παρουσία εναποθέσεων νανοσωματιδίων τα οποία παρασκευάσθηκαν (ACC, SiO_2, ΣΥ1, ΣΥ2). 25^{0}C, pH 6,50, 0,1M NaCl

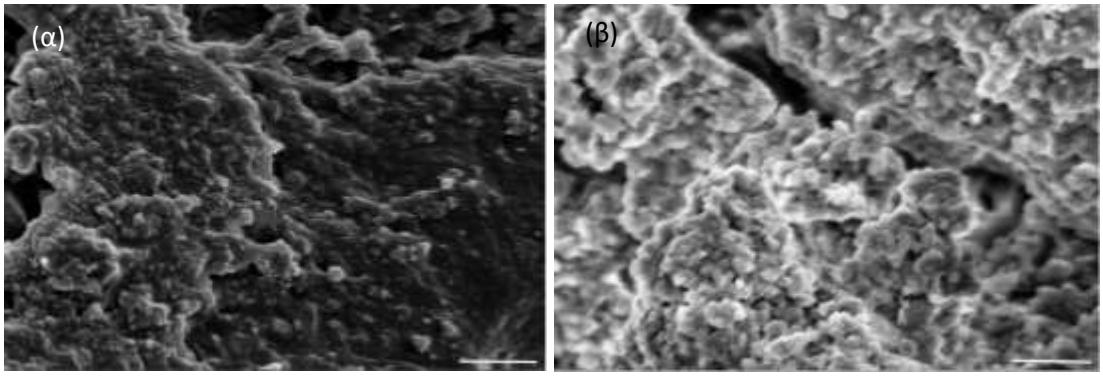
Στερεό	Ακορεστότητα	Ρυθμός διάλυσης (αρχική ταχύτητα) / x 10^{-8}mol*m^{-2}*s^{-1}
μάρμαρο	0,89	31,0
ACC		170,0
ΣΥ1		10,0
ΣΥ2		43,0
μάρμαρο + ACC		18,0
μάρμαρο + SiO_2		8,7
μάρμαρο + ΣΥ1		25,0
μάρμαρο + ΣΥ2		22,0

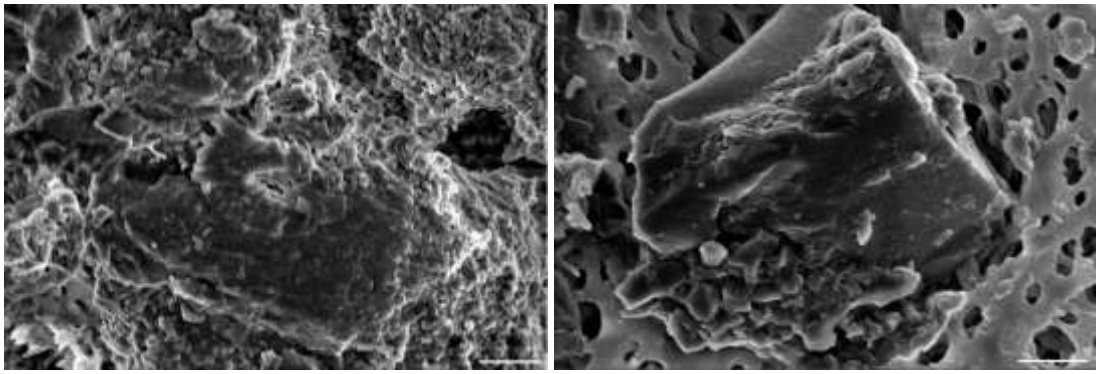
Αξιοσημείωτη είναι η παρατήρηση ότι ο μεγαλύτερος ρυθμός διάλυσης υφίσταται στην περίπτωση του άμορφου ανθρακικού ασβεστίου, το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή διαλυτότητα. Στη συνέχεια ακολουθεί το ΣΥ2, το οποίο αποτελείται από 97% ACC και τέλος το ΣΥ1, το οποίο περιέχει 69% ACC. Η ύπαρξη υψηλότερης ποσότητας ACC στο ΣΥ2 προκαλεί μικρή μείωση στον ρυθμό διάλυσης, ενώ αντίθετα η ύπαρξη μικρότερης ποσότητας ACC στο SY1 προκαλεί αισθητή μείωση του ρυθμού διάλυσης κατά μια τάξη μεγέθους.

Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζονται φωτογραφίες του μαρμάρου Διονύσου πριν τη διάλυσή του. Οι φθορές που εντοπίζονται στην επιφάνεια του μαρμάρου στο Σχήμα 6.32 οφείλονται στις ακόρεστες συνθήκες στις οποίες έχει εκτεθεί το υλικό.

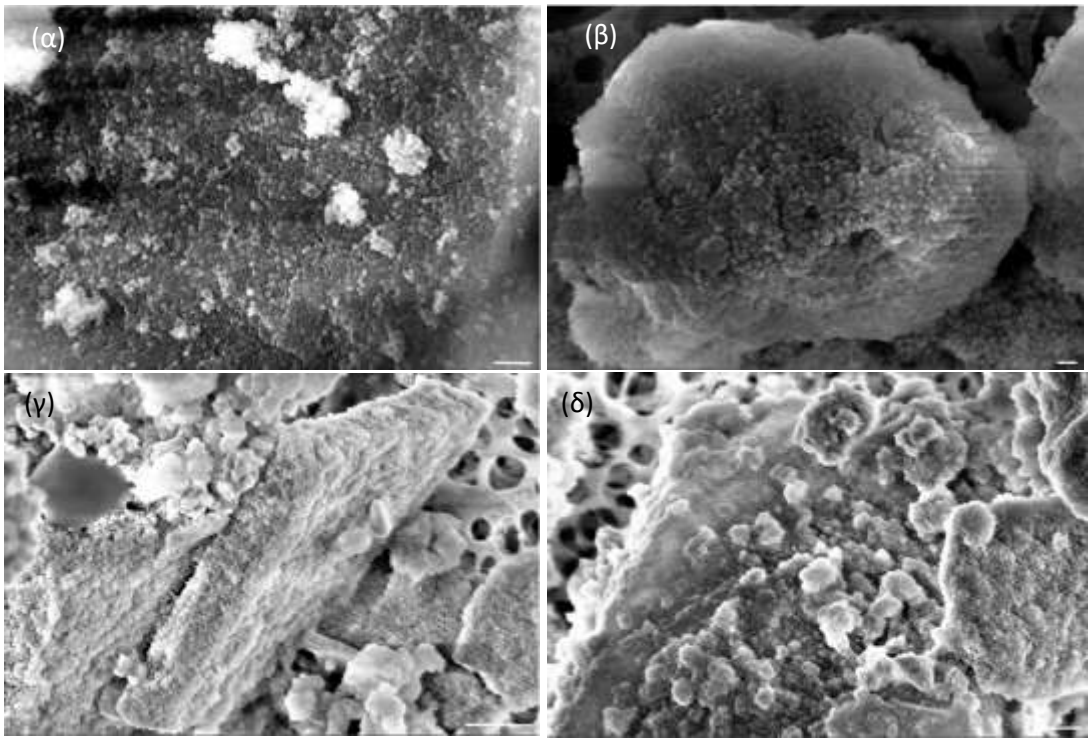


Σχήμα 6.32. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου μετά τη διάλυση (α) (bar=2 μm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=2 μm), (δ) (bar=1 μm)

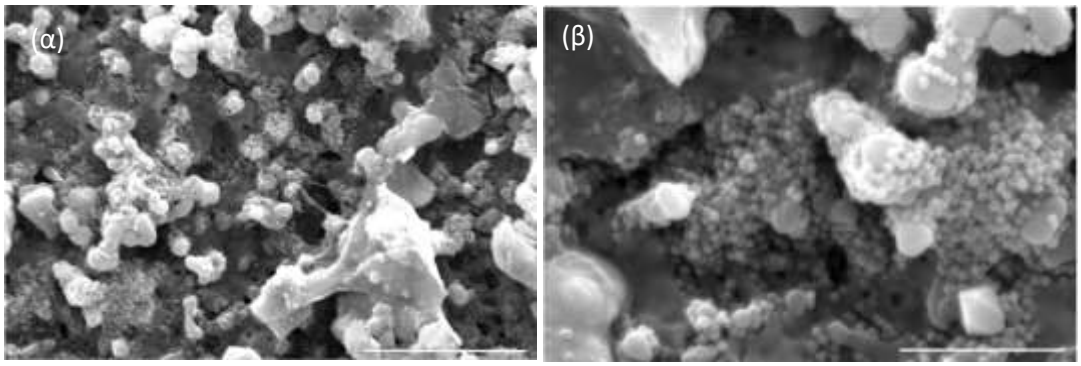


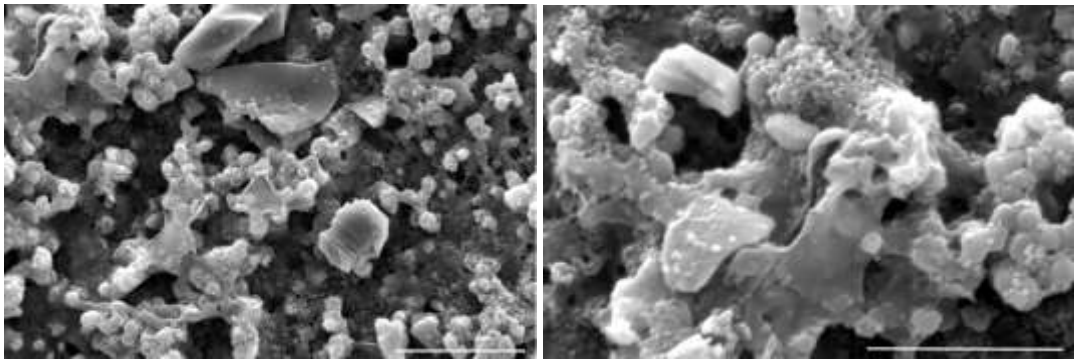


Σχήμα 6.33. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου επικαλυπτόμενων με ACC μετά τη διάλυση (α) (bar=2 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=3 μm), (δ) (bar=2 μm)

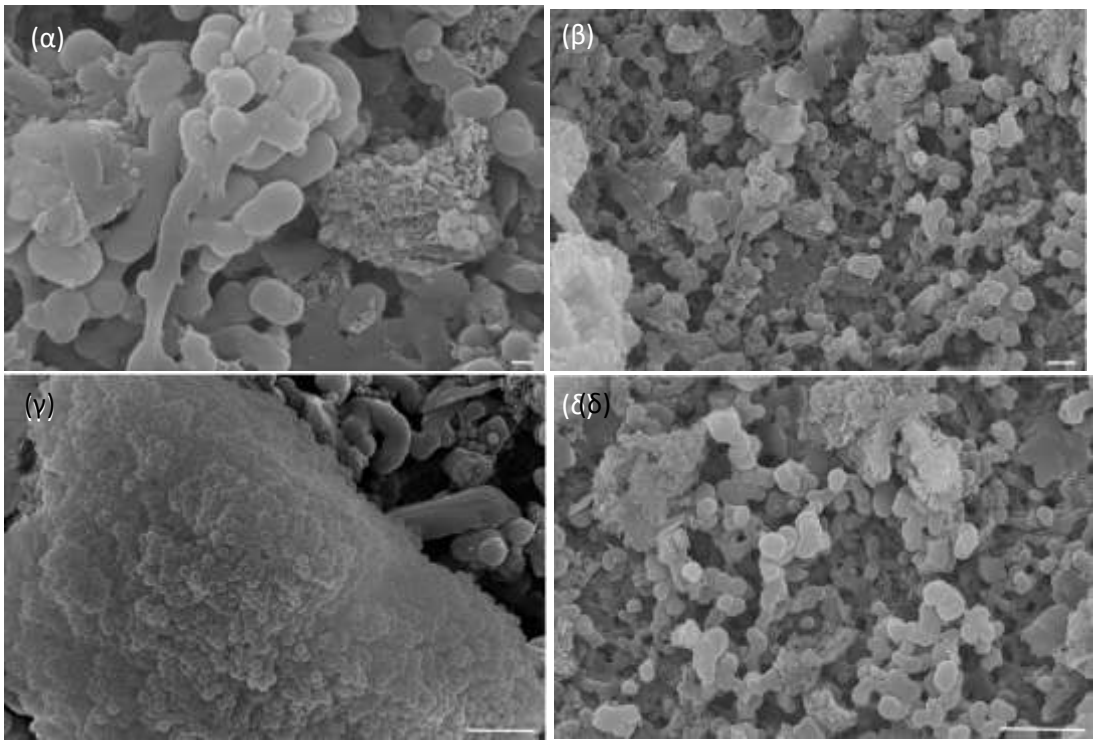


Σχήμα 6.34. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου επικαλυπτόμενων με SiO_2 μετά τη διάλυση (α) (bar=1 μm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=2 μm), (δ) (bar=1 μm)





Σχήμα 6.35. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου επικαλυπτόμενων με ΣΥ1 μετά τη διάλυση (α) (bar=5 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=5 μm), (δ) (bar=4 μm)

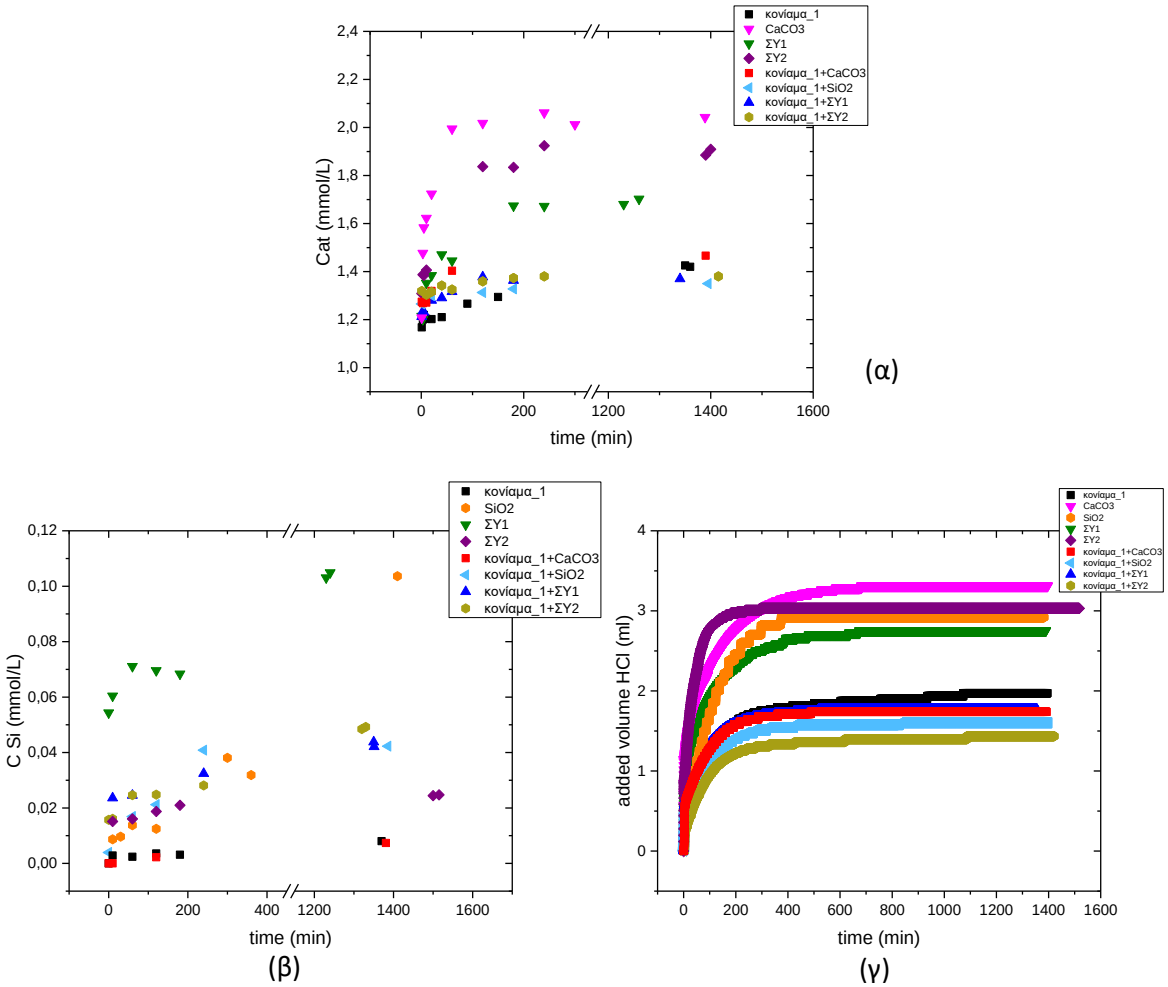


Σχήμα 6.36. Κόκκοι κονιοποιημένου μαρμάρου Διονύσου επικαλυπτόμενων με ΣΥ2 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=2 μm)

- Διάλυση Κονιάματος 1

Στη συνέχεια μελετήθηκε η διάλυση του Κονιάματος 1 (61% Ca/39% Si – παρουσία αργιλοπυριτικών ενώσεων) κατά την έκθεσή του σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο. Στο Σχήμα 6.37 παρουσιάζεται: (α) η μεταβολή του ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάλυση του κονιάματος, (β) η μεταβολή της σίλικας συναρτήσει του χρόνου και (γ) η αντίστοιχη ποσότητα προτύπου διαλύματος 0.1 M HCl, το οποίο καταναλώθηκε προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή η τιμή του pH των ακόρεστων διαλυμάτων. Ο Πίνακας 6.7 παρουσιάζει το ρυθμό διάλυσης του υλικού σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο με χρήση διαφορετικού υλικού επικάλυψης. Ο

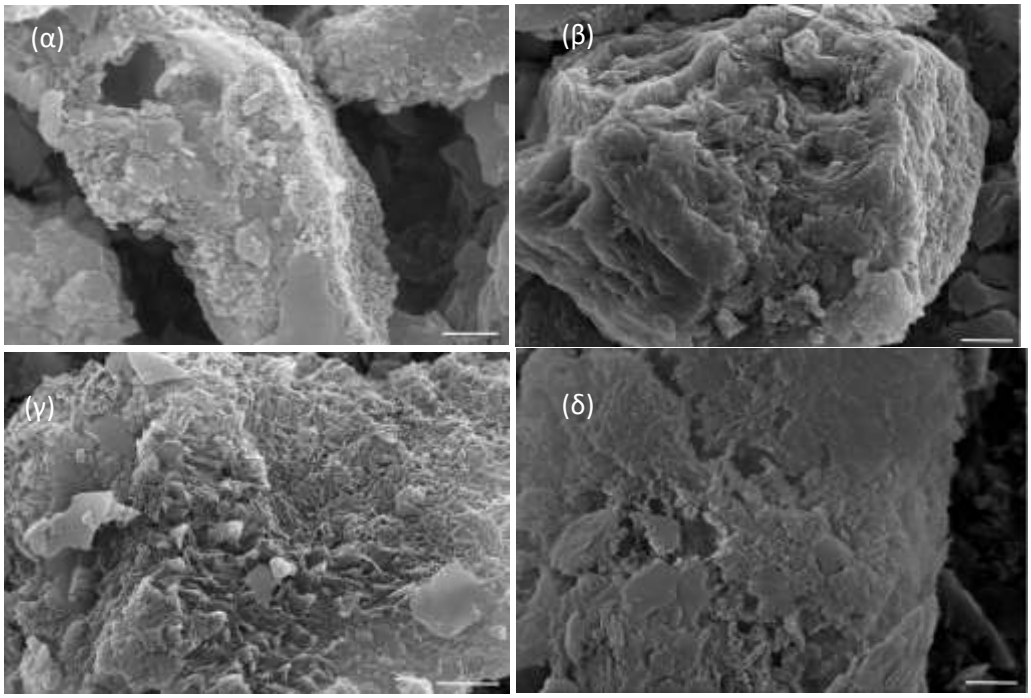
ρυθμός διάλυσης μειώθηκε κατόπιν της επεξεργασίας του Κονιάματος 1 με νανοσωματίδια ACC, παρότι ο ρυθμός διάλυσης του ACC είναι μεγαλύτερος του αντιστοίχου του κονιάματος. Μετά την εναπόθεση νανοσωματιδίων σίλικας, ο ρυθμός διάλυσης του κονιάματος ήταν μικρότερος κατά μία τάξη μεγέθους σε σύγκριση με τον αντίστοιχο ρυθμό του υλικού εναπόθεσης χωρίς επεξεργασία. Το κονίαμα, το οποίο είχε υποστεί επεξεργασία με σωματίδια των παρασκευασμάτων ΣΥ1 και ΣΥ2, φαίνεται να παρουσίασε μειωμένο ρυθμό διάλυσης σε σχέση με το κονίαμα όταν δε δέχτηκε επεξεργασία. Συγκεκριμένα, καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν κατά την επεξεργασία του κονιάματος με το ΣΥ2. Σε αυτή την περίπτωση, τα νανοσωματίδια της άμορφης σίλικας κάλυψαν τα σωματίδια του ACC τα οποία είχαν καλύψει την επιφάνεια του κονιάματος. Με τον τρόπο αυτό η σίλικα εμπόδισε την επαφή του ανθρακικού ασβεστίου (ACC και κονιάματος) με το ακόρεστο διάλυμα που θα είχε ως αποτέλεσμα τη διάλυσή του. Η αύξηση της σίλικας στα ακόρεστα διαλύματα συναρτήσει του χρόνου παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα.



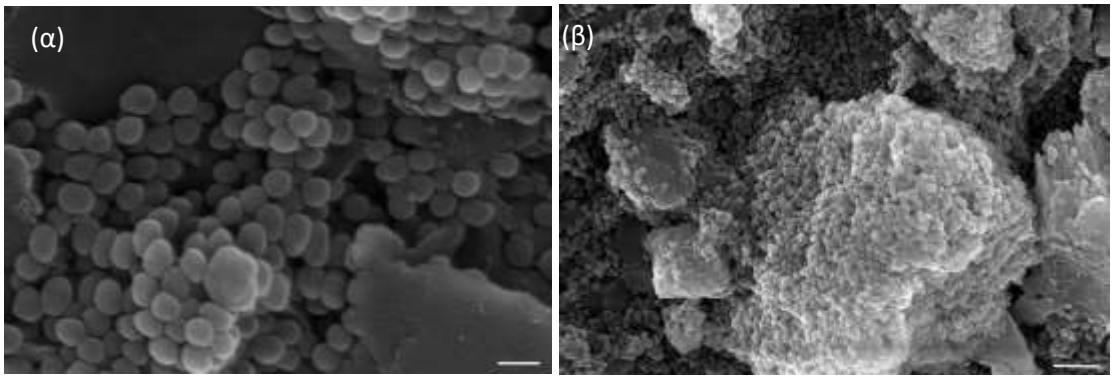
Σχήμα 6.37. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού ασβεστίου, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης της σίλικας, (γ) Προστιθέμενος όγκος προτύπου διαλύματος 0,1 M HCl συναρτήσει του χρόνου κατά την έκθεση του Κονιάματος 1 σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο. 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl

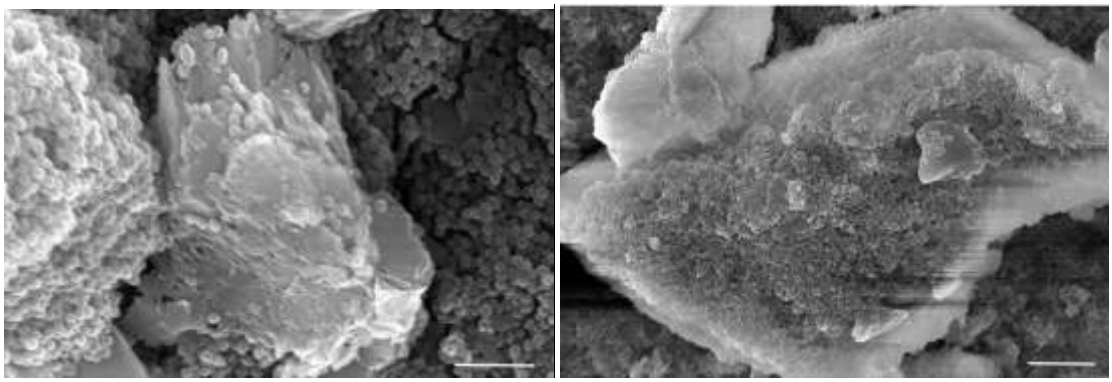
Πίνακας 6.7. Ρυθμός διάλυσης του Κονιάματος 1 απουσία και παρουσία εναποθέσεων νανοσωματιδίων τα οποία παρασκευάσθηκαν (ACC, SiO_2, ΣΥ1, ΣΥ2). 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl

Στερεό	Ακορεστότητα	Ρυθμός διάλυσης (αρχική ταχύτητα) / $x10^{-8}mol*m^{-2}*s^{-1}$
κονίαμα 1		3,8
ACC		170,0
ΣΥ1		10,0
ΣΥ2		43,0
κονίαμα 1 + ACC	0,89	3,0
κονίαμα 1 + SiO_2		0,5
κονίαμα 1 + ΣΥ1		3,0
κονίαμα 1 + ΣΥ2		0,9

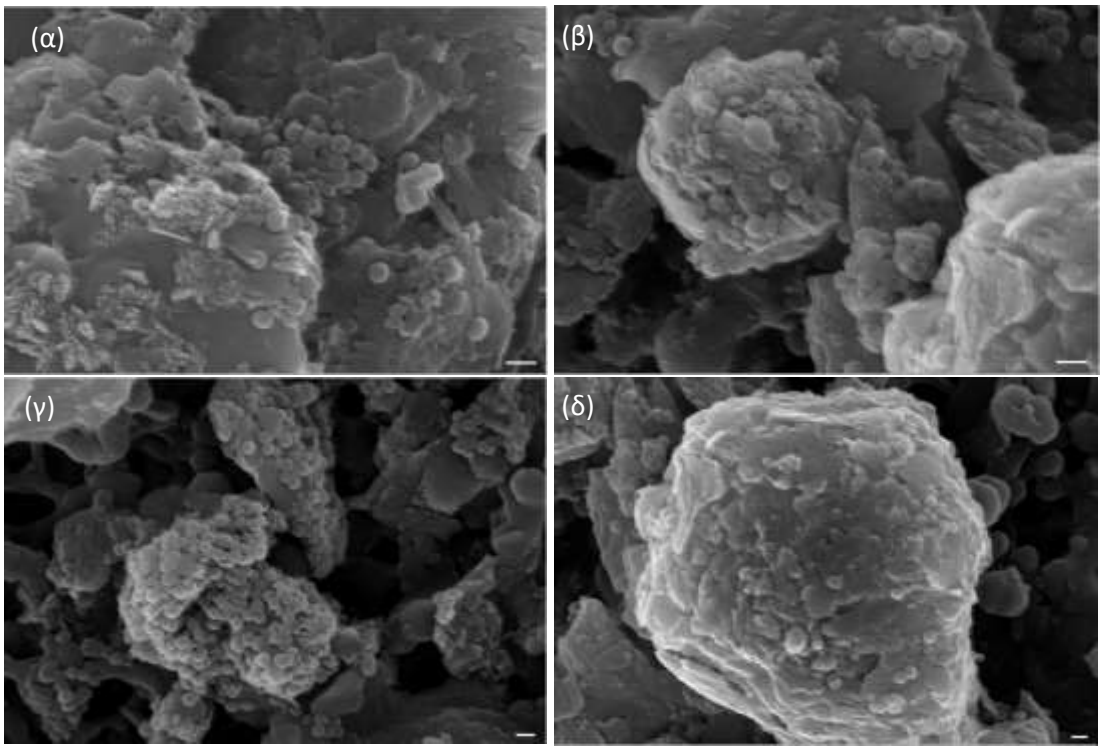


Σχήμα 6.38. Κόκκοι Κονιάματος 1 μετά τη διάλυση (α) (bar=1 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=2 μm), (δ) (bar=1 μm)

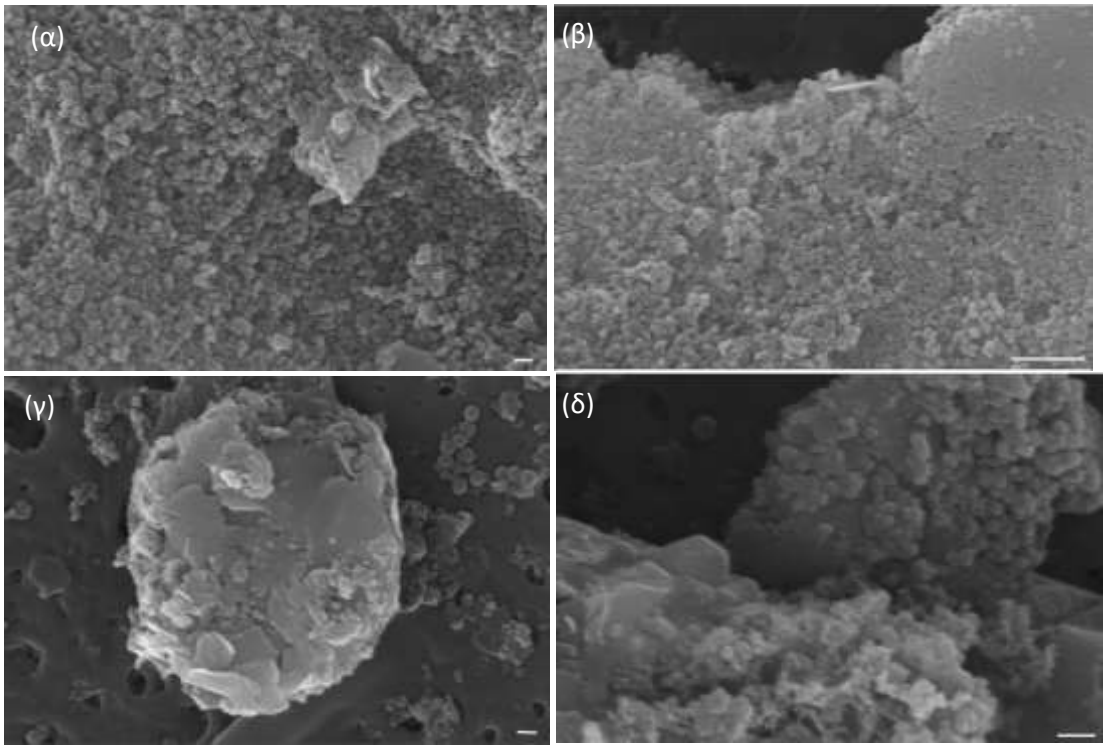




Σχήμα 6.39. Κόκκοι Κονιάματος 1 επικαλυπτόμενων με ACC μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=3 μm)



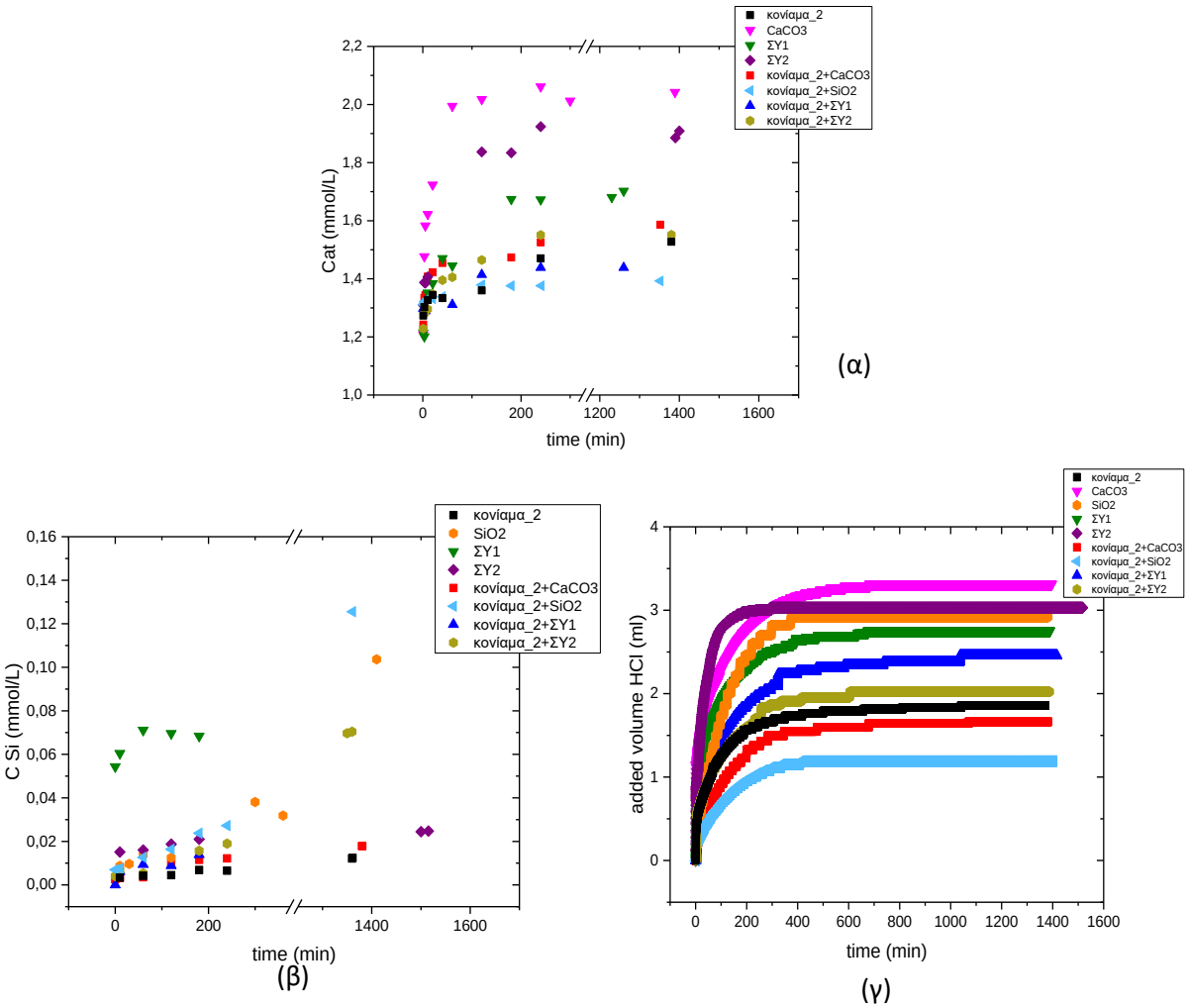
Σχήμα 6.40. Κόκκοι Κονιάματος 1 επικαλυπτόμενων με ΣΥ1 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=200 nm), (δ) (bar=200 nm)



Σχήμα 6.41. Κόκκοι Κονιάματος 1 επικαλυπτόμενων με ΣΥ2 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=200 nm), (δ) (bar=200 nm)

- Διάλυση Κονιάματος 2

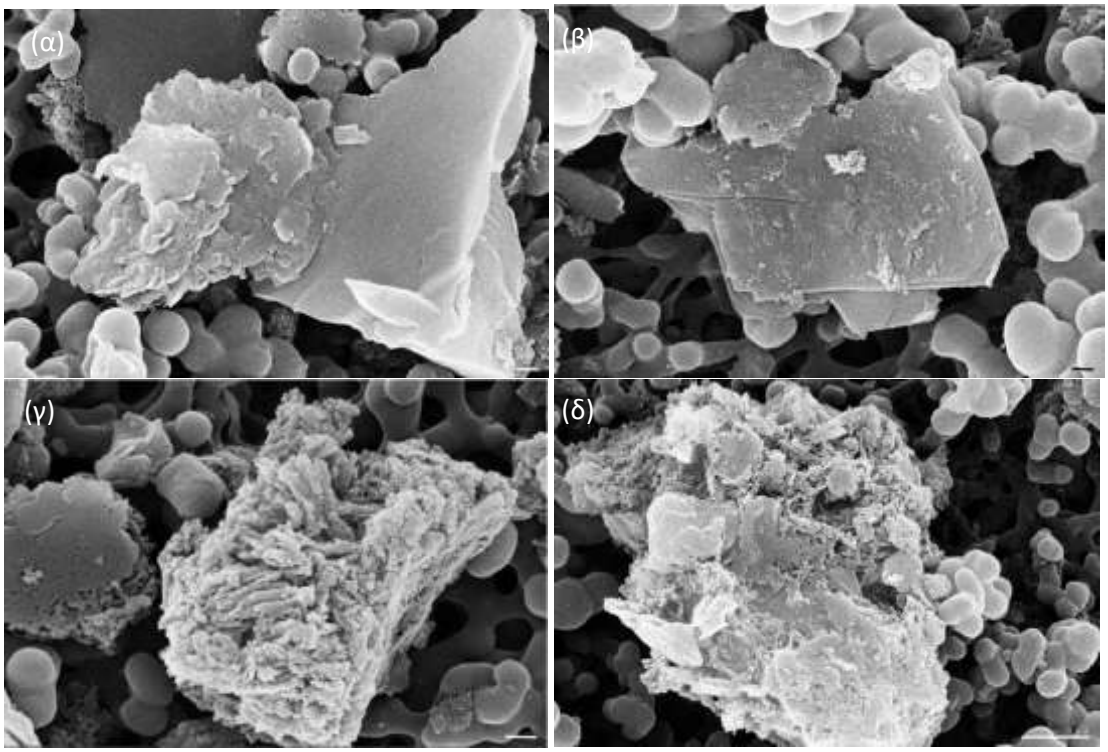
Η διάλυση του Κονιάματος 2 *(50% Ca/50% Si)* κατά την έκθεσή του σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.42. Αναλυτικότερα, παρουσιάζεται (α) η μεταβολή του ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάλυση του κονιάματος, (β) η μεταβολή της σίλικας συναρτήσει του χρόνου και (γ) η αντίστοιχη ποσότητα προτύπου διαλύματος 0.1 M HCl, το οποίο καταναλώθηκε προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή η τιμή του pH των ακόρεστων διαλυμάτων. Ο ρυθμός διάλυσης του Κονιάματος 2 απουσία και παρουσία επικαλύψεων προκύπτει από τη μεταβολή του ασβεστίου με την πάροδο του χρόνου. Ο ρυθμός διάλυσης (Πίνακας 6.8) μειώθηκε κατόπιν της επεξεργασίας του κονιάματος με νανοσωματίδια ACC, παρότι ο ρυθμός διάλυσης του ACC είναι μεγαλύτερος του αντιστοίχου του κονιάματος. Τα νανοσωματίδια σίλικας, μείωσαν το ρυθμό διάλυσης του κονιάματος σε σύγκριση με τον αντίστοιχο ρυθμό του κονιάματος χωρίς επεξεργασία. Η επεξεργασία του υλικού με σωματίδια των παρασκευασμάτων ΣΥ1 και ΣΥ2, φαίνεται ότι παρείχε προστασία, καθώς το κονίαμα παρουσίασε μειωμένο ρυθμό διάλυσης σε σχέση με το υλικό το οποίο δε δέχτηκε επεξεργασία. Η επεξεργασία του κονιάματος με το ΣΥ2 απέδωσε καλύτερη προστασία σε σχέση με την επικάλυψη με το ΣΥ1. Τα νανοσωματίδια της άμορφης σίλικας που εναποτέθηκαν εξωτερικά, φαίνεται ότι απέδωσαν μια αρκετά ικανοποιητική κάλυψη (του κονιάματος σε συνδυασμό με το συντιθέμενο ACC). Κατά συνέπεια, προκύπτει μικρότερος ρυθμός διάλυσης του κονιάματος παρουσία ακόρεστων ως προς το ανθρακικό ασβέστιο συνθηκών. Η άμορφη σίλικα στα ακόρεστα διαλύματα δεν φαίνεται να αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό συναρτήσει του χρόνου.



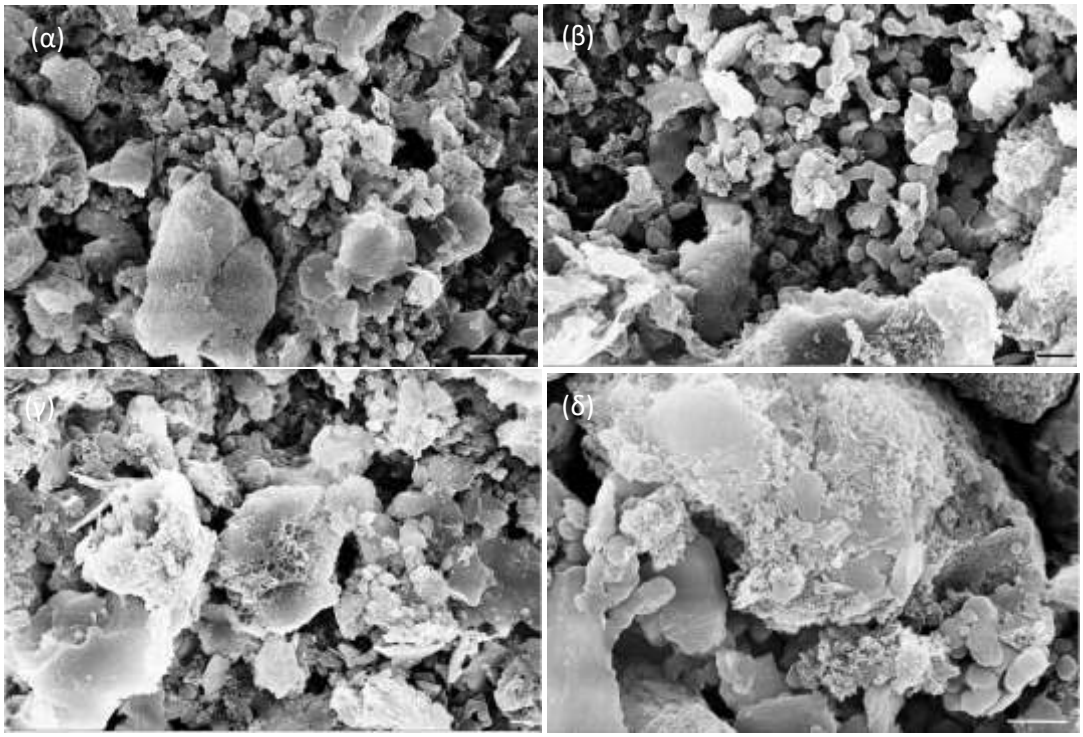
Σχήμα 6.42. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού ασβεστίου, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης της σίλικας, (γ) Προστιθέμενος όγκος προτύπου διαλύματος 0,1 M HCl συναρτήσει του χρόνου κατά την έκθεση του Κονιάματος 2 σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο. 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl

Πίνακας 6.8. Ρυθμός διάλυσης του Κονιάματος 2 απουσία και παρουσία εναποθέσεων νανοσωματιδίων τα οποία παρασκευάσθηκαν (ACC, SiO_2, ΣΥ1, ΣΥ2). 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl

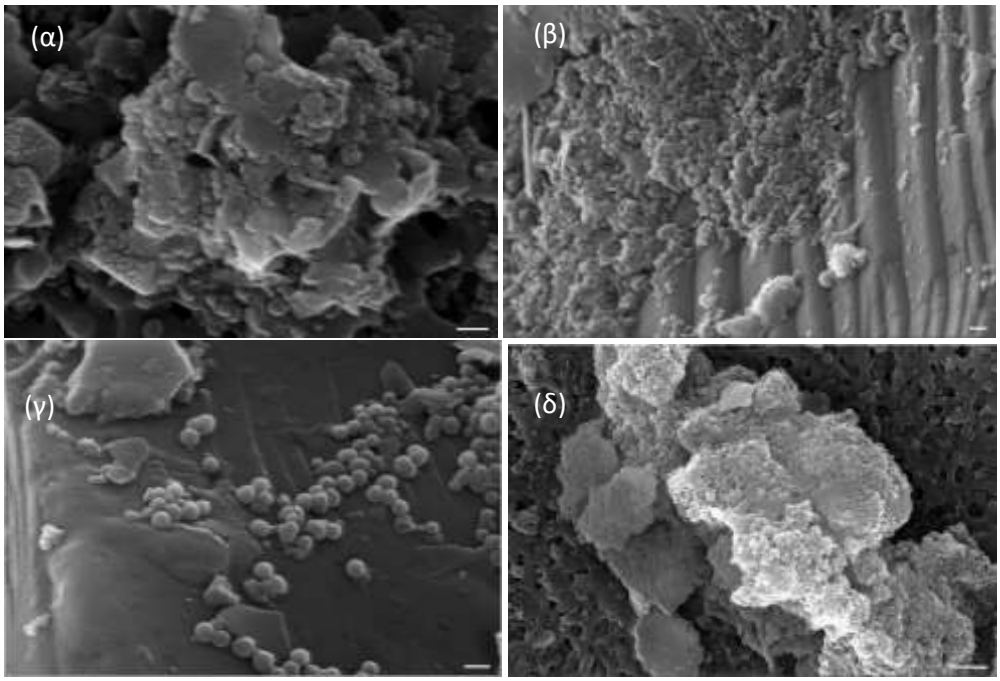
Στερεό	Ακορεστότητα	Ρυθμός διάλυσης (αρχική ταχύτητα) / $x10^{-8}$mol*m^{-2}*s^{-1}
κονίαμα 2		9,9
ACC		170,0
ΣΥ1		10,0
ΣΥ2		43,0
κονίαμα 2 + ACC	0,89	2,8
κονίαμα 2 + SiO_2		1,3
κονίαμα 2 + ΣΥ1		5,6
κονίαμα 2 + ΣΥ2		3,2



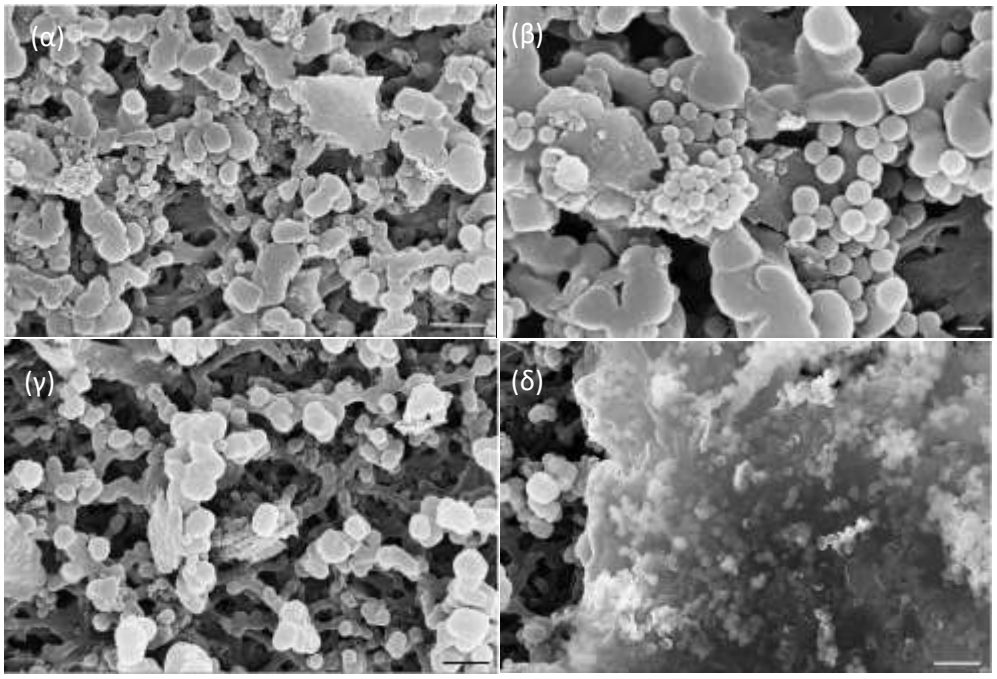
Σχήμα 6.43. Κόκκοι Κονιάματος 2 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=200 nm), (δ) (bar=1 μm)



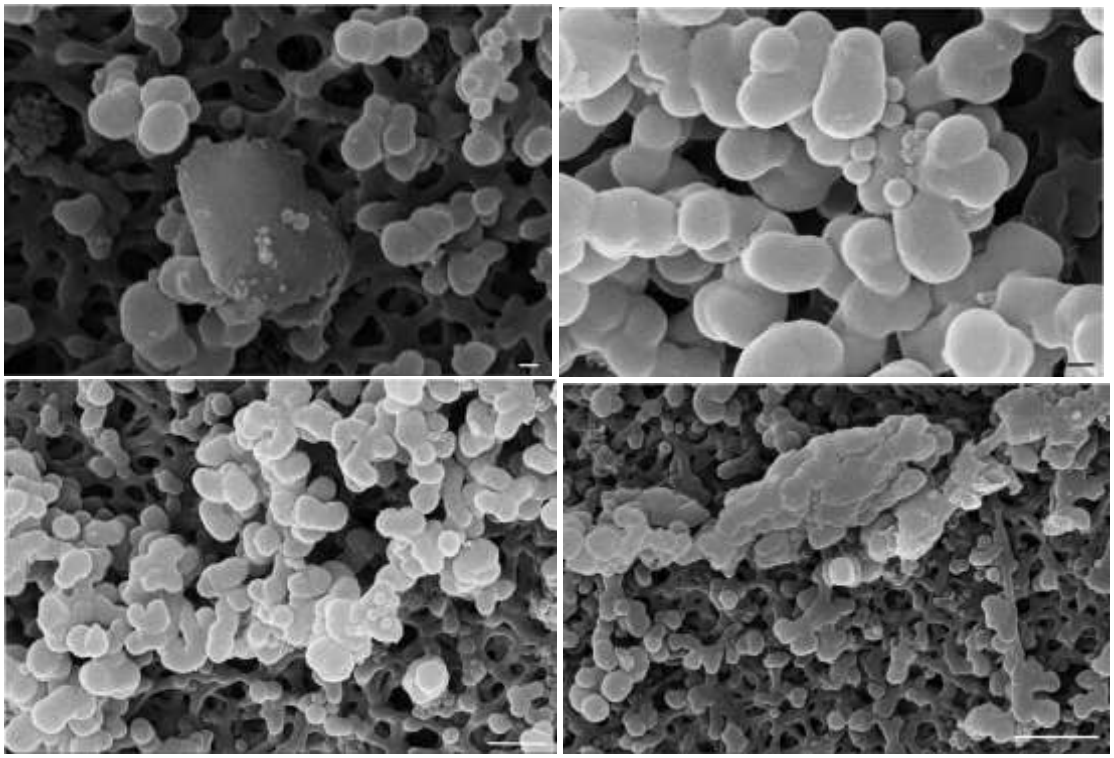
Σχήμα 6.44. Κόκκοι Κονιάματος 2 επικαλυπτόμενων με ACC μετά τη διάλυση (α) (bar=3 μm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=1 μm)



Σχήμα 6.45. Κόκκοι Κονιάματος 2 επικαλυπτόμενων με SiO_2 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=200 nm), (δ) (bar=1 μm)



Σχήμα 6.46. Κόκκοι Κονιάματος 2 επικαλυπτόμενων με ΣΥ1 μετά τη διάλυση (α) (bar=1 μm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=1 μm)

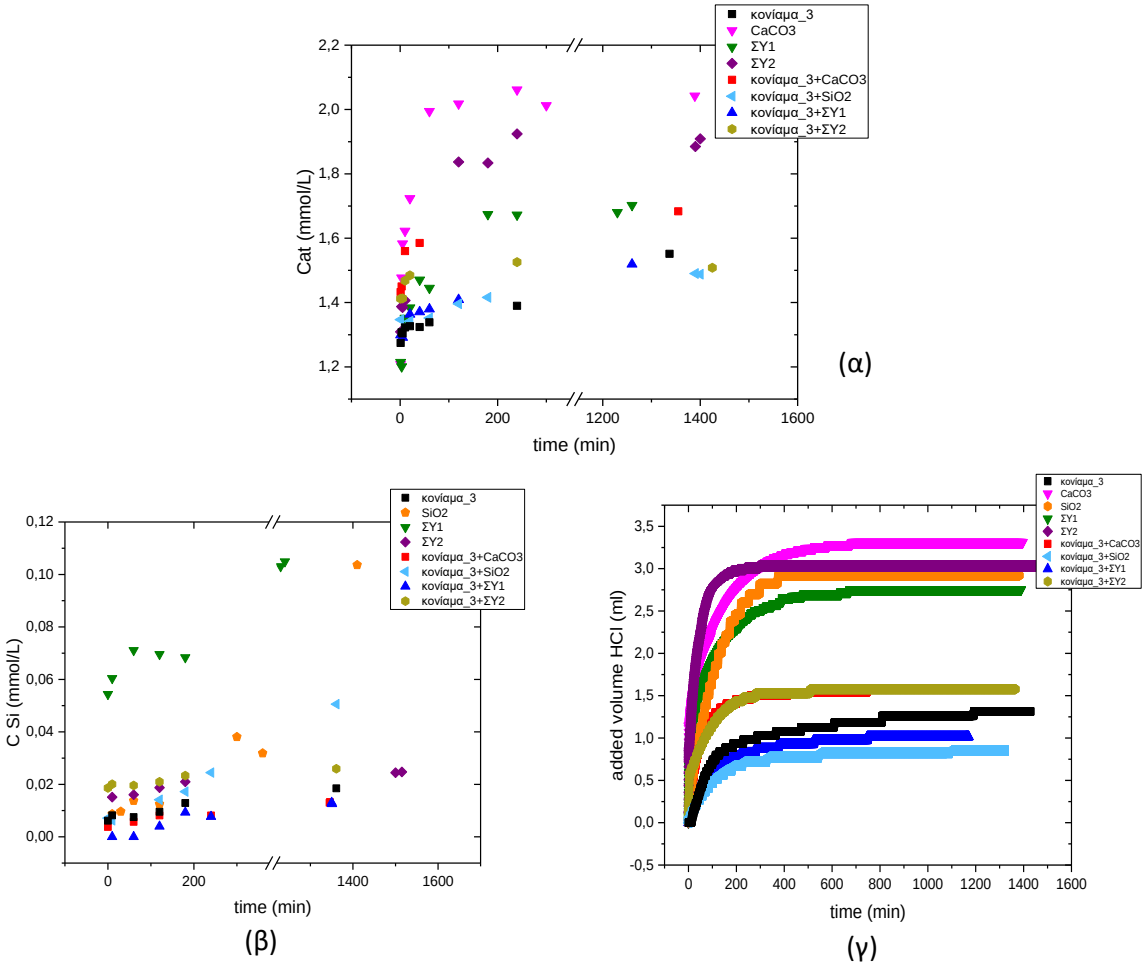


Σχήμα 6.47. Κόκκοι Κονιάματος 2 επικαλυπτόμενων με ΣΥ2 μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=2 μm)

- Διάλυση Κονιάματος 3

Στο

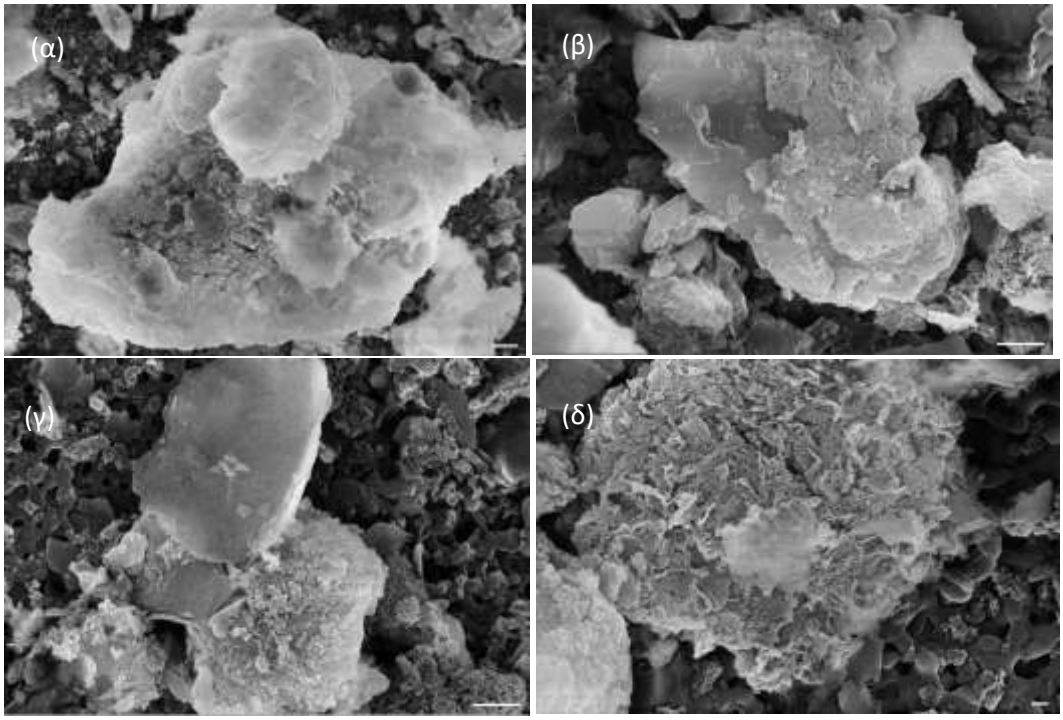
REF _Ref205804525 \h * MERGEFORMAT Σχήμα 6.48 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διάλυσης του Κονιάματος 3



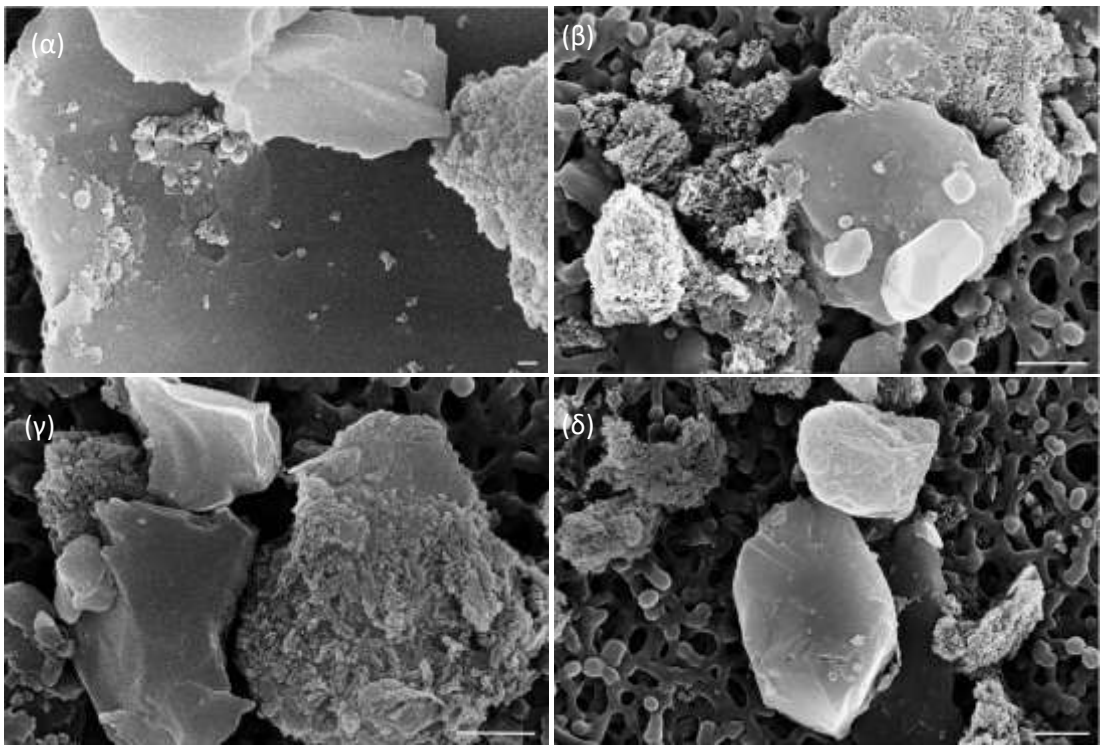
Σχήμα 6.48. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού ασβεστίου, (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης της σίλικας, (γ) Προστιθέμενος όγκος προτύπου διαλύματος 0,1 M HCl συναρτήσει του χρόνου κατά την έκθεση του Κονιάματος 3 σε διαλύματα ακόρεστα ως προς το ανθρακικό ασβέστιο. 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl

Πίνακας 6.9. Ρυθμός διάλυσης του Κονιάματος 3 απουσία και παρουσία εναποθέσεων νανοσωματιδίων τα οποία παρασκευάσθηκαν (ACC, SiO_2, ΣΥ1, ΣΥ2). 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl

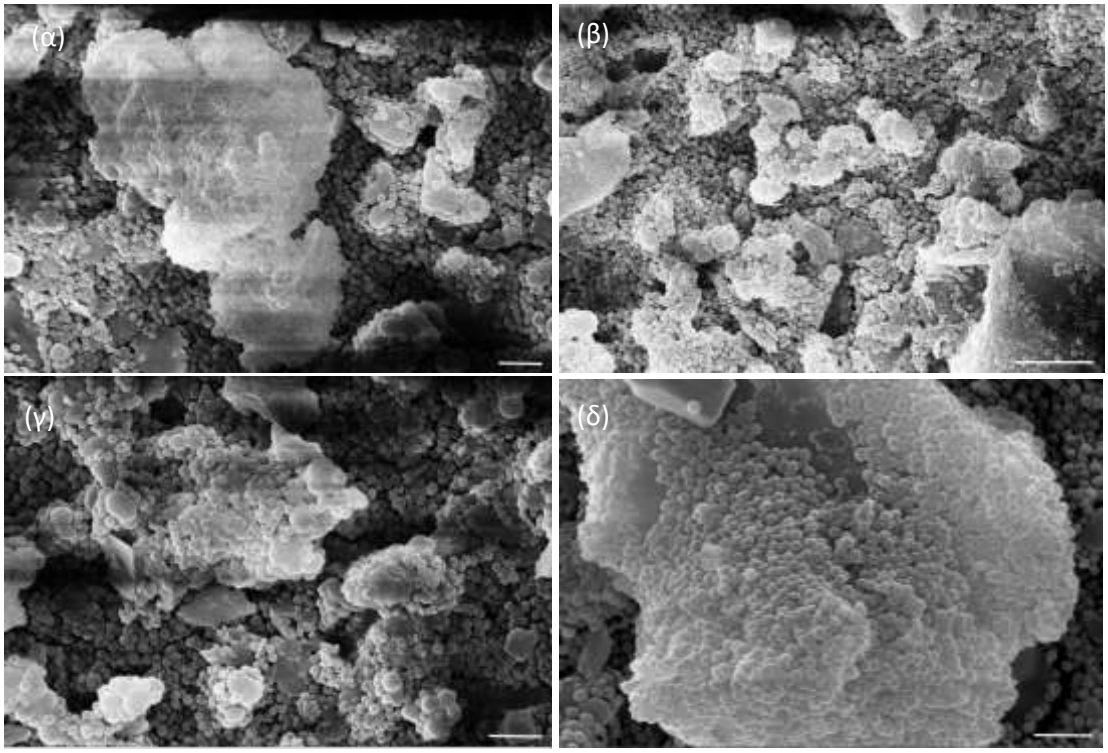
Στερεό	Ακορεστότητα	Ρυθμός διάλυσης (αρχική ταχύτητα) / mol*m^{-2}*s^{-1}
κονίαμα 3		10,0
ACC		170,0
ΣΥ1		10,0
ΣΥ2		43,0
κονίαμα 3 + ACC	0,89	5,9
κονίαμα 3 + SiO_2		0,2
κονίαμα 3 + ΣΥ1		6,9
κονίαμα 3 + ΣΥ2		6,2



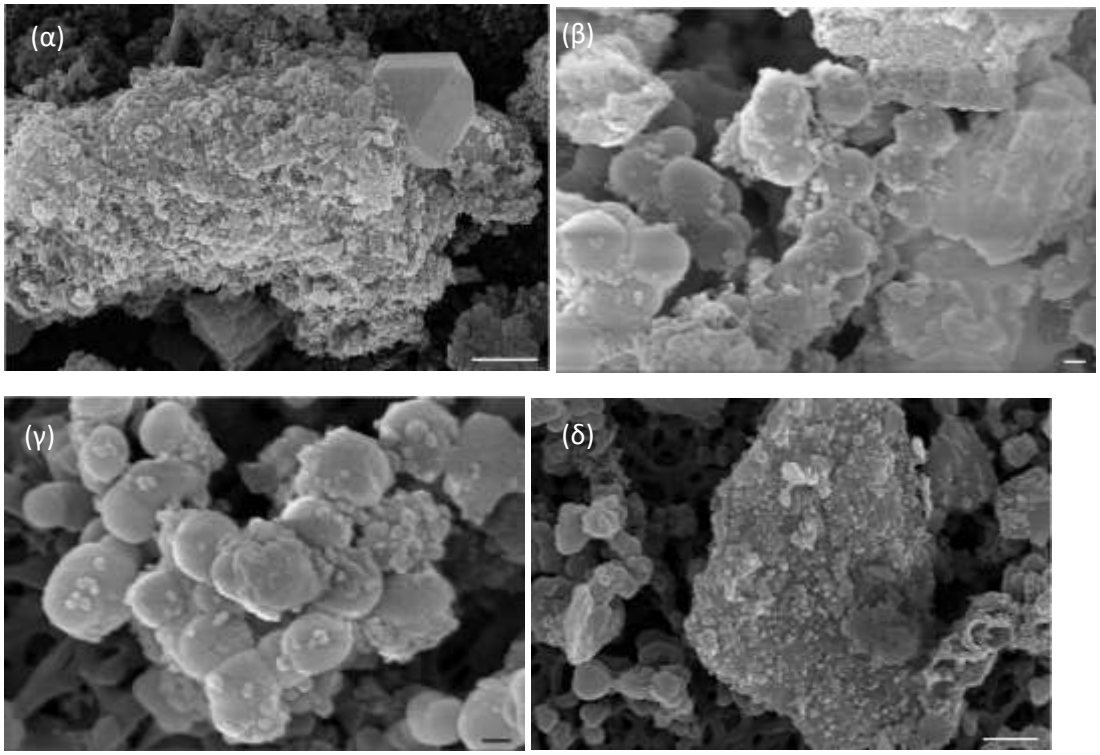
Σχήμα 6.49. Κόκκοι Κονιάματος 3 μετά τη διάλυση (α) (bar=2 μm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=200 nm)



Σχήμα 6.50. Κόκκοι Κονιάματος 3 επικαλυπτόμενων με ACC μετά τη διάλυση (α) (bar=200 nm), (β) (bar=1 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=1 μm)

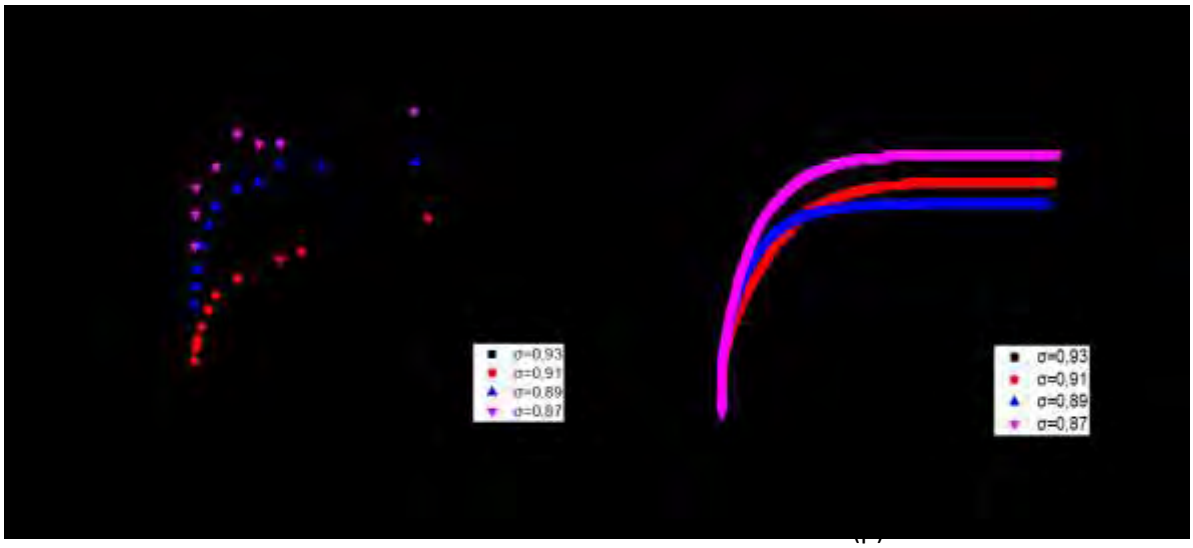


Σχήμα 6.51. Κόκκοι Κονιάματος 3 επικαλυπτόμενων με SiO_2 μετά τη διάλυση (α) (bar=1 μm), (β) (bar=2 μm), (γ) (bar=1 μm), (δ) (bar=1 μm)

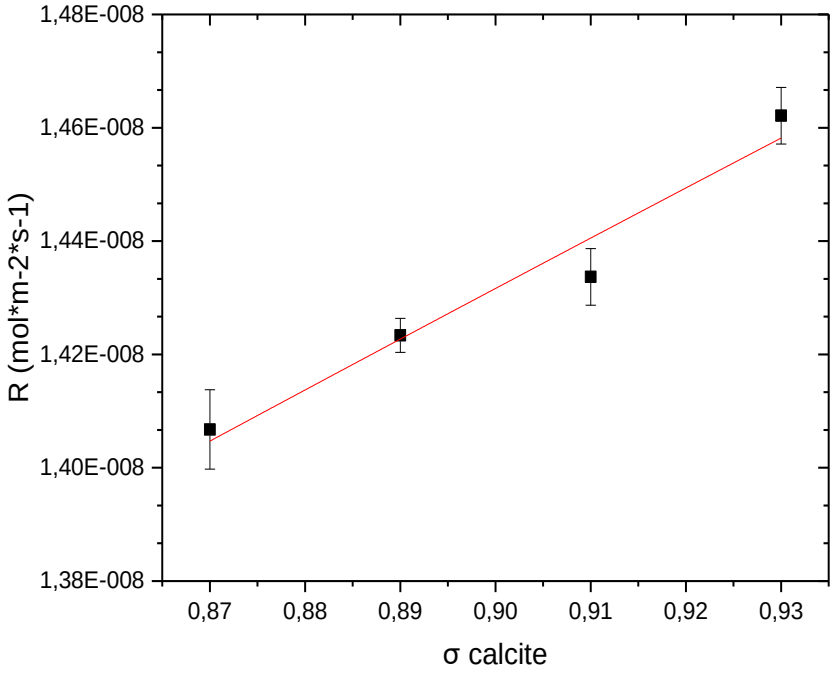


Σχήμα 6.52. Κόκκοι Κονιάματος 3 επικαλυπτόμενων με ΣΥ2 μετά τη διάλυση (α) (bar=1 μm), (β) (bar=200 nm), (γ) (bar=200 nm), (δ) (bar=1 μm)

Στο Σχήμα 6.54, αναπαρίσταται ο ρυθμός διάλυσης του μαρμάρου Διονύσου, συναρτήσει της ακορεστότητας του διαλύματος ως προς ασβεστίτη. Παρατηρούμε πως με αύξηση της ακορεστότητας ως προς ασβεστίτη του διαλύματος, αυξάνεται και ο ρυθμός διάλυσης, δηλαδή το φαινόμενο της διάλυσης γίνεται εντονότερο.



Σχήμα 6.53. (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού ασβεστίου, (β) Προστιθέμενος όγκος προτύπου διαλύματος 0,1 M HCl συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάλυση του μαρμάρου Διονύσου, σε ακόρεστα διαλύματα ανθρακικού ασβεστίου, με σχετική ακορεστότητα ως προς ασβεστίτη 0,97, 0,89, 0,91, 0,93. 25^0C, pH 6,50, 0,1M NaCl



Σχήμα 6.54. Ρυθμός διάλυσης μαρμάρου Διονύσου συναρτήσει της σχετικής ακορεστότητας ως προς ασβεστίτη 25^{0}C, pH 6,50, 0,1M NaCl

Από το Σχήμα 6.54 φαίνεται ότι υπάρχει η γραμμική εξάρτηση του ρυθμού διάλυσης από την σχετική ακορεστότητα. Η εξάρτηση αυτή, Rd, από τη σχετική ακορεστότητα, σ, εκφράζεται από την εξίσωση $R_d = k_d\, \sigma^n$. Υπολογίστηκε η τιμή της τάξης της αντίδρασης, με προσαρμογή των δεδομένων σε συνάρτηση τύπου y=a·xb. Από την κλίση του διαγράμματος του ρυθμού διάλυσης (γραμμικές ταχύτητες) του μαρμάρου συναρτήσει της ακορεστότητας ως προς ασβεστίτη, προέκυψε η σταθερά ταχύτητας διάλυσης, k_d=3.25x10-13 m·s^{-1} (μετά από μετατροπή των ρυθμών από μάζα σε γραμμικές ταχύτητες) και η τάξη της αντίδρασης, n=1. Με την υπόθεση ότι ο μηχανισμός της διάλυσης καθορίζεται από τη μεταφορά μάζας από την επιφάνεια του κρυστάλλου προς το ακόρεστο διάλυμα, ο συντελεστής διάχυσης θα πρέπει (ο οποίος υπολογίζεται από τη μετρούμενη σταθερά ταχύτητας) να είναι της αναμενόμενης τάξης μεγέθους. Για να γίνει αυτός ο έλεγχος, οι ρυθμοί διάλυσης μετατράπηκαν σε γραμμικές ταχύτητες, $\overline{R_d}$ βάσει της σχέσης μεταξύ των δύο ταχυτήτων [3].

$$R_d[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}] = \frac{6\alpha}{\beta}\, \rho_c[\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}]\, \overline{R_d} \rightarrow \overline{k_d} = 3{,}26\text{x}10^{-12}\ \text{m/s} \qquad (6.3)$$

Στην εξίσωση (6.3) ο λόγος 6α/β είναι ένας παράγοντας σχήματος, ο οποίος για σφαίρες και κύβους =1 και ρ_c η πυκνότητα του ασβεστίτη (2,719 Kg·m^{-3}).

Η σταθερά ταχύτητας της διάλυσης, με χρήση γραμμικών ταχυτήτων, ήταν $\overline{k_d}$ = 3,26x10^{-12} m/s.

$$D=\frac{\overline{K_d}V_m C_s}{\delta} \quad (6.4)$$

Όπου

δ, πάχος στιβάδας διάχυσης

V_m, όγκος 1 mole $CaCO_3$ (=36,92x 10-6 $m^3 \cdot mol^{-1}$)

C_s, διαλυτότητα ασβεστίτη (=$\sqrt{4,5x10^{-9}}$)=2,12x10^{-4}mol·l^{-1}=0,212 mol·m^{-3})

Το πάχος της στιβάδας διάχυσης υπολογίσθηκε από την εξίσωση:

$$\delta = 5,74 <r>^{0.145} (\Delta\rho)^{-0.285} \quad (6.5)$$

Όπου

R, η μέση ακτίνα των σωματιδίων τα οποία διαλύονται (σε μm)

Δρ, η διαφορά μεταξύ της πυκνότητας του κρυστάλλου και της πυκνότητας του μέσου εντός του οποίου αιωρείται (σε g·cm^{-3}).

Αντικαθιστώντας, r=10 μm, Δρ=2,71-1,00=1,71 g·cm^{-3} και δ=6,9 μm

Οπότε:

$$D=2,9\cdot10^{-12}\ \frac{m^2}{s} \quad (6.6)$$

Η τιμή που προέκυψε είναι δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από την αναμενόμενη για το συντελεστή διάχυσης των ιόντων τα οποία απαρτίζουν τις δομικές μονάδες των κρυσταλλιτών του $CaCO_3$. Άρα, η υπόθεση ότι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα είναι η μεταφορά μάζας δεν ισχύει. Δηλαδή, το βήμα που καθορίζει το μηχανισμό της διάλυσης είναι η διάχυση των δομικών μονάδων στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών οι οποίοι διαλύονται στο ακόρεστο διάλυμα. Λαμβάνει χώρα, δηλαδή, η απομάκρυνση των δομικών μονάδων από τα ενεργά κέντρα του κρυστάλλου και η διάχυση τους στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών ασβεστίτη, οι οποίοι διαλύονται στα ακόρεστα διαλύματα, είναι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα.

Τα αποτελέσματα της διάλυσης χωρίς του μαρμάρου Διονύσου και των ιστορικών κονιαμάτων χωρίς και με τις επικαλύψεις έχουν ως εξής:

Υλικό	ακορεστότητα	επικάλυψη	Ρυθμός διάλυσης (αρχική ταχύτητα) / x 10^{-8}mol*m^{-2}*s^{-1}
μάρμαρο	0,89	-	31,0
		ACC	18,0
		SiO_2	8,7
		ΣΥ1	25,0
		ΣΥ2	22,0
κονίαμα 1		-	3,8
		ACC	3,0
		SiO_2	0,5
		ΣΥ1	3,0
		ΣΥ2	0,9
κονίαμα 2		-	9,9
		ACC	2,8
		SiO_2	1,3
		ΣΥ1	5,6
		ΣΥ2	3,2
κονίαμα 3		-	10,0
		ACC	5,9
		SiO_2	0,2
		ΣΥ1	6,9
		ΣΥ2	6,2

Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε υψηλή κάλυψη της επιφάνειας του κονιοποιημένου μαρμάρου με σωματίδια ACC τόσο με την πρώτη μέθοδο (in situ εναπόθεση του ACC με τους κόκκους του μαρμάρου), όσο και με την δεύτερη μέθοδο, (μηχανική ανάμιξη του αιωρήματος του ACC με τους κόκκους του μαρμάρου). Επιπλέον, προέκυψε μείωση κατά 50% του όγκου των πόρων για τις 2 πρώτες μεθόδους. Οπότε, βέλτιστη μέθοδος επεξεργασίας του μαρμάρου για προστασία από τη φθορά λόγω διάλυσης είναι η 1η μέθοδος, καθώς ο ρυθμός διάλυσης του υλικού με την 1ης μέθοδο είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο της 2ης μεθόδου (ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ACC και κόκκων μαρμάρου).
Παρασκευάσθηκαν δύο σύνθετα υλικά, διαφορετικής σύστασης ως προς τα δύο συστατικά, το ΣΥ1 (69% $CaCO_3$ & 31% SiO_2) και το ΣΥ2 (97% $CaCO_3$ & 3% SiO_2). Η μορφολογική εξέταση έδειξε ότι το ΣΥ1 αποτελείται από νανοσωματιδια άμορφης σίλικας (am-SiO_2), πάνω στα οποία έχουν σχηματισθεί νανοσωματίδια ACC, ενώ το ΣΥ2 αποτελείται από νανοσωματίδια ACC, πάνω στα οποία έχουν σχηματιστεί τα νανοσωματίδια am-SiO_2. Το καθορίζον βήμα του μηχανισμού διάλυσης του μαρμάρου αποτελεί η διάχυση των δομικών μονάδων στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών του ασβεστίτη, (ακόρεστα διαλύματα του ανθρακικού ασβεστίου, pH 6.50). Σημειώθηκε μείωση ρυθμού διάλυσης μαρμάρου Διονύσου κατά μια τάξη μεγέθους με εναπόθεση am-SiO_2.

Συμπερασματικά, βέλτιστο υλικό εναπόθεσης στο μάρμαρο Διονύσου αποτελούν τα νανοσωματίδια σίλικας. Ο ρυθμός διάλυσης του μαρμάρου κατόπιν της εναπόθεσής τους ήταν μικρότερος (κατά μία τάξη μεγέθους με βάση την αρχική ταχύτητα) σε σύγκριση με τον αντίστοιχο ρυθμό του μαρμάρου χωρίς επεξεργασία. Ανάλογη μείωση μετρήθηκε και μετά την επεξεργασία του με εναπόθεση των ΣΥ1, ΣΥ2, (λόγω δομικής συνάφειας με το μάρμαρο). Με εναπόθεση ACC ο ρυθμός διάλυσης του μαρμάρου δεν μεταβλήθηκε, (το επίστρωμα του ACC έπαιξε το ρόλο του θυσιαζόμενου υλικού - παρείχε προστασία στο υλικό βάσης).
Μετά την εναπόθεση νανοσωματιδίων σίλικας στο Κονίαμα 1 (61% $CaCO_3$ / 39% SiO_2), ο ρυθμός διάλυσής του ήταν μικρότερος κατά μία τάξη μεγέθους σε σύγκριση με τον αντίστοιχο ρυθμό του υλικού εναπόθεσης χωρίς επεξεργασία. Αξιοσημείωτα καλά αποτελέσματα προέκυψαν και κατά την επεξεργασία του κονιάματος με το ΣΥ2. Τα νανοσωματίδια της άμορφης σίλικας κάλυψαν τα σωματίδια του ACC τα οποία είχαν εναποτεθεί στην επιφάνεια του κονιάματος με αποτέλεσμα η σίλικα να εμποδίσει την επαφή του ανθρακικού ασβεστίου, τόσο ACC όσο και κονιάματος, με το ακόρεστο διάλυμα που θα οδηγούσε στη διάλυσή του. Με εναπόθεση ACC και ΣΥ1, παρατηρήθηκε εξίσου σημαντική μείωση του ρυθμού διάλυσης.
Η εναπόθεση νανοσωματιδίων σίλικας στο Κονίαμα 2 (50% $CaCO_3$ / 50% SiO_2) μείωσαν το ρυθμό διάλυσής του σε σύγκριση με τον αντίστοιχο ρυθμό του κονιάματος χωρίς επεξεργασία. Κατά συνέπεια, απέδωσε τη βέλτιστη προστασία στο υλικό εναπόθεσης. Ο ρυθμός διάλυσης μειώθηκε, επίσης, κατόπιν της επεξεργασίας του κονιάματος με νανοσωματίδια ACC, παρότι ο ρυθμός διάλυσης του ACC είναι μεγαλύτερος του αντιστοίχου του κονιάματος. Η επεξεργασία του κονιάματος με το ΣΥ2 απέδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα και καλύτερη προστασία σε σχέση με την επικάλυψη με το ΣΥ1. Φαίνεται πως τα νανοσωματίδια της άμορφης σίλικας που εναποτέθηκαν εξωτερικά απέδωσαν μια αρκετά ικανοποιητική κάλυψη του κονιάματος σε συνδυασμό με το συντιθέμενο ACC.
Μετά την εναπόθεση νανοσωματιδίων σίλικας στο Κονίαμα 3 (43% $CaCO_3$ / 57% SiO_2), ο ρυθμός διάλυσης του κονιάματος βρέθηκε μικρότερος (κατά μια τάξη μεγέθους) σε σύγκριση με τον αντίστοιχο ρυθμό του υλικού εναπόθεσης χωρίς επεξεργασία και απέδωσε τα βέλτιστα αποτελέσματα ως προς την προστασία του υλικού. Η επεξεργασία του Κονιάματος με νανοσωματίδια ACC έδωσε μικρότερο ρυθμό διάλυσης, δείχνοντας την προστασία που προσφέρει (παρατηρώντας ότι ο ρυθμός διάλυσης του ACC είναι μεγαλύτερος του αντιστοίχου του κονιάματος). Αξίζει να σημειωθεί ότι η επεξεργασία με το ΣΥ2 απέδωσε αρκετά καλά αποτελέσματα. Δηλαδή τα νανοσωματίδια της άμορφης σίλικας κάλυψαν ικανοποιητικά τα σωματίδια του ACC τα οποία είχαν εναποτεθεί στην επιφάνεια του κονιάματος. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα η σίλικα να προστατεύσει το υλικό από τις ακόρεστες συνθήκες που επικρατούσαν στο διάλυμα εργασίας.

6.3 Βιβλιογραφία 6ου Κεφαλαίου

1. Faatz, M., F. Gröhn, and G. Wegner, *Amorphous Calcium Carbonate: Synthesis and Potential Intermediate in Biomineralization.* Advanced Materials, 2004. **16**(12): p. 996-1000.
2. T.K. Singh, C.L.J., S.K. Sharma, S.S. Singh, *Preparation of dispersed silica by hydrolysis of tetraethyl orthosilicate.* Indian J. Eng. Mater S, 1999. **6**: p. 349-351.
3. Mullin, J.W., *Crystallization.* 2001.

7 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Ιστορικών Κονιαμάτων από το Ρωμαϊκό Στάδιο Πατρών

Ελήφησαν 25 δείγματα από το Ρωμαϊκό Στάδιο Πατρών με σκοπό το χαρακτηρισμό τους. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ανοιχτού πορώδους, φαινόμενου ειδικού βάρους και ποσοστού αδρανών. Ακολούθησε η κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων, η ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD), ελήφθησαν Φωτογραφίες Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και προσδιορίστηκε η σύσταση των δειγμάτων (αποτελούμενων από (Calcite – Quartz)) μέσω ποσοτικής ανάλυσης.

7.1 Επεξεργασία Δειγμάτων Ρωμαϊκού Σταδίου Πατρών

Δείγματα

22/23-2 (ΘΕΣΗ 22-23 ΔΩΜΑ 2)

10 ΛΙΘΟΣΩΡΟΣ/6 (ΘΕΣΗ 10 ΛΙΘΟΣΩΡΟΣ ΔΩΜΑ 6)

11/4 (ΘΕΣΗ 11 ΔΩΜΑ 4)

28/8 (ΘΕΣΗ 28 ΔΩΜΑ 8)

7/5 (ΘΕΣΗ 7 ΔΩΜΑ 5)

2/6 (ΘΕΣΗ 2 ΔΩΜΑ 6)

26/1 (ΘΕΣΗ 26 ΔΩΜΑ 1)

1/ΑΝΩ ΑΝΕΠΕΝΔΥΤΟ

16/3 (ΘΕΣΗ 16 ΔΩΜΑ 3)

12/4 (ΘΕΣΗ 12 ΔΩΜΑ 4)

14/4 (ΘΕΣΗ 14 ΔΩΜΑ 4)

24/2 (ΘΕΣΗ 24 ΔΩΜΑ 2)

17/3 (ΘΕΣΗ 17 ΔΩΜΑ 3)

1 (ΚΑΤΩ) ΑΝΑΜΕΣΑ ΑΡΜΟΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ

3, ΑΠΟΣΠΑΣΜΕΝΟ ΧΑΜΑΤ/6 (ΘΕΣΗ 3 ΑΠΟΣΠΑΣΜΕΝΟ ΧΑΜΑΤ, ΔΩΜΑ 6)

20/2 (ΘΕΣΗ 20 ΔΩΜΑ 2)

13/4 (ΘΕΣΗ 13 ΔΩΜΑ 4)

21/2 (ΘΕΣΗ 21 ΔΩΜΑ 2)

27/8 (ΘΕΣΗ 27 ΔΩΜΑ 8)

29/11 (ΘΕΣΗ 29 ΔΩΜΑ 11)

19/2 (ΘΕΣΗ 19 ΔΩΜΑ 2)

30/11 (ΘΕΣΗ 30 ΔΩΜΑ 11)

25/11 (ΘΕΣΗ 25 ΔΩΜΑ 11)

8-9/5 (ΘΕΣΗ 8,9 ΔΩΜΑ 5)

15/3 (ΘΕΣΗ 15 ΔΩΜΑ 3)

- Μετρήσεις ανοιχτού πορώδους, φαινόμενου ειδικού βάρους και ποσοστού αδρανών

Η μέτρηση του ανοιχτού ή ενεργού πορώδους πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο RILEM CPC 11.3. Τα δείγματα ξηραθήκαν στους 100 ^{o}C, για 24 ώρες, εως ότου να σταθεροποιηθεί το βάρος τους. Ύστερα, ζυγίσθηκε το βάρος τους σε θερμοκρασία δωματίου (W_{dry}) και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα υπό κενό αέρος (περ. 20 mm Hg), για χρόνο 2 περίπου ωρών. Στη συνέχεια, εισήχθη απεσταγμένο νερό μέχρι να καλυφθούν τα δείγματα, τα οποία και παρέμειναν εμβαπτισμένα σε αυτό για 24 ώρες. Απομακρύνθηκαν και αφού στέγνωσε η επιφάνειά τους με χαρτί, ζυγίσθηκαν και πάλι (W_{wet}). Τέλος, ζυγίσθηκαν και σε απεσταγμένο νερό για τη μέτρηση του της άνωσης ($W_{buoyancy}$). Το ενεργό πορώδες και το φαινόμενο ειδικό βάρος, υπολογίσθηκαν από τις παρακάτω σχέσεις (7.1) και (7.2):

$$\% \text{ Πορώδες} = 100 \times \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \quad (7.1)$$

$$\text{Φαινόμενο ειδικό βάρος} = \frac{W_{dry}}{W_{wet} - W_{buoyancy}} \quad (7.2)$$

Το επί τοις εκατό ποσοστό των αδρανών μετρήθηκε με την παρακάτω διαδικασία:
Ζυγίστηκαν 2g περίπου κονιοποιημένου υλικού του δείγματος (W_s), τα οποία αναμίχθηκαν με 100ml διαλύματος 1N HCl. Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι αλλαγής του χρώματος του και στη συνέχεια διηθήθηκε από προζυγισμένο και ξηραμένο ηθμό (W_{in}). Ο ηθμός ξηράνθηκε μέχρι σταθερού βάρους (24 h) και στη συνέχεια ζυγίσθηκε και πάλι (W_{final}). Το ποσοστό των αδρανών υπολογίζεται από την την εξίσωση (7.3):

$$\% \text{ Αδρανή} = \frac{W_{final} - W_{in}}{W_s} \quad (7.3)$$

Στον Πίνακας 7.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα:

Πίνακας 7.1. Αποτελέσματα μετρήσεων % αδρανών, ενεργού πορώδους και φαινόμενου ειδικού βάρους

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΔΡΑΝΗ (%)	ΕΝΕΡΓΟ ΠΟΡΩΔΕΣ (%)	ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΕΙΔΙΚΟ ΒΑΡΟΣ
10 ΛΙΘΟΣΩΡΟΣ/6	45	17	1,55
28/8	46	18	1,53
22-23/2	52	36	1,96
7/5	53	30	1,97
11/4	47	17	1,59
26/1	47	23	1,7
2/6	50	31	1,88
1 ΑΝΩ ΑΝΕΠΕΝΔΥΤΟ	56	31	1,95
12/4	49	22	1,69
16/3	44	49	1,89
1 (ΚΑΤΩ) ΑΝΑΜΕΣΑ ΑΡΜΟΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	53	28	2,05
21/2	50	46	1,46
27/8	41	44	1,61
3 ΑΠΟΣΠΑΣΜΕΝΟ ΧΑΜΑΤ/6	53	22	2,59
24/2	39	36	1,75
20/2	57	28	1,92
29/11	48	54	1,39
19/2	49	53	1,37
14/4	56	24	2,07
30/11	48	27	1,92
25/1	51	7	1,76
13/4	55	28	1,53
8-9/5	49	27	1,98
15/3	45	20	2,24
17/3	0	14	1,55

- Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης δειγμάτων

Προκειμένου πραγματοποιηθεί η κοκκομετρική ανάλυση προηγήθηκε κονιοποίηση των δειγμάτων με τη βοήθεια κοσκίνων, η οποία ήταν ήπια και έγινε σε γουδί πορσελάνης. Υπήρξε προσοχή στην αποφυγή κατά το θρυμματισμό, ώστε να μη υπάρχουν μικρότερα τμήματα από τους κόκκους των αδρανών των αντιστοίχων δειγμάτων. Το κοσκίνισμα έγινε με τη χρήση κοσκίνων τα οποία είναι κατασκευασμένα από συρμάτινο πλέγμα ή διάτρητο έλασμα. Διαθέτουν τετραγωνική οπή και τοποθετούνται στην συσκευή κοσκίνισης, σε επάλληλη διάταξη και κατά φθίνουσα σειρά μεγέθους οπής, από επάνω προς τα κάτω. Οι κατηγορίες μεγεθών των κοσκίνων οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι παρακάτω: A: > 1.000 mm, B: 0.630-1.000 mm, C: 0.450-0.630 mm, D: 0.150-0.450 mm, E: 0.106-0.150 mm, F: 0.063-0.106 mm και G: <0.063 mm. Με το τέλος του κοσκινίσματος, ζυγίσθηκαν οι ποσότητες των δειγμάτων που συγκρατήθηκαν σε κάθε κόσκινο. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 7.2. Κοκκομετρική ανάλυση

	Δείγμα (Θέση/Δώμα)							
	10 ΛΙΘΟΣΩΡΟΣ/6	28/8	22-23/2	7/5	11/4	26/1	2/6	1 ΑΝΩ ΑΝΕΠΕΝΔΥΤΟ
Μάζα (gr)	115,15	48,49	39,77	29,67	96,20	94,19	78,17	121,73
Διαστάσεις (mm)	Μάζα (gr)							
>1.00	50,48	23,68	21,24	13,95	65,82	52,3	49,83	50,63
0.63-1	22,45	6,98	6,5	5,9	12,38	13,43	9,76	37,79
0.45-0.63	14,02	4,47	6,63	3,27	8,65	7,79	4,31	13,4
0.15-0.45	18,45	8,64	2,6	4,46	6,93	13,35	7,89	15,14
0.106-0.15	3,11	2,68	1,8	0,86	1,4	6,18	3,4	4,45
0.063-0.106	3,3	1,78	0,96	1,06	0,96	0,99	2,75	0,22
<0.063	3,34	0,26	0,04	0,17	0,06	0,15	0,23	0,1

Πίνακας 7.3. Κοκκομετρική ανάλυση

	Δείγμα (Θέση/Δώμα)							
	12/4	16/3	1 (ΚΑΤΩ) ΑΝΑΜΕΣΑ ΑΡΜΟΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	21/2	27/8	3 ΑΠΟΣΠΑΣΜΕΝΟ ΧΑΜΑΤ/6	24/2	20/2
Μάζα (gr)	88,98	138,2	96,67	74,64	57,06	118,53	42,25	138,7
Διαστάσεις (mm)					Μάζα (gr)			
>1.00	45,74	104,04	51,15	47,17	33,05	43,27	21,45	87,59
0.63-1	25,84	13,2	16,27	8,53	8,8	51,55	6,52	12,85
0.45-0.63	9,04	5,7	10,7	4,7	3,76	16,49	2,96	7,85
0.15-0.45	6,44	9,59	13,64	7,89	8,57	7,22	5,88	15,9
0.106-0.15	1,51	4,55	3,31	3,03	1,57	-	4,00	7,42
0.063-0.106	0,35	0,92	1,43	3,2	0,87	-	1,18	5,03
<0.063	0,06	0,2	0,17	0,12	0,44	-	0,26	2,06

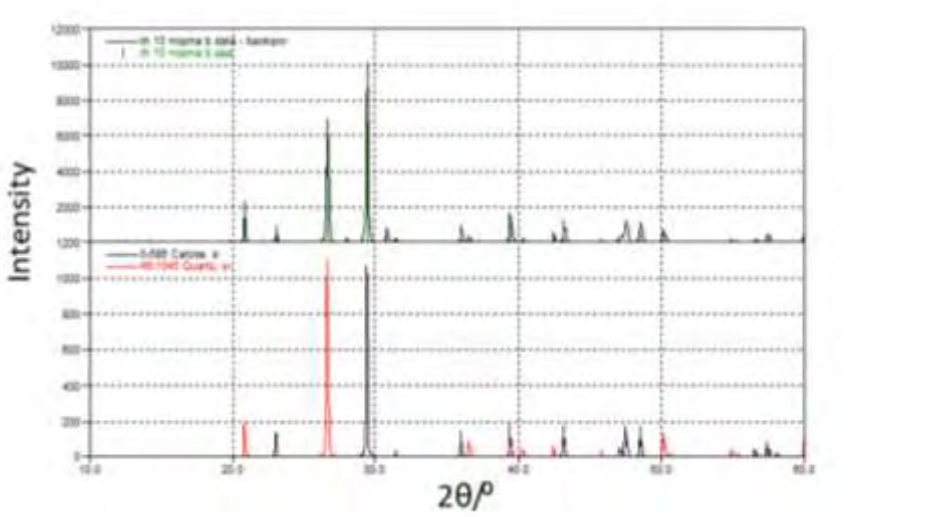
Πίνακας 7.4. Κοκκομετρική ανάλυση

	Δείγμα (Θέση/Δώμα)							
	29/11	19/2	14/4	30/11	25/1	13/4	8-9/5	15/3
Μάζα (gr)	104,89	161,45	101,27	145,1	45,32	297,14	40,63	224,86
Διαστάσεις (mm)					Μάζα (gr)			
>1.00	47,99	123,92	78,1	100,64	37,45	198,11	34,31	173,32
0.63-1	14,81	11,59	7,19	11,99	2,57	38,79	2,55	12,53
0.45-0.63	8,31	5,39	3,65	6,75	1,31	23,29	1,3	6,43
0.15-0.45	29,95	12,12	7,1	18,61	2,53	31,37	1,79	15,92
0.106-0.15	2,95	5,67	3,17	5,28	0,86	3,29	0,41	3,16
0.063-0.106	0,75	2,02	1,24	1,39	0,33	1,72	0,15	11,8
<0.063	0,13	0,74	0,82	0,44	0,27	0,57	0,12	1,7

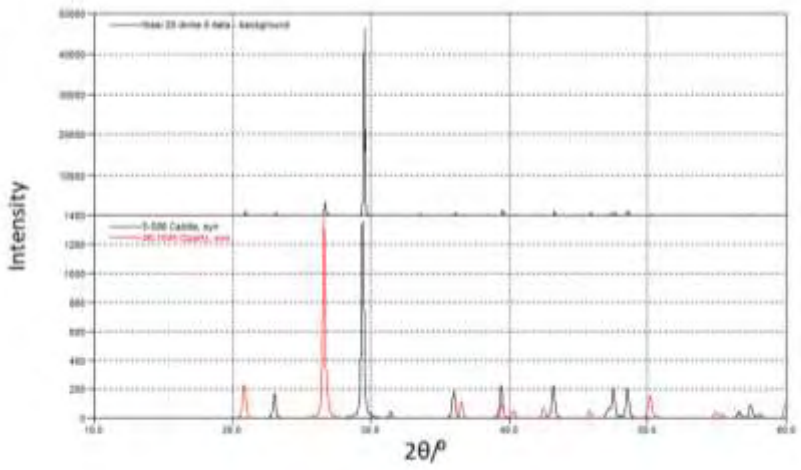
- Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Τα δείγματα αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ (Siemens D5000) μετά την ήπια κονιοποίησή τους. Η ανάλυση της ορυκτολογικής τους σύστασης έγινε με την βοήθεια του λογισμικού CRYSTALLOGRAPHICA SEARCH-MATCH. Τα περιθλασιογράμματα ακτίνων Χ παρουσιάζονται παρακάτω.

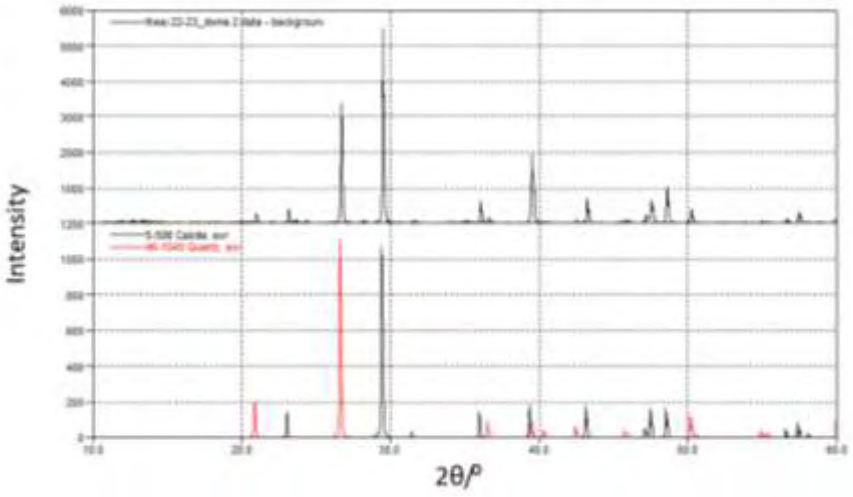
ΘΕΣΗ 10, ΔΩΜΑ 6



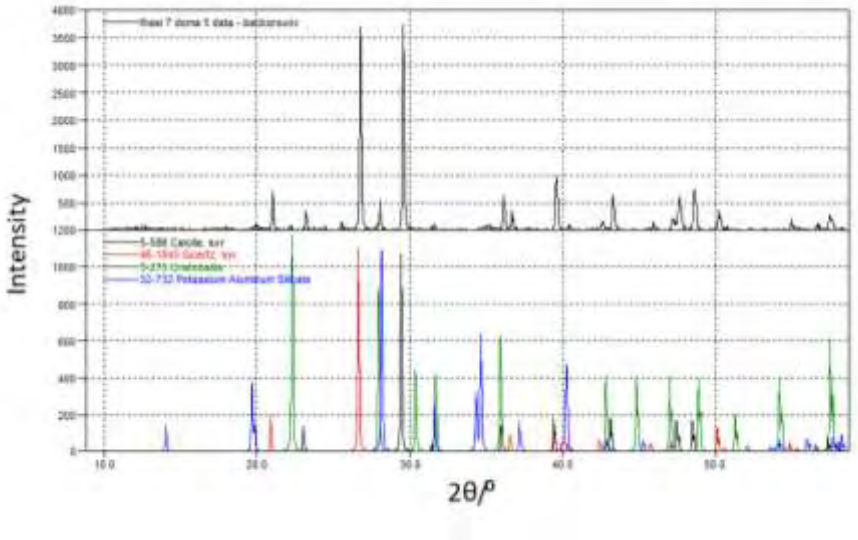
ΘΕΣΗ 28, ΔΩΜΑ 8



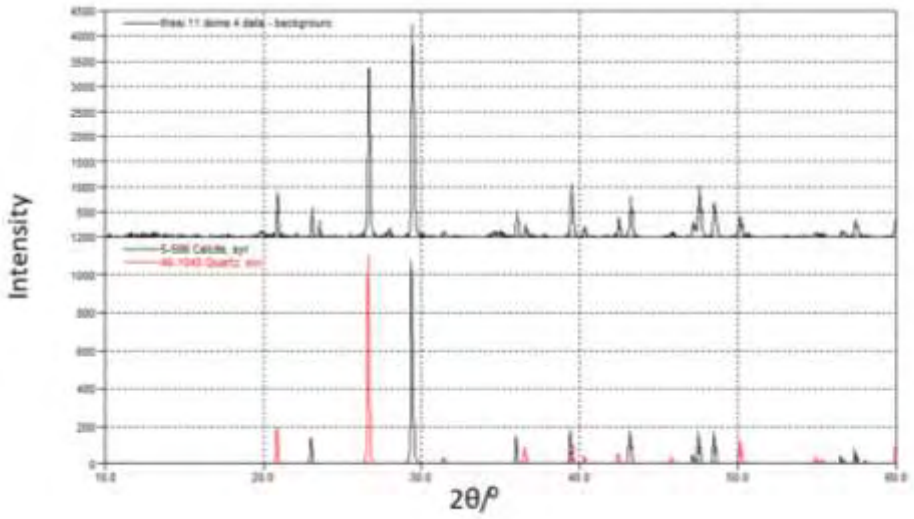
ΘΕΣΗ 22-23, ΔΩΜΑ 2



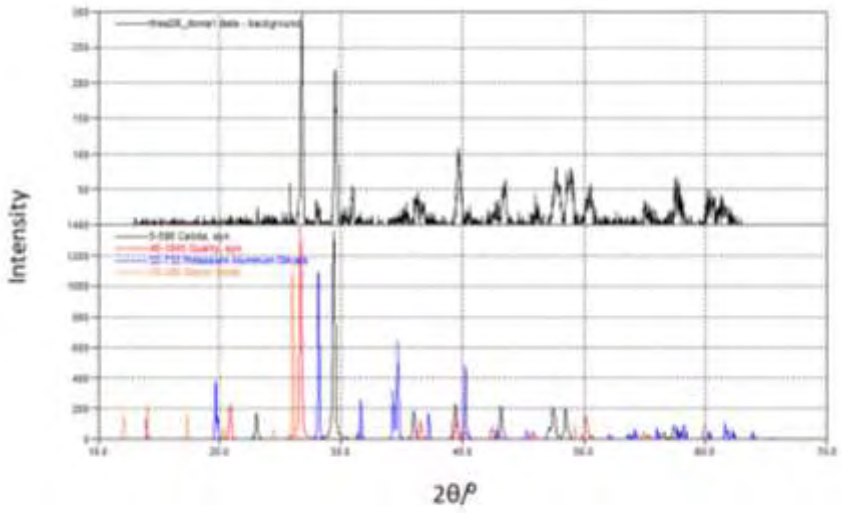
ΘΕΣΗ 7, ΔΩΜΑ 5



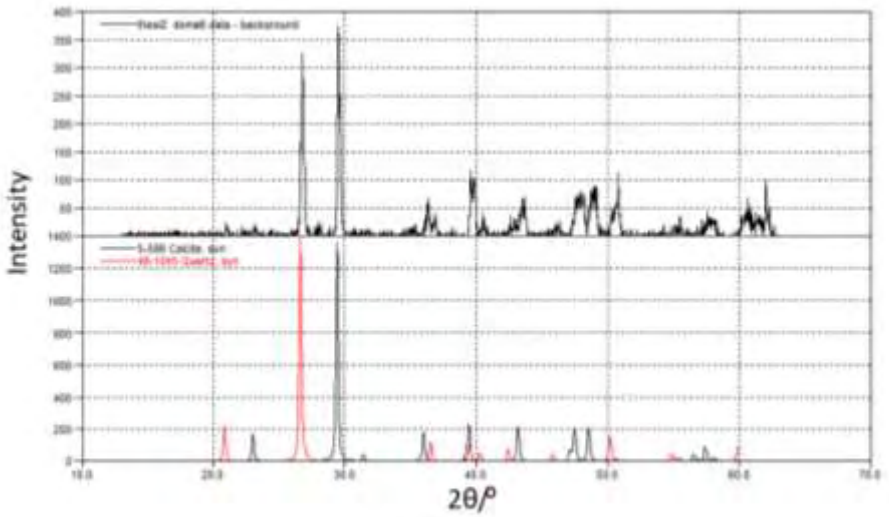
ΘΕΣΗ 11, ΔΩΜΑ 4



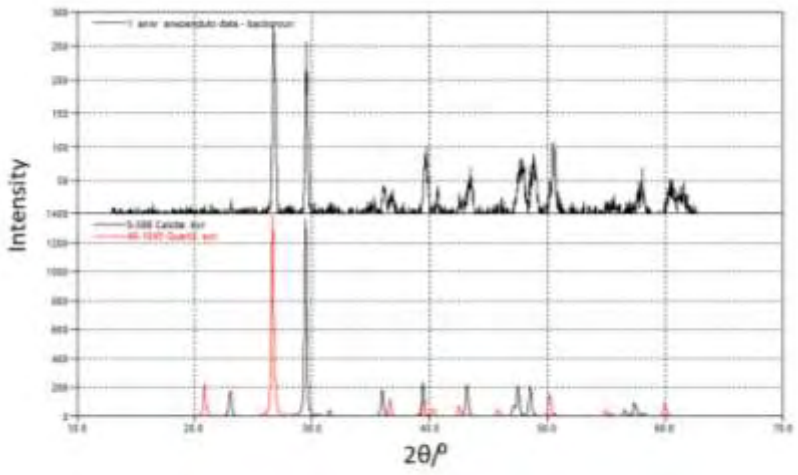
ΘΕΣΗ 26, ΔΩΜΑ 1



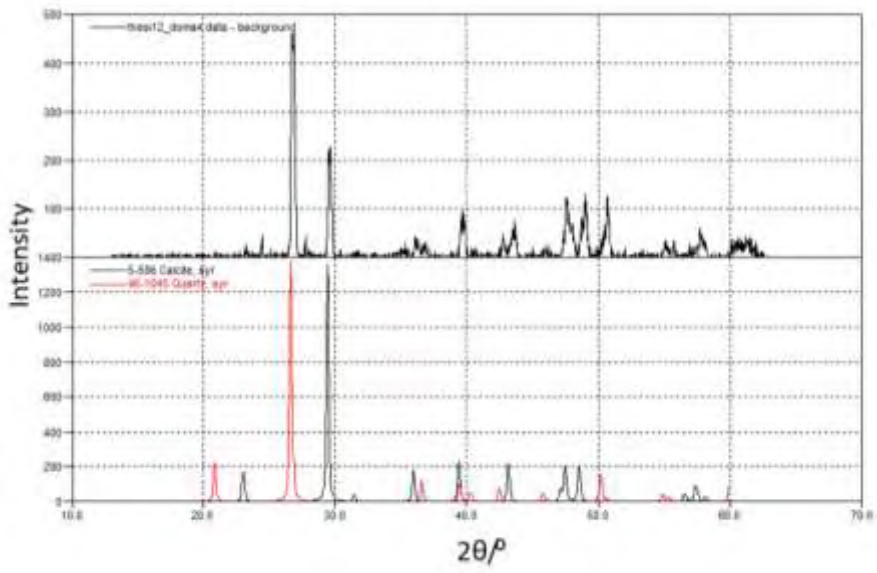
ΘΕΣΗ 2, ΔΩΜΑ 6



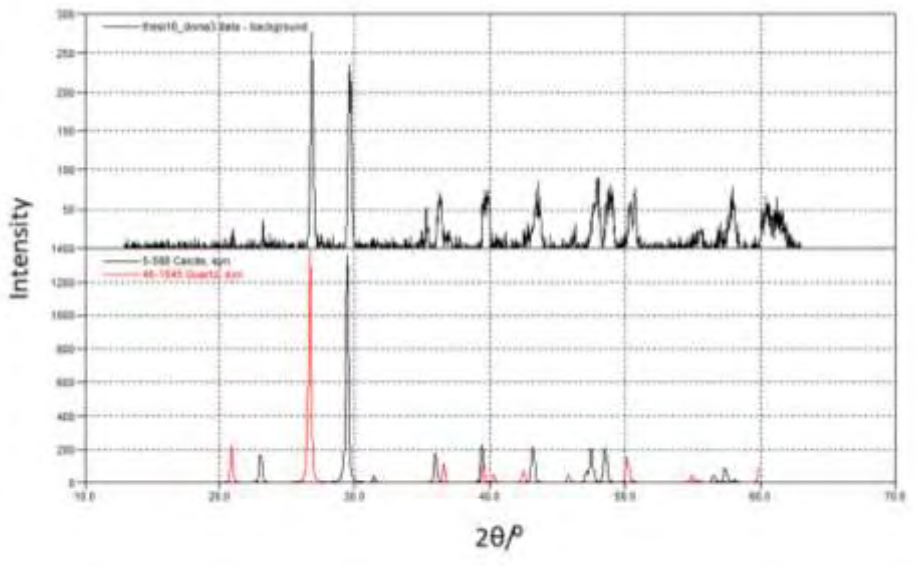
1 ΑΝΩ ΑΝΕΠΕΝΔΥΤΟ



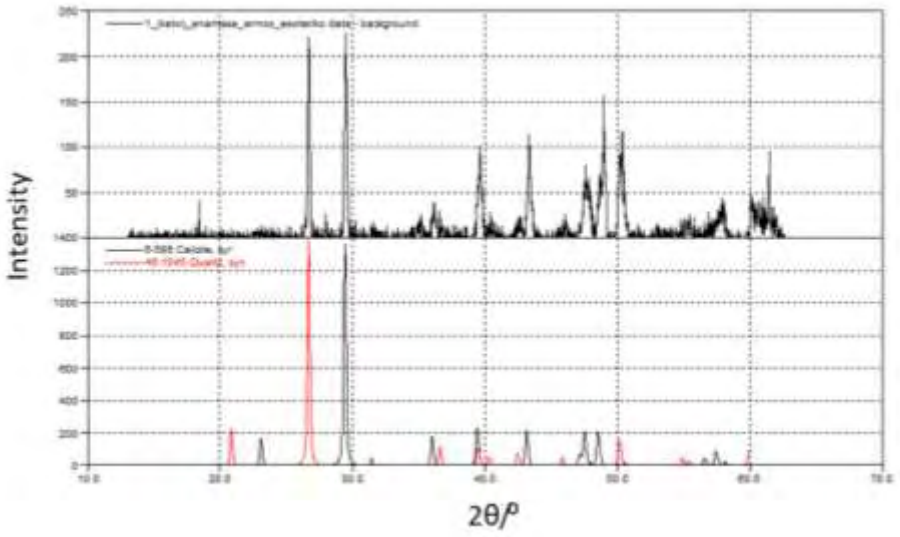
ΘΕΣΗ 12, ΔΩΜΑ 4



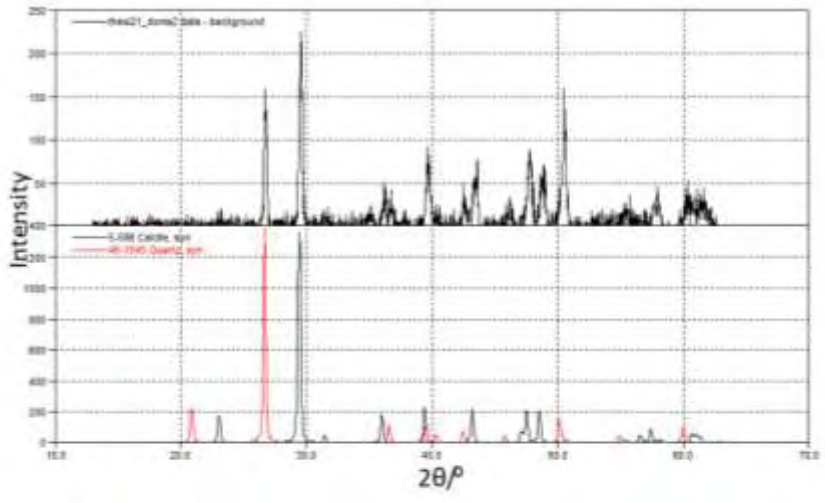
ΘΕΣΗ 16, ΔΩΜΑ 3



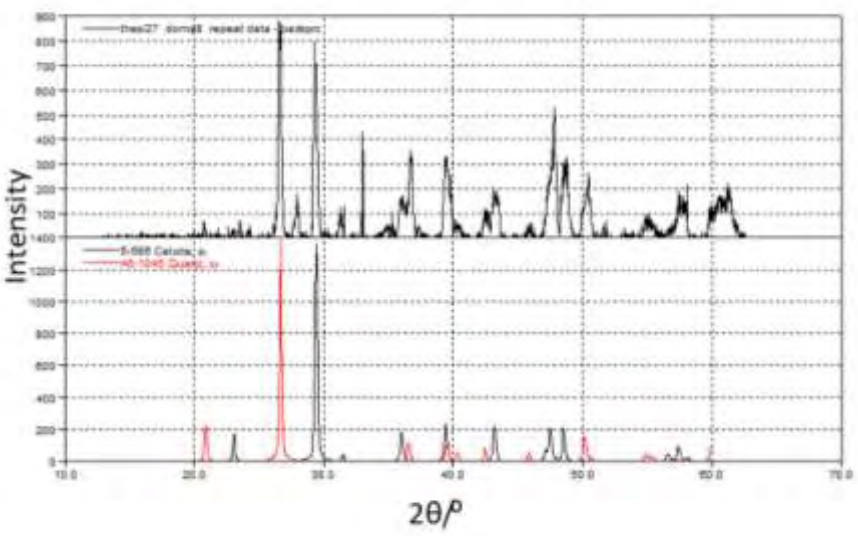
1 (ΚΑΤΩ) ΑΝΑΜΕΣΑ ΑΡΜΟΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ



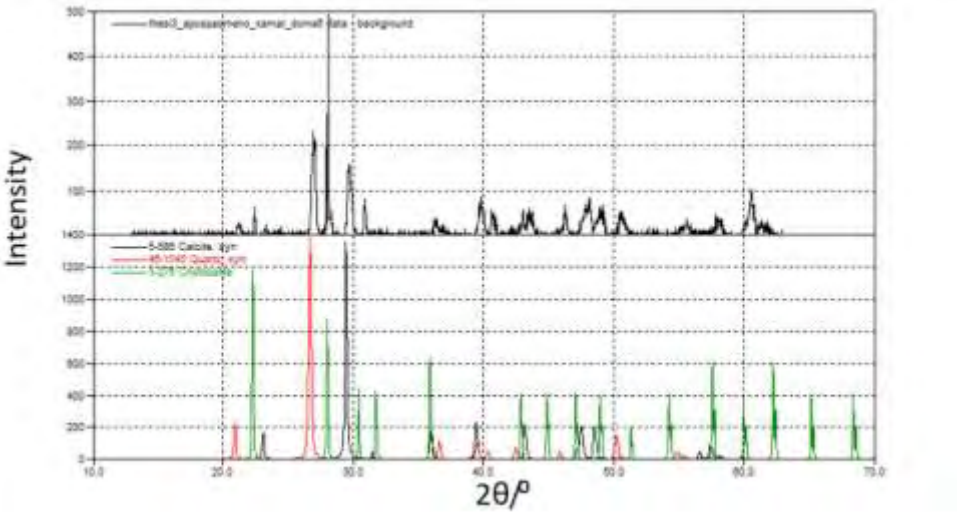
ΘΕΣΗ 21, ΔΩΜΑ 2



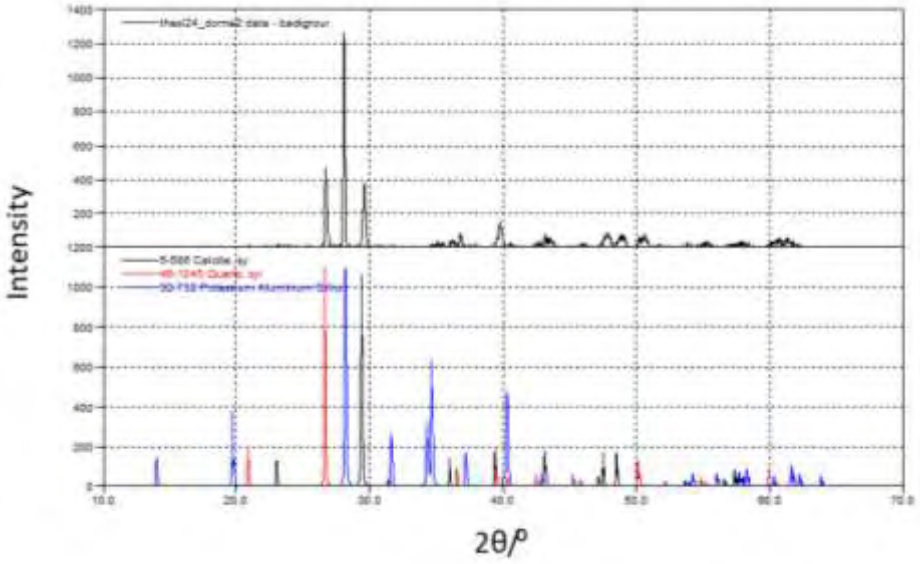
ΘΕΣΗ 27, ΔΩΜΑ 8



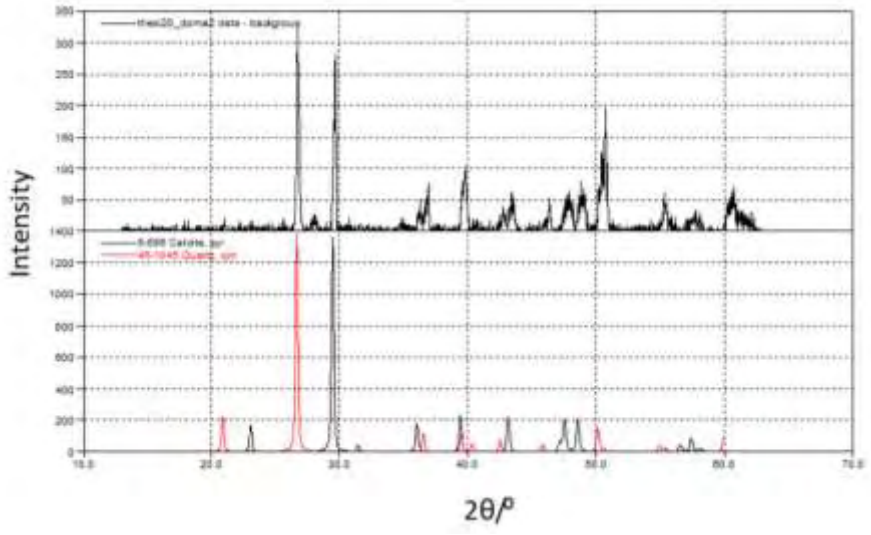
ΘΕΣΗ 3 ΑΠΟΣΠΑΣΜΕΝΟ ΧΑΜΑΤ, ΔΩΜΑ 6



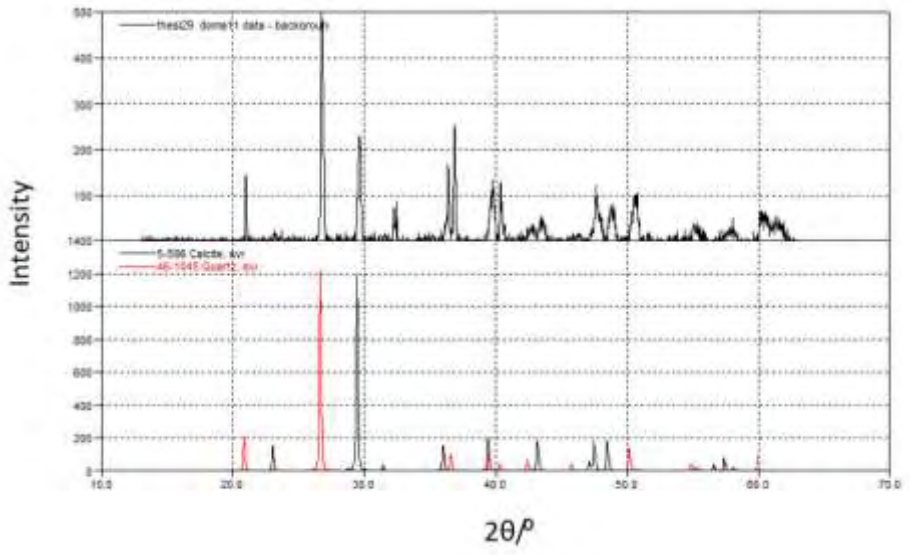
ΘΕΣΗ 24, ΔΩΜΑ 2



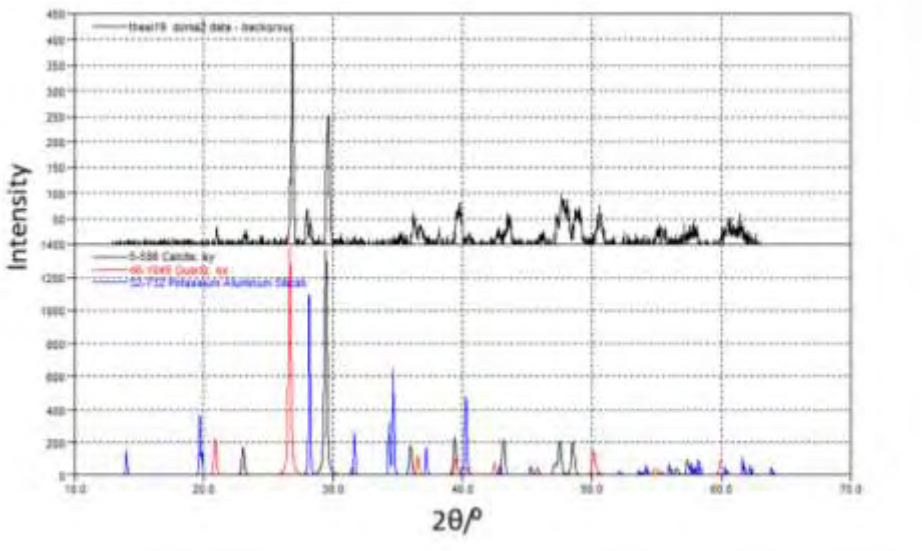
ΘΕΣΗ 20, ΔΩΜΑ 2



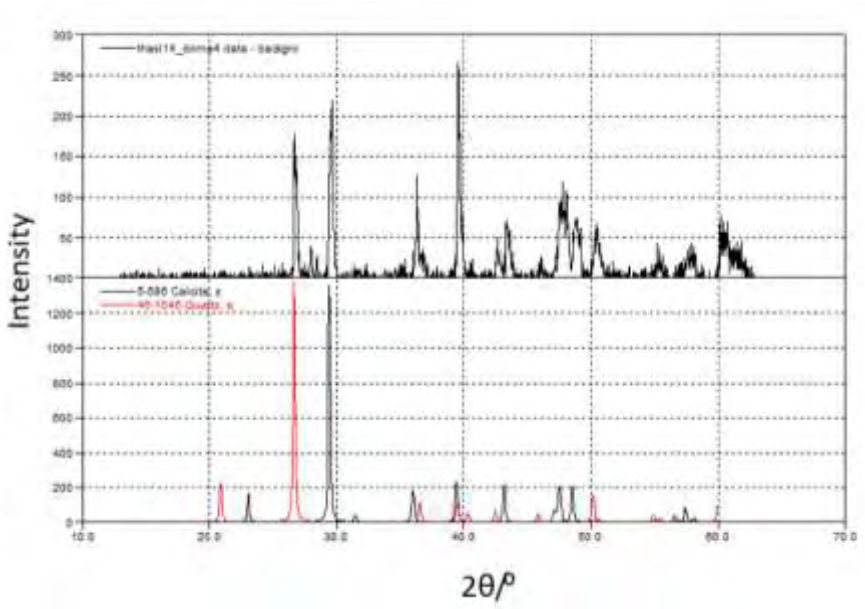
ΘΕΣΗ 29, ΔΩΜΑ 11



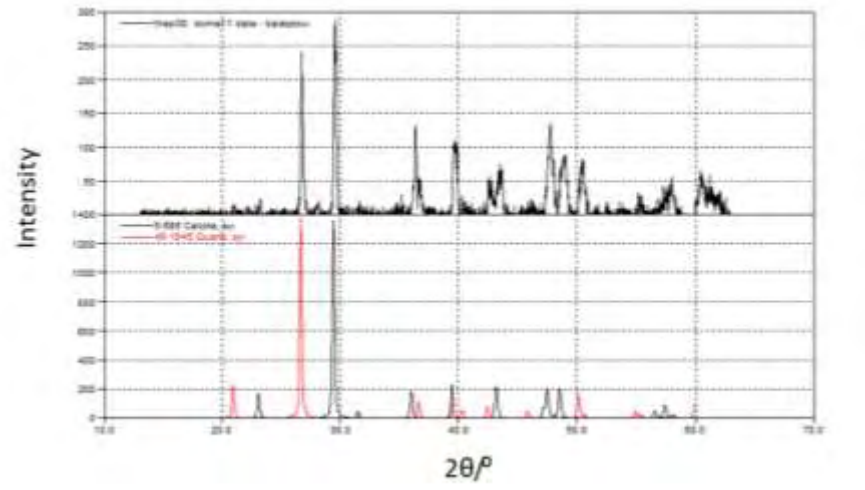
ΘΕΣΗ 19, ΔΩΜΑ 2



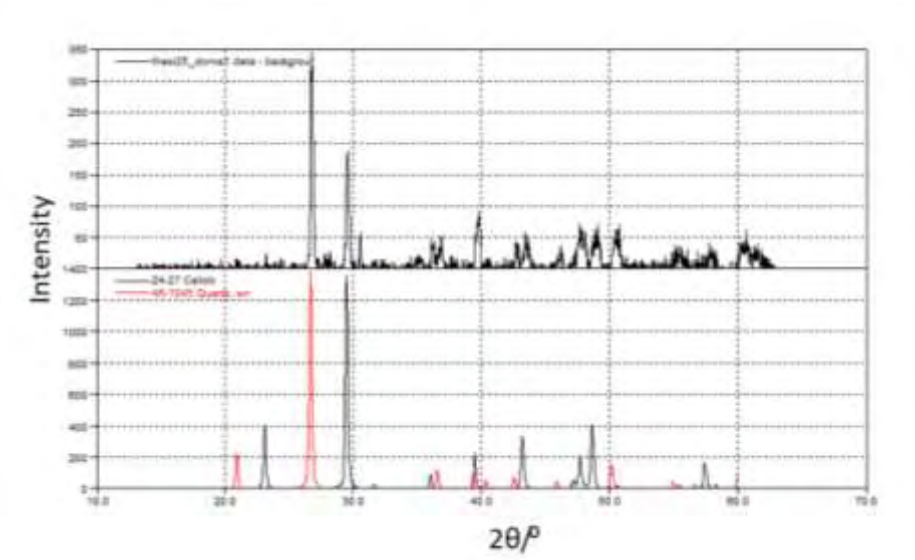
ΘΕΣΗ 14, ΔΩΜΑ 4



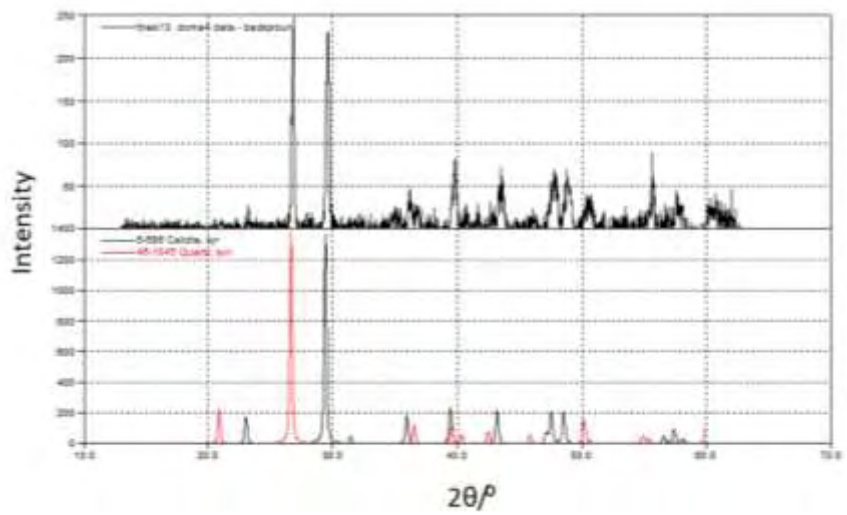
ΘΕΣΗ 30, ΔΩΜΑ 11



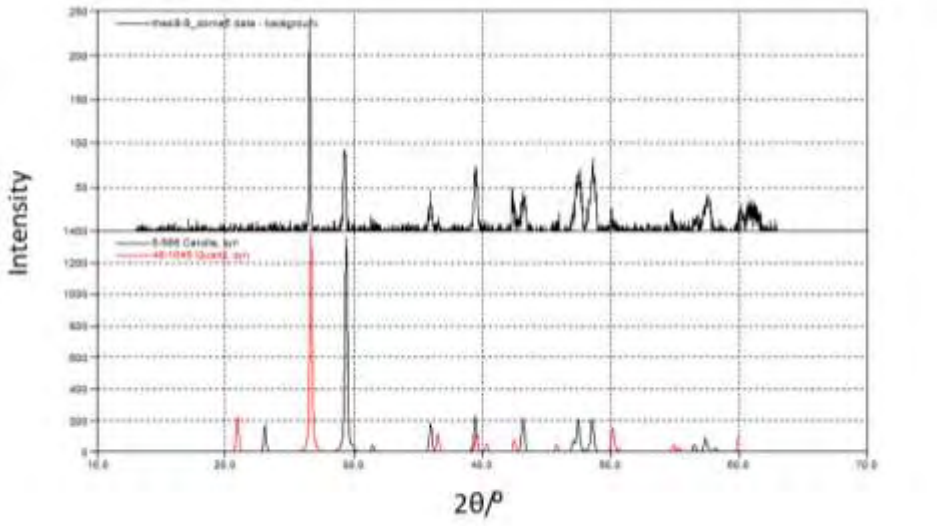
ΘΕΣΗ 25, ΔΩΜΑ 1



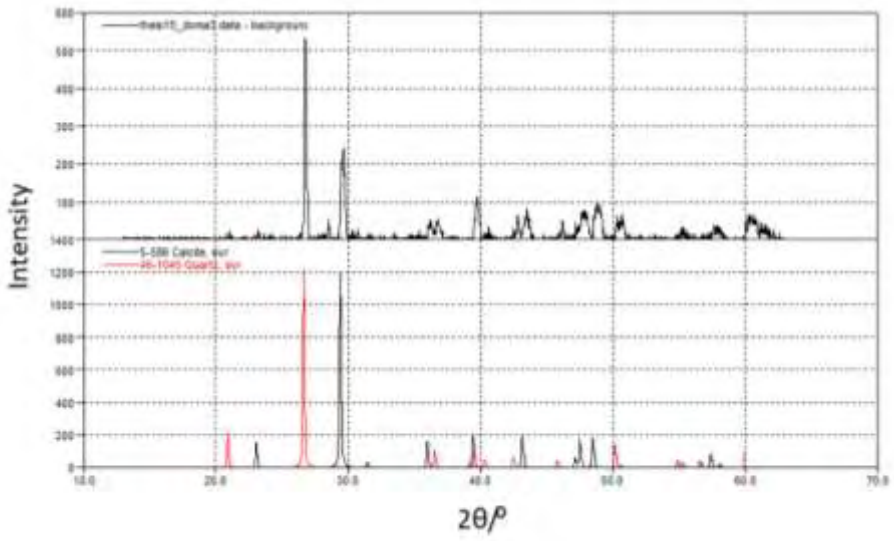
ΘΕΣΗ 13, ΔΩΜΑ 4



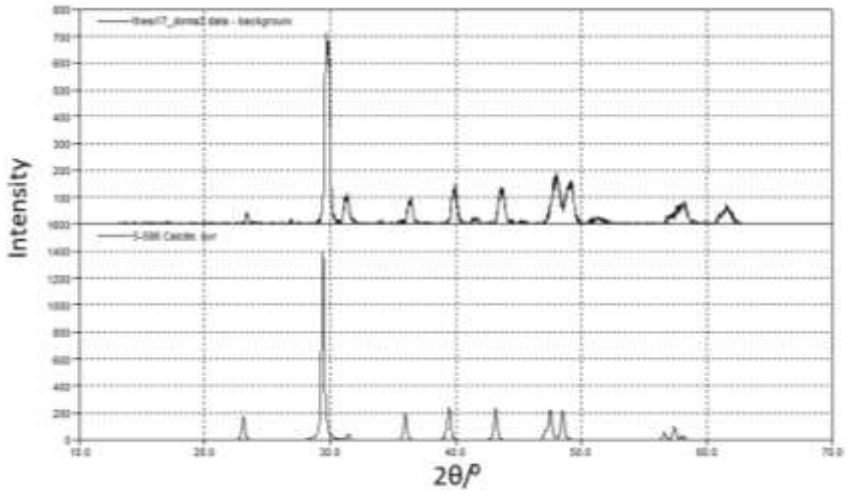
ΘΕΣΗ 8-9, ΔΩΜΑ 5



ΘΕΣΗ 15, ΔΩΜΑ 3



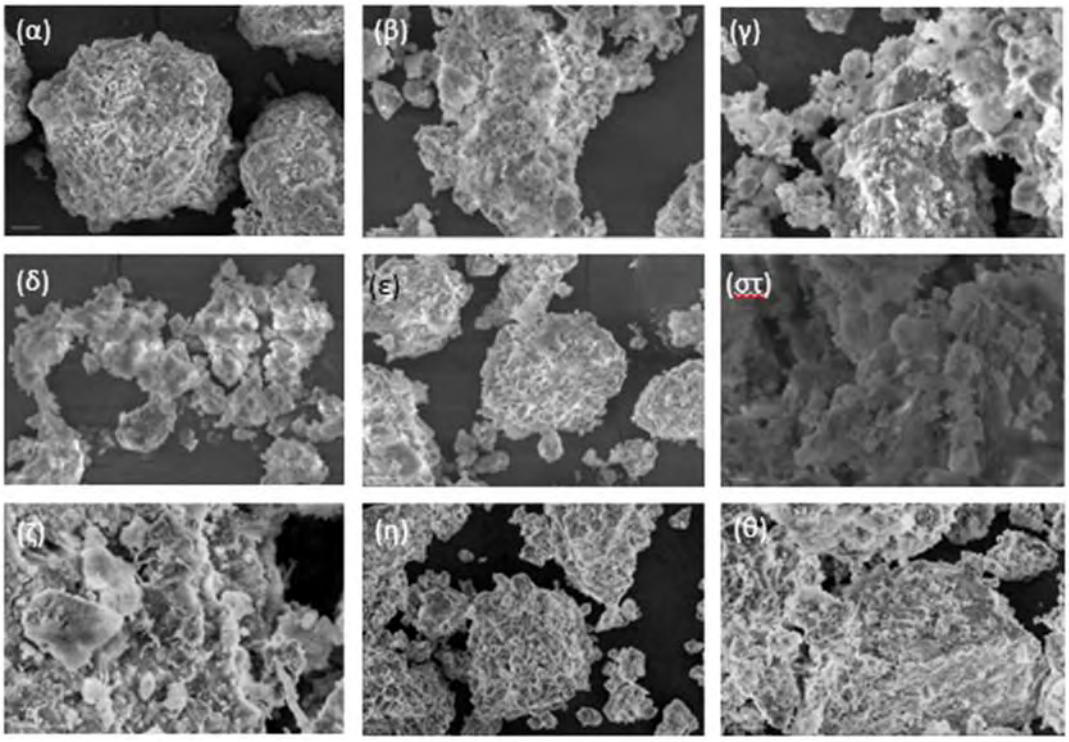
(Μετά από επεξεργασία στο σφαιρόμυλο)



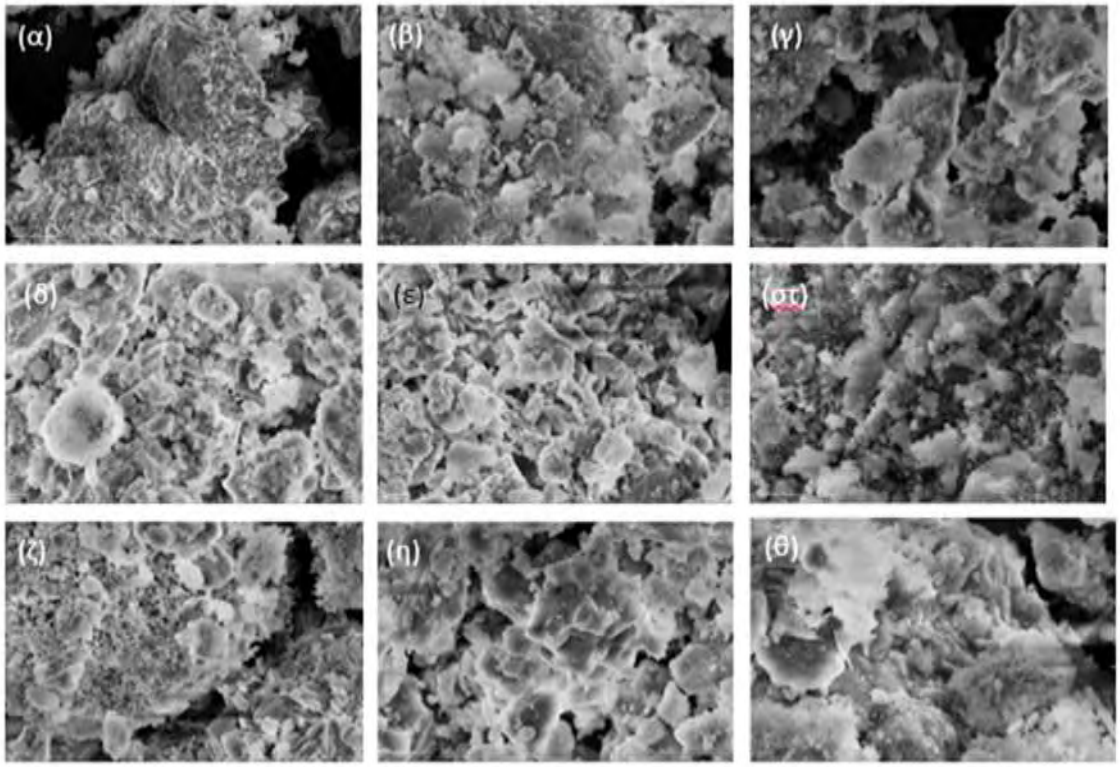
Σχήμα 7.1. Περιθλασιογράμματα Ακτίνων Χ (XRD) για τα κονιάματα

- Φωτογραφίες Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

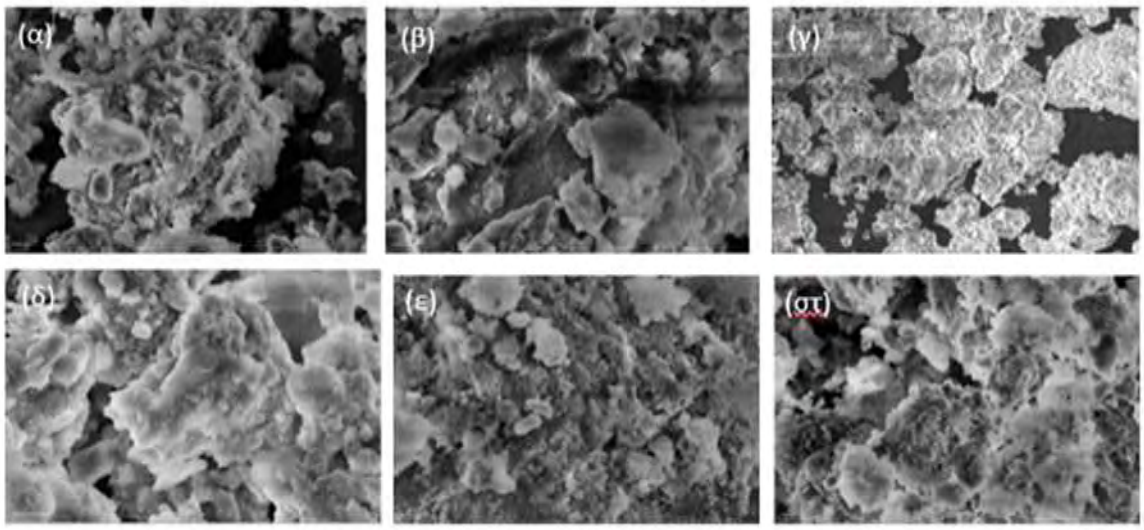
Η μορφολογία των κονιαμάτων που ταυτοποιείται μέσω των παραπάνω περιθλασιογραμμάτων (XRD) γίνεται φανερή μέσω των παρακάτω φωτογραφιών SEM.



Σχήμα 7.2. Δείγματα των κονιαμάτων, (α) bar=10μm, (β) bar=10μm, (γ) bar=2μm, (δ) bar=2μm, (ε) bar=10μm, (στ) bar=2μm, (ζ) bar=10μm, (η) bar=10μm, (θ) bar=10μm



Σχήμα 7.3. Δείγματα των κονιαμάτων, (α) bar=10μm, (β) bar=2μm, (γ) bar=2μm, (δ) bar=2μm, (ε) bar=2μm, (στ) bar=2μm, (ζ) bar=2μm, (η) bar=2μm, (θ) bar=1μm



Σχήμα 7.4. Δείγματα των κονιαμάτων, (α) bar=2μm, (β) bar=2μm, (γ) bar=20μm, (δ) bar=2μm, (ε) bar=2μm, (στ) bar=2μm

- Ανάπτυξη μαθηματικής εξίσωσης για προσδιορισμό της σύστασης δειγμάτων αποτελούμενων από (Calcite – Quartz)

Στη συνέχεια, αναπτύχθηκε μια μαθηματική εξίσωση με σκοπό τον προσδιορισμό της σύστασης ενός δείγματος, το οποίο αποτελείται από ασβεστίτη (Calcite) και άμορφη σίλικα (Quartz). Παρασκευάσθηκαν πρότυπα δείγματα διαφορετικών, ως προς τα δύο συστατικά, συστάσεων. Αναπτύχθηκε η πρότυπη καμπύλη, η οποία αφορά στο λόγο της έντασης των κορυφών I_C/I_Q=23/26 και της % σύστασης του υλικού ως προς Calcite, μέσω των περιθλασιογραμμάτων XRD.

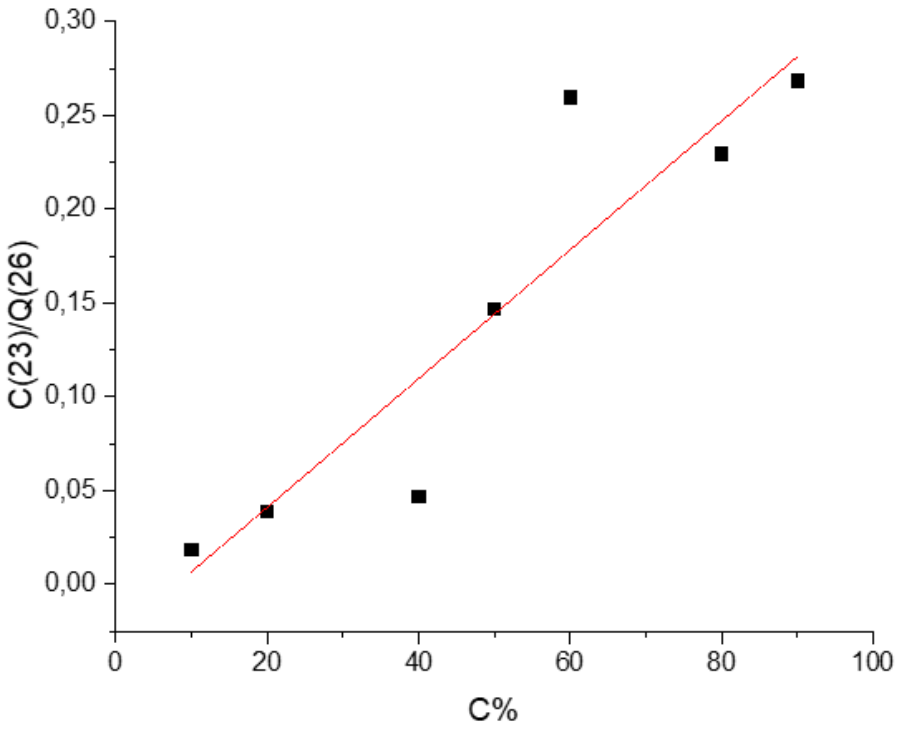
Από το λόγο της έντασης των κορυφών I_C/I_Q=23/26 στα περιθλασιογράμματα XRD ενός υλικού που αποτελείται από Calcite και Quartz καθίσταται δυνατό να προσδιοριστεί η σύστασή του. Το παραπάνω πραγματοποιήθηκε μέσω της ανάπτυξης καμπύλης μεταξύ του λόγου των προαναφερθέντων εντάσεων και της % σύστασης του υλικού ως προς Calcite. Η καμπύλη είναι μια ευθεία η οποία περιγράφεται από την εξίσωση:

$$y = a + b * x \tag{7.4}$$

με τις παρακάτω παραμέτρους:

b = 0,00343

a = -0,02745



Σχήμα 7.5. Μαθηματική εξίσωση για προσδιορισμό της σύστασης δειγμάτων αποτελούμενων από (Calcite – Quartz) από περιθλασιογράμματα XRD

Από την παραπάνω εξίσωση προσδιορίστηκε η σύσταση των δειγμάτων που ελήφθησαν από το Ρωμαϊκό Στάδιο Πατρών.

Πίνακας 7.5. Σύσταση δειγμάτων Ρωμαϊκού Σταδίου μέσω της μαθηματικής εξίσωσης

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	**% C (I_C/I_Q=23/26)**
10/6	43
28/8	58
11/4	57
22-23/2	44
7/5	38
26/1	34
2/6	29
1 ΑΝΩ ΑΝΕΠΕΝΔΥΤΟ	31
12/4	25
16/3	48
1 (ΚΑΤΩ) ΑΝΑΜΕΣΑ ΑΡΜΟΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	38
21/2	46
27/8	33
3 ΑΠΟΣΠΑΣΜΕΝΟ ΧΑΜΑΤ/6	40
24/2	20
20/2	23
29/11	23
19/2	27
14/4	32

30/11	37
25/1	31
13/4	42
8-9/5	20
15/3	23
17/3*	100

*Συμπαγής λίθος

8 Συμπεράσματα – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

8.1 Συμπεράσματα

8.1.1 Συμπεράσματα - Σύνθεση Ανθρακικού Ασβεστίου ($CaCO_3$)

- ☐ Στα αιωρήματα $CaCO_3$ τα οποία παρασκευάσθηκαν με ανάμειξη $CaCl_2$ και DMC σε συγκεντρώσεις ίσες με 0.05M και 0.1M, αντίστοιχα, η κατεργασία με υπερήχους (37kHz) διάρκειας 2 λεπτών, οδήγησε σε διάσπαση των χαλαρών συσσωματωμάτων κυρίως στις πρώτες 100 ώρες (συνθήκες περιβάλλοντος).

- ☐ Παρουσία του ανιοντικού τασιενεργού SDS στα αιωρήματα η συσσωμάτωση αυξήθηκε μετά την πάροδο 100 ωρών από την παρασκευή τους και αυξανομένης της συγκέντρωσης του SDS ήταν εντονότερη.

- ☐ Παρουσία του κατιοντικού τασιενεργού CTAB τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με τα αντίστοιχα για τα αιωρήματα παρουσία SDS. Η μειωμένη σταθερότητα των αιωρημάτων επιβεβαιώνεται και από με τις χαμηλές τιμές του δυναμικού ζ.

- ☐ Το ανθρακικό ασβέστιο το οποίο παρασκευάσθηκε τόσο απουσία όσο και παρουσία των τασιενεργών ουσιών οδήγησε σε κρυσταλλικές φάσεις του, με τη μορφή του βατερίτη, του ασβεστίτη, του αραγωνίτη και του αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (ACC). Παράλληλα, παρατηρήθηκε η παρουσία του οξειδίου του ασβεστίου (πορτλανδίτη) (λόγω υψηλού pH).

- ☐ Η μέθοδος παρασκευής αιωρημάτων σύμφωνα με την οποία χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα $CaCl_2$ συγκέντρωσης 0.01M και DMC 0.05M οδήγησε σε σχηματισμό αμόρφου ανθρακικού ασβεστίου (ACC) μεγέθους 300 nm.

8.1.2 Συμπεράσματα - Σύνθεση Άμορφης Σίλικας (SiO_2)

- ☐ Στα αιωρήματα νανοσωματιδίων σίλικας η χρήση υπερήχων επηρέασε το μέσο μέγεθος των σωματιδίων. Για διάρκεια εφαρμογής τους για χρόνο μεγαλύτερο των 5 λεπτών παρατηρήθηκε συσσωμάτωση των σωματιδίων.

- ☐ Με χρήση του ανιοντικού τασιενεργού SDS παρατηρήθηκε η σύνθεση σταθερότερων αιωρημάτων, αφού μετρήθηκε μεγαλύτερο ζ δυναμικό κατ’ απόλυτη τιμή.

- ☐ Με αύξηση της αναλογίας νερού-αιθανόλης παρατηρήθηκε αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Αυτό οφείλεται, πιθανώς, στην αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς και την ισχυροποίηση των δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων.

- ☐ Η παρουσία των τασιενεργών ουσιών στα αιωρήματα δεν επηρέασε τη μορφολογία του στερεού που παρασκευάστηκε, καθώς ήταν άμορφο.

8.1.3 Σύνθεση Και Εναπόθεση Υλικών Προστασίας Σε Δομικά Υλικά Μνημείων

- ☐ Υψηλή κάλυψη της επιφάνειας του κονιοποιημένου μαρμάρου με σωματίδια ACC τόσο με την πρώτη μέθοδο (in situ εναπόθεση του ACC με τους κόκκου του μαρμάρου), όσο και με την δεύτερη μέθοδο, (μηχανική ανάμιξη του αιωρήματος του ACC με τους κόκκους του μαρμάρου).

- ☐ Μείωση κατά 50% του όγκου των πόρων για τις 2 πρώτες μεθόδους.

- ☐ Βέλτιστη μέθοδος επεξεργασίας του μαρμάρου για προστασία από τη φθορά λόγω διάλυσης είναι η 1η μέθοδος (ρυθμός διάλυσης του υλικού με την 1η μέθοδο, μικρότερος από τον αντίστοιχο της 2ης μεθόδου - ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ACC και κόκκων μαρμάρου).

- ☐ Παρασκευή δύο σύνθετων υλικών, διαφορετικής σύστασης ως προς τα δύο συστατικά, το ΣΥ1 (69% $CaCO_3$ & 31% SiO_2) και το ΣΥ2 (97% $CaCO_3$ & 3% SiO_2).

- ☐ Η μορφολογική εξέταση έδειξε: το ΣΥ1 αποτελείται από νανοσωματιδια άμορφης σίλικας (am-SiO_2), πάνω στα οποία έχουν σχηματισθεί νανοσωματίδια ACC, ενώ το ΣΥ2 αποτελείται από νανοσωματίδια ACC, πάνω στα οποία έχουν σχηματιστεί τα νανοσωματίδια am-SiO_2.

- ☐ Το καθορίζον βήμα του μηχανισμού διάλυσης του μαρμάρου Διονύσου είναι η διάχυση των δομικών μονάδων στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών του ασβεστίτη, (ακόρεστα διαλύματα του ανθρακικού ασβεστίου, pH 6,50).

- ☐ Μείωση ρυθμού διάλυσης μαρμάρου Διονύσου κατά μια τάξη μεγέθους με εναπόθεση am-SiO_2. Ανάλογη μείωση μετρήθηκε και μετά την επεξεργασία του με εναπόθεση των ΣΥ1, ΣΥ2, (λόγω δομικής συνάφειας με το μάρμαρο). Με εναπόθεση ACC ο ρυθμός διάλυσης του μαρμάρου δεν μεταβλήθηκε, (το επίστρωμα του ACC έπαιξε το ρόλο του θυσιαζόμενου υλικού - παρείχε προστασία στο υλικό βάσης).

- ☐ Επεξεργασία με εναπόθεση νανοσωματιδίων ACC, am-SiO_2 , ΣΥ1 και ΣΥ2 σε τρία ιστορικά κονιάματα ($CaCO_3$, SiO_2 σε διαφορετικές αναλογίες).

Κονίαμα 1 (61% $CaCO_3$ / 39% SiO_2) : με εναπόθεση am-SiO_2 ο ρυθμός διάλυσης μειώθηκε κατά μια τάξη μεγέθους. Με εναπόθεση ACC, ΣΥ1, ΣΥ2 εξίσου σημαντική μείωση του ρυθμού διάλυσης.

Κονίαμα 2 (50% $CaCO_3$ / 50% SiO_2): με εναπόθεση am-SiO_2 μειώθηκε ο ρυθμός διάλυσής του. Με εναπόθεση ΣΥ2 προέκυψε μείωση στον ρυθμό διάλυσης κατά μια τάξη μεγέθους. Η εναπόθεση ΣΥ1 προσέφερε προστασία (χαμηλότερη μεν σε σχέση με αυτή του ΣΥ2). Με εναπόθεση ACC, επιτυγχάνεται εξίσου μείωση του ρυθμού διάλυσης.

Κονίαμα 3 (43% $CaCO_3$ / 57% SiO_2): με εναπόθεση am-SiO_2 ο ρυθμός διάλυσης μειώθηκε κατά μια τάξη μεγέθους. Η εναπόθεση ΣΥ2 απέδωσε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την εναπόθεση του ΣΥ1. Με εναπόθεση ACC επιτυγχάνεται μείωση του ρυθμού διάλυσης (μικρότερος ρυθμός διάλυσης σε σχέση με ΣΥ1, ΣΥ2).

8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- ☐ Σύνθεση επιπλέον υλικών με διαφορετική σύσταση ως προς άμορφο ανθρακικό ασβέστιο και τη σίλικα.
- ☐ Μελέτη της ικανότητάς τους όσον αφορά στην προστασία του μαρμάρου Διονύσου και στα κονιάματα που ήδη μελετήθηκαν.
- ☐ Μελέτη της ικανότητάς τους όσον αφορά στην προστασία κονιαμάτων διαφορετικών αναλογιών (ACC / SiO_2).
- ☐ Εύρεση μηχανισμού διάλυσης των κονιαμάτων (Πραγματοποίηση πειραμάτων διάλυσης των κονιαμάτων σε διαφορετικές ακορεστότητες).

Ονοματεπώνυμο Ευσταθία Παυλάκου
Διεύθυνση Θράκης 36, Πάτρα, 26441, Ελλάδα
Ημερομηνία γέννησης 19 Φεβρουαρίου 1990
Τηλέφωνο
Διεύθυνση email

..

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Ερευνητική εμπειρία

Έρευνα κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης στα πλαίσια του προγράμματος ΑΡΙΣΤΕΙΑ ΙΙ (SPM) (Κωδικός Νο 4420), «ΕΣΠΑ 2007-2013»

Έρευνα στα πλαίσια του προγράμματος «Πολιτισμός Τεχνολογία: Νέες Τεχνολογίες στην Έρευνα, Μελέτη, Τεκμηρίωση και Πρόσβαση στην Πληροφορία Αντικειμένων Πολιτισμικής Κληρονομιάς και Μνημείων (ΠΟΛΙΤΕΙΑ-ΙΙ)»

Έρευνα στα πλαίσια του ερευνητικού συμβολαίου ή δραστηριότητας ARCHERS-SNF-IEXMI, για την υλοποίηση του έργου «Σύνθεση και χαρακτηρισμός αιωρημάτων νανοσωματιδίων, εφαρμογή τους σε δομικά υλικά ιστορικών μνημείων και διεξαγωγή μετρήσεων κινητικής διάλυσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης σε ακόρεστα και υπέρκορα διαλύματα αντίστοιχα, δοκιμίων δομικών στοιχείων ιστορικών μνημείων προ και μετά την εφαρμογή των αιωρημάτων» (Χρηματοδότηση του Ιδρύματος Σταύρος Νιάρχος (ΙΣΝ)).

Έρευνα στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Ερευνητική Υποδομή για την Αξιοποίηση Αποβλήτων και Αειφόρου Διαχείρισης Φυσικών Πόρων (INVALOR)», «υποέργο κεντρικού πόλου Παν/μίου Πατρών (ΠΠ)», ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΡΓΟΥ (ΦΚ/MIS): 80307 / 5002495.

Έρευνα στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ (ΠΕΡΑΝ)» με κωδικό ΟΠΣ 5002358 η οποία έχει ενταχθεί στη δράση «Στρατηγική Ανάπτυξης Ερευνητικών και Τεχνολογικών Φορέων» του Επιχειρησιακού Προγράμματος Επιχειρηματικότητα Ανταγωνιστικότητα και Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ).

Διδακτική εμπειρία

Πανεπιστήμιο Πατρών, Επιτροπή Ερευνών (Διδασκαλία του μαθήματος «Εργαστήριο Οργανικής Χημείας» του 4ου εξαμήνου του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, στα πλαίσια του επικουρικού έργου για τη λήψη του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης).

Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών (Διδασκαλία του μαθήματος «Φυσικές Διεργασίες ΙΙ» του 8ου εξαμήνου του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, στα πλαίσια του επικουρικού έργου για τη λήψη του διδακτορικού διπλώματος).

Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών (Διδασκαλία του μαθήματος «Φυσικές Διεργασίες ΙΙ» του 8ου εξαμήνου του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, στα πλαίσια του επικουρικού έργου για τη λήψη του διδακτορικού διπλώματος).

12/2016-ΣΗΜΕΡΑ Διδακτορικό Δίπλωμα

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα (Ελλάδα)

- Θέμα Διδακτορικής Διατριβής: «Σύνθεση καινοτόμων υλικών και ανάπτυξη νέων μεθόδων για τη συντήρηση ιστορικών μνημείων»
- Σκοπός: Η σύνθεση και εφαρμογή αιωρημάτων νανοσωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου) και πυριτίας (SiO_2) σε ασβεστολιθικά δομικά υλικά, με τα οποία έχουν χημική-κρυσταλλογραφική συνάφεια με αποτέλεσμα τη βέλτιστη επούλωση των φθορών. Αναμένεται ότι θα είναι αποτελεσματικά για την προστασία των διαβρωμένων δομικών υλικών των μνημείων και έργων τέχνης.

Μεταπτυχιακό δίπλωμα Ειδίκευσης

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα (Ελλάδα)

- Βαθμός: 8,35 - ‘’Λίαν Καλώς’’
- Θέμα Μεταπτυχιακής Διατριβής: «Καταβύθιση δυσδιάλυτων αλάτων σε κλίνες άμμου»
- Σκοπός: Διερεύνηση της καταβύθισης δυσδιάλυτων αλάτων (ανθρακικού ασβεστίου, φωσφορικού ασβεστίου) από υπέρκορα διαλύματα σε κλίνες άμμου απουσία και παρουσία μη διαλυτών ελαίων (δωδεκάνιο (n-Dodecane)) ή υδατοδιαλυτών ελαίων (μονοαιθυλενογλυκόλη (MEG)) προσομοιώνοντας στις συνθήκες που επικρατούν στις περιοχές εξόρυξης πετρελαίου στα φρεάτια.

Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα (Ελλάδα)

- Βαθμός: 7,06 - ‘’Λίαν Καλώς’’
- Θέμα Διπλωματικής Εργασίας: «Κρυσταλλική ανάπτυξη ανθρακικού ασβεστίου σε πορώδη υλικά»
- Σκοπός: Η μελέτη της κρυσταλλικής ανάπτυξης δυσδιάλυτων αλάτων σε πορώδη υλικά μέσω των μηχανισμών καταβύθισης αλάτων ανθρακικού ασβεστίου. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε δισδιάστατος προσομοιωτής των πόρων ενός πορώδους μέσου και μελετήθηκε η διεργασία καταβύθισης του δυσδιάλυτου άλατος του ανθρακικού ασβεστίου σε συνάρτηση με το βάθος του πόρου και με το χρόνο.

Απολυτήριο Γενικού Λυκείου

Γενικό Λύκειο Φιλιατρών, Φιλιατρά (Ελλάδα)

- Βαθμός: 18,3 - ‘’Άριστα’’

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ [redacted]

Μητρική γλώσσα Ελληνική

Αγγλικά

- Certificate of Competency in English, University of Michigan (Επίπεδο B2)
- Κρατικό πιστοποιητικό γλωσσομάθειας επίπεδο «Καλή γνώση» (Επίπεδο B2)

Γαλλικά

- Diplôme d'études en langue française (delf 1, 1er degré, unité a1)
- Diplôme d'études en langue française (delf 1, 1er degré, unité a2)

Επαγγελματικές δεξιότητες

- Εμπειρία στις μεθόδους Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης και Συμπλοκομετρικής Μεθόδου (EDTA) για μέτρηση της συγκέντρωσης στοιχείων μετάλλων
- Καλή γνώση της μεθόδου Φασματομετρίας Μοριακής Απορρόφησης Υπεριώδους/Ορατού (UV/VIS) για μέτρηση της συγκέντρωσης ουσιών
- Καλή γνώση της μεθόδου BET για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας κρυσταλλικών στερεών
- Εμπειρία μεθόδου Ποτενσιομετρίας για τον υπολογισμό δυναμικού και pH
- Εμπειρία στη μέθοδο Περίθλασης Ακτίνων X (XRD) για τον ποιοτικό προσδιορισμό της δομής κρυσταλλικών στερεών
- Εμπειρία στη μέθοδο Φασματοφωτομετρίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier FTIR) για τον ποιοτικό προσδιορισμό κρυσταλλικών στερεών
- Εμπειρία στη μέθοδο Θερμοστατικής Ανάλυσης (TGA) για τον προσδιορισμό κρυσταλλικών στερεών

Ψηφιακή δεξιότητα

Συστήματα εφαρμογών Γνώση και χρήση Η/Υ σε περιβάλλον Windows, Microsoft Office (Word, Excel, Power Point), Origin

Λογισμικά HYSYS, Multiscale, PHREEQC, Crystallographica

Γλώσσες προγραμματισμού Fortran 90-95

ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά

- Efstathia I. Pavlakou, Varvara Sygouni, Maria G. Lioliou, Petros G. Koutsoukos, Christakis A. Paraskeva, Precipitation of sparingly soluble salts in packed sandbeds in the presence of miscible and immiscible organic substances, Cryst.Res.Technol., 1–11(2016)
- Efstathia I. Pavlakou, Anastasios G. Agrafiotis, Theokleiti G. Tsolaki, Christine Lemonia, Emily Zouvani, Christakis A. Paraskeva, Petros G. Koutsoukos, The Protection of Building Materials of Historical Monuments with Nanoparticle Suspensions, Heritage, *4*, 3970–3986 (2021)
- Efstathia I. Pavlakou, Christine Lemonia, Emily Zouvani, Christakis A. Paraskeva, Petros G. Koutsoukos, Protection of Historical Mortars through Treatment with Suspensions of Nanoparticles, Heritage, 6, 1148–1168, 2023
- Efstathia I. Pavlakou, Christine Lemonia, Emily Zouvani, Christakis A. Paraskeva, Petros G. Koutsoukos, Surface Treatments Using Nanoparticles and Physicochemical Methods for the Protection of Ancient Monuments Built of Calcitic Materials, SCIENTIFIC CULTURE, 9, No. 2, 117-126, (2023)

Προγράμματα

- Πρόγραμμα ΑΡΙΣΤΕΙΑ ΙΙ (SPM) (Κωδικός Νο 4420), «ΕΣΠΑ 2007-2013»
- Πράξη: «Πολιτισμός Τεχνολογία: Νέες Τεχνολογίες στην Έρευνα, Μελέτη, Τεκμηρίωση και Πρόσβαση στην Πληροφορία Αντικειμένων Πολιτισμικής Κληρονομιάς και Μνημείων (ΠΟΛΙΤΕΙΑ-ΙΙ)»
- Ερευνητικό συμβόλαιο ή δραστηριότητα ARCHERS-SNF-IEXMI
- Ερευνητικό έργο «Ερευνητική Υποδομή για την Αξιοποίηση Αποβλήτων και Αειφόρου Διαχείρισης Φυσικών Πόρων (INVALOR)», «υποέργο κεντρικού πόλου Παν/μίου Πατρών (ΠΠ)», ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΡΓΟΥ (ΦΚ/MIS): 80307 / 5002495
- Ερευνητικό έργο «ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ (ΠΕΡΑΝ)» με κωδικό ΟΠΣ 5002358, δράση «Στρατηγική Ανάπτυξης Ερευνητικών και Τεχνολογικών Φορέων» του Επιχειρησιακού Προγράμματος Επιχειρηματικότητα Ανταγωνιστικότητα και Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ).

Παρουσιάσεις σε Επιστημονικά Συνέδρια

- Συμμετοχή στο 10ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 4-6 Ιουνίου 2015 Προφορική εργασία: «Καταβύθιση Δυσδιάλυτων Αλάτων σε Κλίνες Άμμου», Ε. Παυλάκου, Β. Συγγούνη, Χ. Παρασκευά

- Συμμετοχή στο European Geosciences Union General Assembly 2015, Vienna | Austria | 12-17 April 2015

    1. Poster: «Precipitation of sparingly soluble salts in packed sandbeds», Efstathia I. Pavlakou, Varvara Sygouni, Christakis A. Paraskeva
    2. Poster: **«**Modeling of Flow, Transport and Controlled Sedimentation Phenomena during Mixing of Salt Solutions in Complex Porous Formations**»,**
        - Eugene D. Skouras, Sofia Jaho**,** Efstathia I. Pavlakou, Varvara Sygouni, Anastasia Petsi, and Christakis A. Paraskeva

- Συμμετοχή στο 11ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη 25-27 Μαΐου

  Προφορική εργασία: «Καταβύθιση Δυσδιάλυτων Αλάτων σε Κλίνες Άμμου Απουσία και Παρουσία Οργανικών Ενώσεων»
  Ε. Παυλάκου, Α. Τόλης, Β. Συγγούνη, Π. Γ. Κουτσούκος, Χ. Α. Παρασκευά

- Συμμετοχή στο 12ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 29-31 Μαΐου 2019
  Αναρτημένη εργασία: «Ανάπτυξη νέων μεθόδων και καινοτόμων υλικών για τη συντήρηση ιστορικών μνημείων»
  Ε.Ι. Παυλάκου, Α. Αγραφιώτης, Θ. Τσολάκη, Χ.Α. Παρασκευά, Π.Γ. Κουτσούκος

- Συμμετοχή στο 2nd International Conference TMM-CH - Transdisciplinary Multispectral Modelling and Cooperation for the Preservation of Cultural Heritage

13-15 December 2021, Athens, Greece

Oral: Innovative materials for the restoration of historical monuments,

«Efstathia Pavlakou, Anastasios Agrafiotis, Theokleiti Tsolaki, Christine Lemonia, Emily Zouvani, Christakis Paraskeva, Petros Koutsoukos»

- Συμμετοχή στο 13ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 2-4 Ιουνίου 2022

Αναρτημένη εργασία: «Ανάπτυξη νέων νανοϋλικών για την προστασία ιστορικών μνημείων»
Ε.Ι. Παυλάκου, Χριστίνα Λεμονιά, Αιμιλία Ζουβάνη, Χ.Α. Παρασκευά, Π.Γ. Κουτσούκος

- Συμμετοχή στο 3nd International Conference TMM-CH - Transdisciplinary Multispectral Modelling and Cooperation for the Preservation of Cultural Heritage

  20-23 March 2023, Athens, Greece

  Oral: Surface treatments for the protection of monuments built of calcitic materials
  Efstathia Pavlakou, Christine Lemonia, Emily Zouvani, Christakis Paraskeva and Petros Koutsoukos

Ημερίδες

- Συμμετοχή στην ημερίδα έργου ‘’SPM’’ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΚΟΚΚΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ στο πλαίσιο της δράσης αριστεία ΙΙ, Πάτρα 29/10/2015
  Εργασία που παρουσιάστηκε: «Καταβύθισή Δυσδιάλυτων Αλάτων σε Κλίνες Άμμου Απουσία και Παρουσία Οργανικών Μη Αναμίξιμων ή Αναμίξιμων Φάσεων»,
  Ε. Παυλάκου, Β. Συγγούνη, Χ. Παρασκευά

- Συμμετοχή στην ημερίδα 3rd Workshop of Graduates & Post-Docs in Chemical
  - Engineering Sciences, Patras, 2017

  Εργασία που παρουσιάστηκε: «Precipitation of sparingly soluble salts in packed sandbeds in high temperatures in the presence of miscible and immiscible organic substances»,
  E. I. Pavlakou, A. Tolis, V. Sygouni, P. G. Koutsoukos, C. A. Paraskeva

- Συμμετοχή στην 5η Ημερίδα Μεταπτυχιακών και Μεταδιδακτόρων στις επιστήμες της Χημικής Μηχανικής (CES-WGP5), 6 Νοεμβρίου 2019

Αναρτημένη εργασία: «Determination of innovative materials for maintenance of historical monuments»
Efstathia I. Pavlakou, Anastasios G. Agrafiotis, Theokleiti G. Tsolaki, Christakis A. Paraskeva, Petros G. Koutsoukos

Σεμινάρια

- Σεμινάριο στην υγιεινή και ασφάλεια στην εργασία, Πάτρα 28-29/04/2014