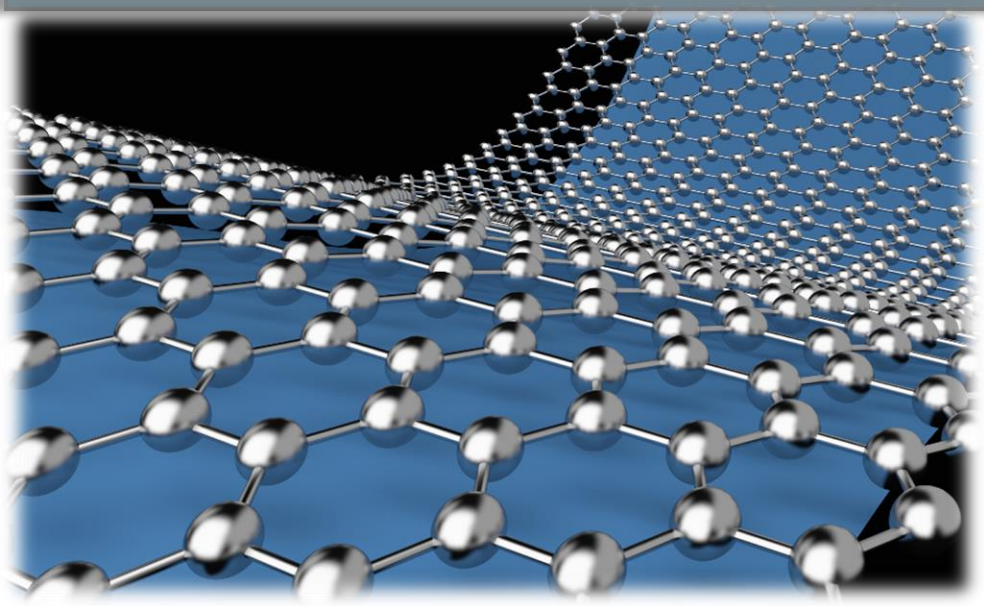
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

ChemEngUP

ΘΟΛΩΣΗ ΤΩΝ ΥΔΡΟΦΙΛΩΝ ΕΝΔΟΦΑΚΩΝ ΛΟΓΩ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ: ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ



ΕΥΑΝΘΙΑ ΖΑΝΔΕ

Μάρτιος 2023

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ – ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ – ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΘΟΛΩΣΗ ΤΩΝ ΥΔΡΟΦΙΛΩΝ ΕΝΔΟΦΑΚΩΝ ΛΟΓΩ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ: ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ
ΕΥΑΝΘΙΑΣ ΖΑΝΔΕ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΠΕΤΡΟΣ ΚΟΥΤΣΟΥΚΟΣ

ΠΑΤΡΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2023

1. *Το σύνολο της εργασίας αποτελεί πρωτότυπο έργο, παραχθέν από τον συγγραφέα της, και δεν παραβιάζει δικαιώματα τρίτων καθ' οιονδήποτε τρόπο,*
2. *Εάν η εργασία περιέχει υλικό, το οποίο δεν έχει παραχθεί από τον συγγραφέα, αυτό είναι ευδιάκριτο και αναφέρεται ρητώς εντός του κειμένου της εργασίας ως προϊόν εργασίας τρίτου, σημειώνοντας με παρομοίως σαφή τρόπο τα στοιχεία ταυτοποίησής του, ενώ παράλληλα βεβαιώνεται πως στην περίπτωση χρήσης αυτούσιων γραφικών αναπαραστάσεων, εικόνων, γραφημάτων κλπ., έχει ληφθεί η χωρίς περιορισμούς άδεια του κατόχου των πνευματικών δικαιωμάτων για την συμπερίληψη και επακόλουθη δημοσίευση του υλικού αυτού.*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθη στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβρης 2021-Νοέμβρης 2022, υπό την επίβλεψη του Ομότιμου Καθηγητή του τμήματος κ.Πέτρου Κουτσούκου. Τον ευχαριστώ θερμά για την επιστημονική του καθοδήγηση και τη συνεχή και πολύτιμη βοήθειά του προς την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας. Είναι εξαιρετικός καθηγητής και τον ευχαριστώ που μου έδωσε την ευκαιρία να διεκπεραιώσω την εγρασία μου στο χώρο του εργαστηρίου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στη μεταδιδάκτορα Παναγιώτα Νάτση για όλη την πορεία της εργαστηριακής μου μελέτης, διότι χωρίς την υπομονή και την πολύτιμη συνεισφορά της αυτή η εργασία δε θα μπορούσε να έρθει εις πέρας. Σε όλες τις δυσκολίες και τα προβήματα που προέκυψαν ήταν εκεί και με την καθοδήγησή της με βοήθησε να τις ξεπεράσω. Την ευχαριστώ από καρδιάς και σε ανθρώπινο επίπεδο, καθώς με βοήθησε να ενταχθώ στο εργαστήριο και με το φιλικό κλίμα που επικρατούσε, να νιώσω μέλος του πολύ γρήγορα. Η συνέργασία μας και η συνύπαρξή μας στο εργαστήριο ήταν εξαιρετική και η στήριξή της όλο αυτό το διάστημα αποτέλεσε καταλυτικό παράγοντα στην πραγματοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας. Ευχαριστώ επίσης, τον υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννη Καλαντζή για την ενθάρρυνση και τις πολίτυμες συμβουλές του στην εργαστηριακή μου μελέτη.

Οφείλω επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και στους φίλους μου που πίστεψαν σε μένα, στάθηκαν δίπλα μου και με στήριξαν όλο αυτό το διάστημα να συνεχίσω να παλεύω για τους στόχους μου.

Παράλληλα ευχαριστώ τον κ.Χρήστο Κοντογιάννη, Καθηγητή του Τμήματος Φαρμακευτικής του Πανεπιστημίου Πατρών για τη χρήση του εργαστηριακού τους εξοπλισμού στα πειράματα FTIR.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα υπόλοιπα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής κ. Γεώργιο Πασπαράκη και τον κ. Ελευθέριο Αμανατίδη, οι οποίοι δέχτηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα διπλωματική εργασία.

Ευανθία Ζανδέ
Πάτρα, Μάρτιος 2023

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο τομέας των βιοϋλικών εξελίσσεται με ραγδαίο ρυθμό τα τελευταία χρόνια με το ερευνητικό ενδιαφέρον να στρέφεται στην δημιουργία νέων υλικών, με το γραφένιο να είναι ένα ιδιαίτερα ελκυστικό υλικό, λόγω της νανοδομής και των εξαιρετικών του ιδιοτήτων. Για το λόγο αυτό έχει πληθώρα εφαρμογών, όπως στον τομέα της νανοηλεκτρονικής, σε νανοσύνθετα υλικά, οπτοηλεκτρονικές συσκευές, ηλεκτροχημικές συσκευές υπερπυκνωτών, τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, συστήματα χορήγησης φαρμάκων, ηλιακά κύτταρα, μεμβράνες και κατασκευασμένους υπερευαίσθητους χημικούς αισθητήρες όπως αισθητήρες pH, αισθητήρες αερίων, βιοαισθητήρες.

Στην κατηγορία των βιοϋλικών εμπίπτουν και οι ενδοφακοί (Intra ocular lenses. IOL), οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση του καταρράκτη αλλά και άλλων οφθαλμικών παθήσεων. Ο καταρράκτης είναι μια πολύ συχνή πάθηση του ματιού, κατά την οποία με την πάροδο των χρόνων ο ενδοφθάλμιος φακός υφίσταται μεταβολές, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την απώλεια της διαύγειάς του και τελικώς την πλήρη αδιαφάνειά του. Μεταξύ άλλων υλικών κατασκευής των ενδοφακών, μεγάλη εφαρμογή βρίσκουν στην οφθλαμιατρική χειρουργική οι πολυακρυλικοί ενδοφακοί. Οι πολυμερικοί αυτοί ενδοφακοί διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες ενδοφακών, τους υδρόφιλους (poly-hydroxyl-ethyl methacrylate, PHEMA) και τους υδρόφοβους (Poly(methyl methacrylate), PMMA). Κάθε μια από τις κατηγορίες αυτές εμφανίζει και διαφορετικά χαρακτηριστικά.

Οι υδρόφιλοι ενδοφακοί, οι οποίοι είναι ευρέως χρησιμοποιούμενοι, είναι αρκετά εύκαμπτοι, παρουσιάζουν καλύτερη βιοσυμβατότητα και η εισαγωγή τους στον οφθαλμό απαιτεί μικρότερη τομή (κάτω των 2mm). Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί μετεγχειρητική θόλωση των υδρόφιλων ενδοφακών, που οφείλεται κατά κύριο λόγο στο σχηματισμό αλάτων φωσφορικού ασβεστίου είτε στην επιφάνεια, ή στο εσωτερικό ή και στα δύο μέρη, γεγονός που μπορεί να επιφέρει δυσμενείς επιπτώσεις στην όραση, ακόμη και ολική απώλειά της. Παρότι κλινικά, η ασβεστοποίηση των υδρόφιλων ενδοφακών έχει ταυτοποιηθεί ως αιτία θόλωσης, δεν υπάρχουν αρκετές αναφορές σχετικά με το μηχανισμό θόλωσης λόγω ασβεστοποίησης, ενώ δεν υπάρχουν μελέτες για την αναστρεψιμότητα του φαινομένου, δηλαδή τον καθαρισμό των ενδοφακών, οι οποίοι έχουν θολώσει λόγω ασβεστοποίησης. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες η ασβεστοποίηση των υδρόφιλων ενδοφακών οφείλεται στην παρουσία υδροξυλομάδων της επιφάνειας του PHEMA, οι οποίες στο φυσιολογικό pH 7.40 ιοντίζονται. Αντίθετα, οι υδρόφοβοι ενδοφακοί από PMMA, το οποίο δεν διαθέτει επιφανειακές υδροξυλομάδες, δεν ασβεστοποιούνται. Από τις υπάρχουσες πληροφορίες λοιπόν προκύπτει ότι η δομή της επιφάνειας των ενδοφακών συνδέεται με την ασβεστοποίηση και οποιαδήποτε προσπάθεια επιβράδυνσης ή πλήρους αποτροπής της ασβεστοποίησης θα πρέπει να συνδέεται με τροποποίηση της επιφάνειας των υδρόφιλων ενδοφακών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, επιχειρήθηκε η διερεύνηση της δυνατότητας τροποποίησης της υδρόφιλης επιφάνειας ενδοφακών από PHEMA (poly hydroxyl ethyl methacrylate) περιεκτικότητας σε νερό 18% κ.β., με οξείδιο του γραφενίου (GO) με εναπόθεση από αιωρήματα GO σε νερό. Στη συνέχεια το GO, το οποίο διαθέτει τόσο καρβοξυλομάδες όσο και υδροξυλομάδες παρουσία ισχυρού αναγωγικού μέσου (φαινυλυδραζίνης) μετετράπη σε ανηγμένο γραφένιο (rGO). Οι συγκεντρώσεις των αιωρημάτων με GO, οι οποίες δοκιμάστηκαν ήταν από $1 \cdot 10^{-4}$ έως $3 \cdot 10^{-4}$ % w/v GO. Τα αιωρήματα αυτά έμειναν σε επαφή με τους ενδοφακούς για μια εβδομάδα σε σταθερή θερμοκρασία 37^{o}C υπό ανάδευση με αναστροφή των αντιστοίχων δοκιμαστικών σωλήνων, οι οποίοι περιείχαν το αίωρημα του GO και τους υδρόφιλους ενδοφακούς. Με την επεξεργασία αυτή, όπως διαπιστώθηκε από την εξέταση της μορφολογίας των επιφανειών τους με ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM), προέκυψε ότι η επεξεργασία των υδρόφιλων ενδοφακών με τα αιωρήματα του GO , είχε ως αποτέλεσμα την ομοιόμορφη επικάλυψη των ενδοφακών. Μετρήσεις

της γωνάς επαφής, των υδρόφιλων ενδοφακών με GO έδειξαν ότι αυτές ήταν 53^{o}, σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη των υδρόφιλων ενδοφακών προ της επεξεργασίας τους (67^{0}).

Η επεξεργασία των υδρόφιλων ενδοφακών, οι οποίοι είχαν επικαλυφθεί με GO, με φαινυλυδραζίνη σε θερμοκρασία δωματίου είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επιφανειακού υμενίου rGO. Από την μέτρηση της γωνίας επαφής, η οποία βρέθηκε ίση με 87^{o} , διαπιστώθηκε ότι, η τροποποίηση αυτή αύξησε τον υδρόφοβο χαρακτήρα της επιφάνειας του ενδοφακού.

Επίσης, επιχειρήθηκε η μελέτη του μηχανισμού σχηματισμού αλάτων φωσφορικού ασβεστίου και μάλιστα της θερμοδυναμικά σταθερότερης φάσης του, του υδροξυαπατίτη ($C_5(PO_4)_3OH$, HAP) στους τροποποιημένους και μη ενδοφακούς σε σταθερά υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου. Για τη διερεύνηση της διαδικασίας ασβεστοποίησης των ενδοφακών αναπτύχθηκε ένα in vitro εργαστηριακό μοντέλο στο οποίο το υδατικό διάλυμα προσομοίωνε τη σύσταση του υδατοειδούς υγρού, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με τον ενδοφακό στον πρόσθιο θάλαμο του οφθαλμού.

Πρώτα μελετήθηκε η κινητική της κρυσταλλικής ανάπτυξης φωσφορικού ασβεστίου σε συνθετικά κρυσταλλικά φύτρα HAP σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού (CCR). Οι μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν ως σύστημα αναφοράς και ως μέτρο σύγκρισης, επειδή στα φύτρα δεν υπάρχει ενεργειακό φράγμα για την πυρηνογένεση. Τα διαλύματα στην παρούσα μελέτη ήταν υπέρκορα ως προς HAP σε σταθερή θερμοκρασία 37±0.5°C μέσω κυκλοφορικού θερμοστάτη υδατόλουτρου και pH 7.40. Χρησιμοποιήθηκε διπλότοιχος θερμοστατούμενος αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (Batch) από γυαλί PYREX®, υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση, στο εσωτερικό του οποίου εισάγονταν προζυγισμένες ποσότητες κρυσταλλικών φύτρων HAP. Η έναρξη της καταβύθισης, με πτώση του pH, σηματοδοτούσε την προσθήκη στο υπέρκορο διάλυμα κατάλληλης ποσότητας αντιδραστηρίων ($CaCl_2, NaH_2PO_4, και\ NaOH$) με βάση την στοιχειομετρία του HAP, προκειμένου να διατηρείται σταθερή η ενεργότητα όλων των χημικών ειδών στα υπέρκορα διαλύματα. Οι ρυθμοί της κρυσταλλικής ανάπτυξης του HAP υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα προστιθέμενου όγκου των αντιδραστηρίων συναρτήσει του χρόνου. Η γραμμική εξάρτηση του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπυξης του HAP από τον σχετικό υπερκορεσμό, έδειξε ότι η κρυσταλλική ανάπτυξη του HAP καθορίζεται κατά κύριο λόγο από την επιφανειακή διάχυση των δομικών μονάδων στην επιφάνεια των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε φύτρα του, στα οποία είχε εναποτεθεί GO με τον ίδιο τρόπο όπως και στην περίπτωση των ενδοφακών. Σε υψηλές συγκεντρώσεις GO στα αιωρήματα, με το οποίο εξισορροπήθηκαν οι κρύσταλλοι του HAP, ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης αυξήθηκε σημαντικά (ήταν σχεδόν διπλάσιος). Η επιταχυντική δράση του GO στην κρυσταλλική ανάπτυξη του HAP, εκτιμάται ότι οφείλεται στις καρβοξυλομάδες που φέρει, οι οποίες σε pH 7.40 είναι πλήρως ιοντισμένες και ευνοούν την πυρηνογένεση του HAP.

Η μελέτη της κινητικής της πυρηνογένεσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP σε υδρόφιλους IOL σε διαφορετικές τιμές υπερκορεσμού πραγματοποιήθηκε με κρυστάλλους HAP, οι οποίοι είχαν επικαλυφθεί με GO. Η επικάλυψη των κρυστάλλων HAP, έγινε κατόπιν εξισορροπήσεως με αιωρήματα GO συγκέντρωσης $2{\cdot}10^{-4}$ και $5{\cdot}10^{-4}$ % w/v w/v GO. Οι ρυθμοί σχηματισμού υδροξυαπατίτη στους IOL με επίστρωση GO ήταν αυξημένοι ακόμη και δυο τάξεις μεγέθους σε σύγκριση με τους αντίστοιχους για υδρόφιλους ενδοφακούς χωρίς επικάλυψη και αυξανόταν αυξανομένης της συγκέντρωσης GO στα αρχικά αιωρήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των εναποθέσεων στους κρυστάλλους

Τέλος, μελετήθηκε η ασβεστοποίηση σε IOL με επίστρωση κατόπιν εξισορρόπησης με αιώρημα $5{\cdot}10^{-4}$ % w/v GO. Στη συνέχεια το GO ανήχθη με φαινυλυδραζίνη rGO. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία υδρόφοβου υμενίου στην επιφάνεια των ενδοφακών, το οποίο λόγω απουσίας καρβοξυλομάδων (-COOH) εμπόδισε την κρυσταλλική ανάπτυξη HAP στην επιφάνειά του,

υποδηλώνοντας ότι οι υδρόφοβες επιφάνειες αυξάνουν το ενεργειακό φράγμα για ετερογενή πυρηνογένεση και κρυσταλλική ανάπτυξη.

SUMMARY

The field of biomaterials has been evolving rapidly in recent years, while the interest of research is being directed towards the development of new materials, with graphene being a particularly attractive material due to its nanostructure and outstanding properties. Consequently, graphene has a broad range of applications, e.g. in the field of nanoelectronics, in nanocomposites, optoelectronic devices, electrochemical supercapacitors, field-effect transistors, drug delivery systems, solar cells, memory devices and manufactured ultrasensitive chemical sensors such as pH sensors, gas sensors, biosensors etc.

Intraocular lenses (IOLs), used in the treatment of cataract and other eye diseases, is an important class of biomaterials. Cataract is a very common, especially in elderly people, disease consisting in the damage of the eye lens which is gradually deteriorating and eventually is opacified with concomitant vision loss. Among other intraocular lens manufacturing materials, polyacrylic intraocular lenses are prevalent in ophthalmic surgery. These polymeric IOLs belong to two classes: hydrophilic (poly-hydroxyl-ethyl methacrylate, PHEMA) and hydrophobic (poly (methyl-methacrylate), PMMA).

The hydrophilic IOLs, which are widely used, have high flexibility, better biocompatibility, and require a smaller incision (less than 2 mm) for surgical insertion into the eye. Postoperative opacification of hydrophilic IOLs has been reported soon after their introduction (ca. 2000), mainly due to the formation of calcium phosphates either on their surface, inner areas, or both, with adverse effects in vision, leading gradually to severe loss of visual acuity. Despite the fact that calcification of hydrophilic IOLs has clinically been identified as the cause of opacification, work concerning the mechanism of calcification is very limited., According to recent studies, the calcification of hydrophilic intraocular lenses is due to the presence of hydroxyl groups on the surface of PHEMA, which ionize at normal pH 7.40. On the contrary, hydrophobic intraocular lenses made of PMMA, which does not have surface hydroxyl groups, do not calcify. Therefore, the information available indicates that the surface structure of intraocular lenses is related to calcification and any attempt to slow down or completely prevent calcification should be associated with modifying the surface of hydrophilic intraocular lenses.

In this thesis, the modification of the hydrophilic surface of PHEMA intraocular lenses with water content of 18% w/w was done through the deposition of graphene oxide (GO) form suspensions of GO in water. The GO, which has both carboxyl and hydroxyl groups, was next converted into reduced graphene (rGO) in the presence of a strong reducing agent (phenyl hydrazine). The deposition of GO on IOLs was tested from GO suspension concentrations in the range $1{\cdot}10^{-4}$ έως $3{\cdot}10^{-4}$ % w/v GO. The test suspensions were allowed to equilibrate with the IOLs for one week at 37°C under stirring by rotation end over end. The surface morphology of the coated IOLs was assessed by scanning electron microscopy (SEM). It was found that uniform coating of the IOLs with GO flakes, was achieved by their equilibration in the GO suspensions. Measurements of the contact angle of the GO hydrophilic intraocular lenses was 53^0, significantly smaller in comparison with the respective for the uncoated hydrophilic IOLs (67^0). As anticipated hydrophilic character of the coated IOLs was higher.

Reduction of the GO coating of the IOLs with phenyl hydrazine at room temperature resulted in the formation of a surface rGO film. Contact angle measurements showed that the contact angle the rGO coated IOLs, was 87^o, suggesting increased hydrophobicity for the rGO coated IOLs.

The modification of IOLs by the coatings was shown to affect their calcification upon exposure into solutions supersaturated with respect to calcium phosphate. Calcification was investigated with reference to the thermodynamically most stable calcium phosphate crystal phase, hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$, HAP).

Measurements of the kinetics of crystal growth of HAP on HAP seed crystals at constant supersaturation showed that the dependence of the rates on the relative supersaturation of the calcium phosphate solutions with respect to HAP was linear. This dependence suggested that the crystal growth of HAP is primarily determined by the diffusion of the structural units on the surface of the growing crystals.

Subsequently, the crystal growth of HAP was studied in HAP seeds, coated with GO. Coatings were prepared at the same conditions as for the IOLs. At high GO concentrations of GO suspensions, the respective coatings on the HAP seeds resulted in drastic acceleration of the rates of crystal growth (nearly doubled). The accelerating effect of GO on the crystal growth of HAP was suggested to be to be due to its carboxyl groups, which at pH 7.40 are fully ionized and favor the nucleation of HAP.

The kinetics investigation of HAP nucleation and crystal growth in hydrophilic IOLs in calcium phosphate solutions supersaturated with respect to HAP, at different supersaturation values, was done by the inoculation of the solutions with withgo coated HAP crystals. Coatings were prepared by equilibration of HAP in GO suspensions in water, of concentration of $2 \cdot 10^{-4}$ και $5 \cdot 10^{-4}$ w/v GO. The rates of HAP crystal growth in GO-coated IOLs increased by as much as two orders of magnitude in comparison with the respective uncoated hydrophilic intraocular lenses and continued to increase with the increasing GO concentration in the GO.

GO coatings were reduced with phenyl hydrazine yielding reduced GO (rGO). The film on the surface of the intraocular lenses, changed to hydrophobic and nucleation and growth of HAP was completely inhibited. This result was identical with the corresponding exhibited by hydrophobic PMMA IOLs, suggesting that hydrophobic surfaces increase the energy barrier for heterogeneous nucleation and crystal growth of HAP.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Πρόλογος 1
Περίληψη 2
SUMMARY 5
Πίνακας περιεχομένων 7
Κατάλογος πινάκων 10
Κατάλογος εικόνων 11
Κατάλογος διαγραμμάτων 13
1. Εισαγωγή 15
1.1 Βιοϋλικά 15
1.2 Ενδοφθάλμιοι Φακοί (Intraocular Lenses , IOLs) 16
1.2.1 Υλικά ενδοφθάλμιων ενδοφακών 17
1.3 Βιολογική Ασβεστοποίηση Ενδοφθάλμιων Φακών 19
1.4 Το σύστημα του φωσφορικού ασβεστίου 20
1.5 Το γραφένιο 22
1.5.1 Γενικές εφαρμογές 23
1.5.2 Χρήση στη βιοϊατρική 24
1.5.3 Οξείδιο του γραφενίου (GO) 25
1.6 Στόχος διπλωματικης εργασίας 26
2. Θεωρητικό Μέρος 27
2.1 Κρυστάλλωση 27
2.1.1 Διαλυτότητα 28
2.1.2 Διαγράμματα Διαλυτότητας 28
2.1.3 Γινόμενο Διαλυτότητας 29
2.1.4 Ενεργότητα και συντελεστές ενεργότητας 31
2.1.5 Υπερκορεσμός-Επίτευξη υπερκορεσμού 32
2.2 Πυρηνογένεση 34
2.2.1 Ομογενής πυρηνογένεση 35
2.2.2 Ετερογενής πυρηνογένεση 41
2.2.3 Δευτερογενής πυρηνογένεση 43
2.3 Κρυσταλλική Ανάπτυξη 44
2.3.1 Θεωρίες Επιφανειακής Ενέργειας 45
2.3.2 Θεωρίες Προσρόφησης Στρώματος 46
2.3.3 Εύρεση Μηχανισμού Ελέγχου Κρυσταλλικής Ανάπτυξης 50
2.4 Δευτερογενείς διεργασίες 51
3. Αναλυτικές Τεχνικές 52
3.1 Ποτενσιομετρικές μέθοδοι 52
3.1.1 Βασικές Αρχές 52
3.1.2 Ηλεκτρόδιο υάλου και μέτρηση pH 53
3.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy , AAS) 56

3.2.1 Γενικά ... 56
3.2.2 Αρχή λειτουργίας ... 56
3.2.3 Οργανολογία ... 57
1. Πηγή ακτινοβολίας ... 57
2. Συσκευή ατομοποίησης ... 57
3. Μονοχρωμάτορα, ο οποίος απομονώνει το κατάλληλο μήκος κύματος για το στοιχείο που αναλύεται. ... 57
4. Ανιχνευτή, στον οποίο φθάνει η απομονωμένη ακτινοβολία και την μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα. ... 57
5. Σύστημα μέτρησης που διαθέτει ενισχυτή σήματος και όργανο ανάγνωσης. ... 57
3.2.4 Μέτρηση συγκέντρωσης ασβεστίου στα δείγματα ... 58
3.3 Φασματοφωτομετρία μοριακής απορρόφησης υπεριώδους/ορατού(UV/VIS) ... 59
3.3.1 Αρχή λειτουργίας ... 59
3.3.2 Οργανολογία ... 59
3.3.3 Μέτρηση συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων ... 61
3.4 Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM) ... 61
3.4.1 Γενικά ... 61
3.4.2 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης ... 62
3.4.3 Οργανολογία ... 62
3.5 Οπτική μικροσκοπία ... 63
3.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA) ... 65
3.6.1 Γενικά ... 65
3.6.2 Οργανολογία ... 66
3.7 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) ... 67
3.7.1 Γενικά ... 67
3.7.2 Οργανολογία ... 67
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ... 69
4.1 Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων αντιδραστηρίων (Stock Solutions) ... 69
4.2 Παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων βαθμονόμηση ηλεκτροδίων ... 69
4.3 Κρυσταλλική ανάπτυξη υδροξυαπατίτη σε κρυσταλλικά φύτρα HAP ... 70
4.3.1 Πειραματική διάταξη ... 70
4.3.2 Πειραματική διαδικασία ... 71
4.3.3 Υπολογισμός ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης ... 72
4.4 Ασβεστοποίηση υδρόφιλων ενδοφακών PHEMA ... 73
4.5 Κρυσταλλική ανάπτυξη υδροξυαπατίτη σε κρυσταλλικά φύτρα HAP με εναπόθεση GO 74
4.6 Εναπόθεση οξειδίου του γραφενίου σε υδρόφιλους ενδοφακούς και μελέτη ασβεστοποίησης αυτών ... 75
4.7 Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου σε γραφένιο (rGO) και μελέτη ασβεστοποίησης αυτών 76
5. Αποτελέσματα ... 77
5.1 Κρυσταλλική ανάπτυξη υδροξυαπατίτη σε φύτρα υδροξυαπατίτη ... 77

5.2 Κρυσταλλική ανάπτυξη υδροξυαπατίτη σε κρυσταλλικά φύτρα HAP με εναπόθεση GO 80
5.3 Ασβεστοποίηση υδρόφιλων ενδοφακών 85
5.4 Τροποποίηση ενδοφακών με GO και μελέτη ασβεστοποίησης αυτών 87
5.5 Ασβεστοποίηση ενδοφακών επικαλυπτόμενους με ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO) 92
6. Συμπεράσματα 95
7. Προτάσεις για μελλοντική Εργασία 97
8. Βιβλιογραφία 98

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Κρυσταλλικές φάσεις φωσφορικού ασβεστίου [20] 21
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 Τιμές παράγοντα β σύμφωνα με τη γεωμετρία του πυρήνα. 38
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 Ποσότητες των κρυσταλλικών στερεών για κάθε ρυθμιστικό διάλυμα και οι αντίστοιχες τιμές pH (25^{o} C). 69
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε φύτρα HAP του. Αριθμός πειράματος, συγκέντρωση ασβεστίου, συγκέντρωση φωσφορικών, υπερκορεσμός ως προς HAP και σχετικός υπερκορεσμός ως προς HAP . θ=37 ^{o}C, pH=7.4, 0.15M NaCl, 10 mg φύτρα HAP. 79
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε φύτρα HAP του. Αριθμός πειράματος, σχετικός υπερκορεσμός ως προς HAP, ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης . θ=37 ^{o}C, pH=7.4, 0.15M NaCl, 10 mg φύτρα HAP. 80
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε φύτρα του τα οποία είχαν επικαλυφθεί με GO κατόπιν εξισορροπήσεως με αιωρήματα GO. Αρ. πειράματος, Συγκέντρωση ασβεστίου στα υπέρκορα διαλύματα (η συγκέντρωση φωσφορικών στα υπέρκορα διαλύματα καθοδίζεται από την αναλογία (συγκέντρωση ασβεστίου)/(συγκέντρωση φωσφορικών)=1.67), σχετικός υπερκορεσμός ως προς HAP, συγκέντρωση αιωρημάτων GO για την επικάλυψη των φύτρων του HAP και ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης του HAP σε σταθερό υπερκορεσμό. θ=37 ^{o}C, pH= 7.4, 0.15M NaCl. 82
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε υδρόφιλους ενδοφακούς από υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου. Αριθμός πειράματος, συγκέντρωση ασβεστίου (ολική), σχετικός υπερκορεσμός ως προς HAP και ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP. θ=37oC, pH=7.4, I=0.15M NaCl. 86
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5 Εναπόθεση HAP σε υδρόφιλους ενδοφακούς από υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου. Αριθμός πειράματος, σχετικός υπερκορεσμός ως προς HAP και ποσοστό επικάλυψης επιφάνειας ενδοφακών. 87
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.6 Συγκέντρωση ασβεστίου (ολική), σχετικός υπερκορεσμός και ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP σε υδρόφιλους ενδοφακούς επικαλυπτόμενους ή μη με οξείδιο του γραφενίου GO. θ=37^{o}C, pH=7.4, 0.15M NaCl. 90

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1.1 Καταρράκτης ματιού [7]. 16
ΕΙΚΟΝΑ 1.2 Τοποθέτηση ενδοφθάλμιου φακό στον οφθαλμό [9]. 16
ΕΙΚΟΝΑ 1.3 Τύποι ενδοφακών με διάφορες γεωμετρίες [3]. 17
ΕΙΚΟΝΑ 1.4 Είδη ενδοφθάλμιων φακών σιλικόνης, Τύπου Loop Haptics(A) , Τύπου Plate Haptics (B). 18
ΕΙΚΟΝΑ 1.5 Υδρόφοβοι πτυσσόμενοι ακρυλικόι ενδοφακόι (διαφανής αριστερά [12] , χρωματισμένος δξιά [3]). 18
ΕΙΚΟΝΑ 1.6 Υδρόφιλος πτυσσόμενος ακρυλικός φακός [13]. 19
ΕΙΚΟΝΑ 1.7 Κρυσταλλική δομή γραφενίου **[21]**. 22
ΕΙΚΟΝΑ 1.8 Κρυσταλλική δομή οξειδίου του γραφενίου (GO) [27]. 25
ΕΙΚΟΝΑ 2.1 Διμορικές αντιδράσεις προσθήκης δομικών μονάδων κατά την δημιουργία κρίσιμου πυρήνα [35]. 36
ΕΙΚΟΝΑ 2.2 Επιφανειακές ενέργειας στη διεπιφάνεια μεταξύ των τριών φάσεων: διαλύματος κρυστάλλου και στερεού υποστρώματος. 42
ΕΙΚΟΝΑ 2.3 Επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου και οι πιθανές θέσεις ενσωμάτωσης των δομικών μονάδων(Δ): Βαθμίδα (Β), Ακμή (Α), Κόγχη (Κ) και Οπή (Ο) [43]. 45
ΕΙΚΟΝΑ 2.4 Ταχύτητες ανάπτυξης κρυσταλλικών εδρών για κρύσταλλο μη μεταβλητού σχήματος [43]. 46
ΕΙΚΟΝΑ 2.5 Ταχύτητες ανάπτυξης κρυσταλλικών εδρών για κρύσταλλο μεταβλητού σχήματος (περίπτωση επικαλυπτόμενης κρυσταλλικής ανάπτυξης) [43]. 46
ΕΙΚΟΝΑ 2.6 Κρυσταλλική ανάπτυξη: (α) μεταφορά της δομικής μονάδας στο σημείο ενσωμάτωσής της στο κρυσταλλικό πλέγμα (β) ολοκλήρωση του μονομοριακού στρώματος (γ) επιφανειακή πυρηνογένεση [43]. 47
ΕΙΚΟΝΑ 2.7 Πρότυπα κρυσταλλικής ανάπτυξης με δισδιάστατη πυρηνογένεση: (α) Μονοπυρηνικό πρότυπο, (β) Πολυπυρηνικό πρότυπο, (γ) πρότυπο “Γέννεσης και Εξάπλωσης” [5]. 48
ΕΙΚΟΝΑ 2.8 Κρυσταλλική ανάπτυξη σύμφωνα με το πρότυπο BCF. Η γραμμοαταξία έλικας της επιφάνειας αυτοπεριστρέφεται και δημιουργεί μια έλικα. 49
ΕΙΚΟΝΑ 3.1 Ηλεκτροχημικό στοιχείο μέτρησης του pH διαλυμάτων. 52
ΕΙΚΟΝΑ 3.2 Τυπική αναπαράσταση συνδυασμένου ηλεκτροδίου υάλου-αναφοράς Ag/AgCl [64]. 54
ΕΙΚΟΝΑ 3.3 Οργανολογία φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης [66]. 57
ΕΙΚΟΝΑ 3.4 Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης τύπου Perkin-Elmer AAnalyst 300 του εργαστηρίου. 58
ΕΙΚΟΝΑ 3.5 Σχηματική διάταξη φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης [67]. 60
ΕΙΚΟΝΑ 3.6 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ δέσμης ηλεκτρονίων και δείγματος [68]. 62
ΕΙΚΟΝΑ 3.7 Σχεδιάγραμμα οργανολογίας ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) [69]. . 63
ΕΙΚΟΝΑ 3.8 Οπτικό μικροσκόπιο. 64
ΕΙΚΟΝΑ 3.9 Οπτικό μικροσκόπιο OLYMPUS, model CHT. 65
ΕΙΚΟΝΑ 3.10 Πειραματική διάταξη θερμοσταθμικής ανάλυσης εργαστηρίου, 1: φούρνος, 2: δισκίο Pt για τοποθέτηση του δείγματος, 3: Κυκλοφορικός ψύκτης για αντιστάθμιση της θερμοκρασίας, 4: ΗΥ για συλλογή και επεξεργασία δεδομένων. 66
ΕΙΚΟΝΑ 3.11 Φασματόμετρο υπερύθρου με λειτουργία μετασχηματισμού Fourier [35]. 68
ΕΙΚΟΝΑ 4.1 Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης. [1]Θερμοστατούμενο υδατόλουτρο, [2]Διπλότοιχο θερμοστατούμενο δοχείο Pyrex®, [3]Μαγνητικός αναδευτήρας, [4]Ηλεκτρόδιο

μέτρησης pH, [5]pH-μετρο, [6]Σύστημα ελέγχου των συζευγμένων προχοΐδων, [7]Συζευγμένες προχοΐδες, [8] Σύριγγα δειγματοληψίας. 71

ΕΙΚΟΝΑ 4.2 Δειγματοφορέας στήριξης των ενδοφακών κατά την εισαγωγή τους στα υπέρορα διαλύματα. 74

ΕΙΚΟΝΑ 4.3 Απεικόνιση αλληλεπίδρασης PHEMA και GO κατά την επικάλυψη των ενδοφακών. 75

ΕΙΚΟΝΑ 4.4 Πειραματική διαδικασία αναγωγής GO σε rGO. 76

ΕΙΚΟΝΑ 5.1 Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου ασβεστοποιημένων υδρόφιλων ενδοφακών PHEMA σε υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου (A)σ_{HAP}=9.80, (B)σ_{HAP}=9.88, (C)σ_{HAP}=9.99. 87

ΕΙΚΟΝΑ 5.2 Φωτογραφίες ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) ασβεστοποιημένων υδρόφιλων ενδοφακών PHEMA σε υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου. σ_{HAP}=9.80. 87

ΕΙΚΟΝΑ 5.3 Φωτογραφίες ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) ενδοφακών έπειτα από επεξεργασία σε αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου (Α) $2\cdot10^{-4}$ % w/v GO, (Β) $3\cdot10^{-4}$ % w/v GO και (Γ) $5\cdot10^{-4}$ % w/v και (Δ) $7\cdot10^{-4}$ % w/v O. 88

ΕΙΚΟΝΑ 5.4 Γωνίες επαφής ύδατος- ενδοφακών PHEMA πριν (Α) και μετά την εναπόθεση $3\cdot10^{-4}$ % w/v GO (Β). 88

ΕΙΚΟΝΑ 5.5 Φωτογραφίες ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) ενδοφακών επικαλυμμένους με $2\cdot10^{-4}$ % w/v GO έπειτα από πειράματα ασβεστοποίησης σε υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου. (Α) σ_{HAP}=9.80 και (Β) σ_{HAP}=9.88. θ=37^{o}C, pH=7.4, 0.15M NaCl. 92

ΕΙΚΟΝΑ 5.6 Σχηματική αναπαράσταση χημικής αναγωγής ενδοφακών επικαλυμμένων GO. 92

ΕΙΚΟΝΑ 5.7 Γωνίες επαφής ύδατος- ενδοφακών PHEMA πριν (Α), μετά την εναπόθεση $3\cdot10^{-4}$ % w/v GO (Β) και μετά τη διαδικασία αναγωγής με φαινυλιδραζίνη (C). 92

ΕΙΚΟΝΑ 5.8 Φωτογραφίες ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) μετά την αναγωγή σε rGO με φαινυλιδραζίνη (a) εναπόθεση από αιώρημα GO σε νερό συγκέντρωσης $5 \cdot 10 - 4\%$ w/v GO και (b) εναπόθεση από αιώρημα GO σε νερό συγκέντρωσης $3 \cdot 10 - 3\%$ w/v GO. 94

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.1 Διάγραμμα διαλυτότητας φάσεων φωσφορικού ασβεστίου για το τριμερές σύστημα 21
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.1 Διεργασίες κρυστάλλωσης [35]..... 27
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.2 Διάγραμμα διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος [36]..... 29
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.3 Διάγραμμα διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος. 35
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.4 Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος συναρτήσει της ακτίνας του πυρήνα [5]. 37
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.5 Σχηματική απεικόνιση της εξάρτησης του παράγοντα φ από την γωνία επαφής θ κατά τον σχηματισμό νέας φάσης. 43
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1 Βαθμονόμηση ηλεκτροδίου pH στους 25 ^{o}C. 55
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.2 Καπύλη βαθμονόμησης πρότυπων διαλυμάτων ασβεστίου. 59
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.3 Καμπύλη βαθμονόμησης πρότυπων διαλυμάτων ασβεστίου. 61
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.4 Διάγραμμα μεταβολής μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας [35]. 66
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.1 Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη φύτρων HAP σε σταθερό υπερκορεσμό σ_{HAP}=9.55, 9.66 και 9.8 θ=37 ^{o}C, pH=7.4, 0.15 M NaCl. 77
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.2 Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης των ιόντων ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη φύτρων HAP σε σταθερό υπερκορεσμό. σ_{HAP}=9.55, 9.66 και 9.8, θ=37 ^{o}C, pH=7.4, 0.15 M NaCl..... 78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.3 Μεταβολή της τιμής του pH συναρτήσει του χρόνου για ενδεικτικά πειράματα κρυσταλλικής ανάπτυξης φύτρων HAP σε υπέρκορα διαλύματά του , θ= 37 ^{o}C, pH 7.4, 0.15M NaCl 78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4 Διάγραμμα προστιθέμενου όγκου αντιδραστηρίων για τη διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, συναρτήσει χρόνου κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη HAP αε κρυσταλλικά φύτρα σε θ=37oC, pH =7.4, 0.15M NaCl. 79
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.5 Ρυθμοί κρυσταλλικής ανάπτυξης συναρτήσει του σχετικού υπερκορεσμού των διαλυμάτων κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη φύτρων HAP σε σταθερό υπερκορεσμό. θ=37 oC, pH=7.4, 0.15 M NaCl..... 80
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.6 Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη φύτρων HAP με εναπόθεση GO σε υπερκορεσμό σ=9.88 ; θ=37 ^{o}C, pH=7.4, 0.15 M NaCl. 81
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.7 Μεταβολή της τιμής του pH συναρτήσει του χρόνου για ενδεικτικά πειράματα κρυσταλλικής ανάπτυξης φύτρων HAP με εναπόθεση GO , θ= 37 ^{o}C, pH 7.4, 0.15M NaCl 81
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.8 Διαγράμματα προστιθέμενου όγκου αντιδραστηρίων για τη διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, συναρτήσει χρόνου κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε φύτρα HAP με επικάλυψη GO σε συνθήκες θ=37oC, pH=7.4, 0.15M NaCl..... 82
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.9 Ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP με επικάλυψη με GO, συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αιωρημάτων σε GO από τα οποία έγινε η επικάλυψη των φύτρων. σ_{HAP}= 9.99, θ=37 ^{o}C, pH=7.4, 0.15 NaCl..... 83
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.10 Διάγραμμα προστιθέμενου όγκου αντιδραστηρίων για τη διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, συναρτήσει χρόνου για τα πειράματα αυθόρμητης καταβύθισης φωσφορικού ασβεστίου σε θ=37oC, pH =7.4, I=0.15M NaCl..... 84
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.11 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) PHEMA πριν και μετά από επεξεργασία σε αιωρήματα GO. 84

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.12 Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στα υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου κατά την ασβεστοποίηση υδρόφιλων ενδοφακών σε σταθερό υπερκορεσμό. σ_{HAP}=9.80 , θ=37 ^{o}C, pH=7.4, 0.15 M NaCl. 85

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.13 Διάγραμμα προστιθέμενου όγκου για διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού κατά την ασβεστοποίηση ενδοφακών PHEMA. θ=37 oC, pH=7.4, 0.15 M NaCl..... 86

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.14 Ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP σε υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου συναρτήσει του σχετικού υπερκορεσμού ως προς HAP σε σταθερό υπερκορεσμό. θ=37 oC, pH=7.4, 0.15 M NaCl..... 86

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.15 Φάσματα FTIR του πολυμερούς PHEMA μετά από επεξεργασία σε αιωρήματα GO συγκέντρωσης $5\cdot10^{-4}$ % w/v GO..... 89

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.16 Ασβεστοποίηση υδρόφιλων ενδοφακών PHEMA με επικάλυψη GO. Μεταβολή της συγκέντρωσης των φωσφορικών συναρτήσει του χρόνου. σ_{HAP}=9.88 , θ=37 ^{o}C, pH=7.4, 0.15 M NaCl. 89

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.17 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού σε υπέρκορα διαλύματα, σε υδρόφιλους ενδοφακούς χωρίς και με επικάλυψη GO. σ_{HAP}=9.80, θ=37^{o}C, pH=7.40, 0.15M NaCl..... 90

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.18 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού σε υπέρκορα διαλύματα, σε υδρόφιλους ενδοφακούς χωρίς και με επικάλυψη GO. σ_{HAP}=9.88 και 9.99, θ=37^{o}C, pH=7.4, 0.15M NaCl. 90

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.19 Συγκριτικό διάγραμμα ρυθμών κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού σε υπέρκορα διαλύματα σε υδρόφιλους ενδοφακούς με και χωρίς επικάλυψη με GO. θ=37^{o}C, pH=7.4, 0.15M NaCl 91

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.20 Φάσματα FTIR των ενδοφακών με επικάλυψη οξειδίου του γραφενίου πριν και μετά την αναγωγή με φαινυλυδραζίνη. 93

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΒΙΟΫΛΙΚΑ

Σύμφωνα με τον ορισμό του National Institutes of Health Consensus Development Conference, ως βιοϋλικό θεωρείται κάθε ουσία συνθετική ή φυσική, η οποία είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί είτε ενιαίο, είτε ως τμήμα ενός συστήματος το οποίο θεραπεύει, ενισχύει ή αντικαθιστά έναν ιστό, ένα όργανο ή μια λειτουργία του σώματος [1]. Μετά την τοποθέτησή του στο ανθρώπινο σώμα βρίσκεται σε συνεχή επαφή με τους ζωντανούς ιστούς του οργανισμού ή/και τα βιολογικά ρευστά. Οι ιδιότητες της διεπιφάνειας (interface) βιοϋλικού-ιστού παίζουν σπουδαίο ρόλο στη σύνδεση και τη συμβατότητα του βιοϋλικού, ενώ οι αλληλεπιδράσεις των βιουλικών με τους ιστούς αποτελούν το αντικείμενο μιας νέας επιστήμης, την εμβιομηχανική ή ιστομηχανική.

Τα βιοϋλικά, δεδομένου του ότι σχεδιάζονται για την αντικατάσταση κατεστραμμένων ή ασθενών τμημάτων και ιστών του οργανισμού, από βιολογική άποψη, πρέπει να είναι αποδεκτά από τον οργανισμό (βιοσυμβατά). Απαιτείται το βιοϋλικό να μην αποβάλλεται από τον οργανισμό, να μην είναι τοξικό και αλλεργιογόνο, να μην προκαλεί μεταλλάξεις (καρκινογόνο), ενώ οι φυσικές ιδιότητες να είναι όμοιες ή παραπλήσιες με τους ιστούς που αντικαθιστούν στο σώμα.

Ανάλογα με το υλικό που είναι κατασκευασμένα τα βιοϋλικά κατατάσσονται σε τέσσερις γενικά κατηγορίες:

(i) Μεταλλικά (ανοξείδωτος χάλυβα, χρυσός, ή λευκόχρυσος, κράματα τιτανίου και κοβαλτίου-χρωμίου),
(ii) Κεραμικά και βιοϋαλοι (υδροξυαπατίτης, τσιμέντα φωσφορικού ασβεστίου, αλούμινα και βιοενεργά γυαλιά)
(iii) Πολυμερικά (πολυαιθυλένιο, πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, πολυβινυλοχλωρίδιο, σιλικόνη πολυουραιθάνη κ.ά)
(iv) Σύνθετα υλικά (συνδυασμός τριών πρώτων κατηγοριών, ενίσχυση αυτών με ίνες).

Σε πολλούς τομείς της ιατρικής τα βιοϋλικά βρίσκουν εφαρμογή ως εμφυτεύματα, όπως βαλβίδες καρδιάς, μοσχεύματα αρτηριών, ενδοφθάλμιοι φακοί, οδοντικά εμφυτεύματα, καθώς και με τη μορφή ιατρικών συσκευών, όπως τεχνητές καρδιές, τεχνητά νεφρά, καθετήρες, συσκευές αιμοκάθαρσης.

1.1.1.1 Ιστορική αναδρομή

Η ανάγκη του ανθρώπου να αντικαταστήσει τους κατεστραμμένους ιστούς ή λειτουργικά συστήματα, όπως η καρδιά και τα νεφρά, οδήγησε στην ανάπτυξη της ιατρικής μηχανικής. Από ανασκαφές έρχονται στο φως πληροφορίες σχετικά με χειρουργικές επεμβάσεις ακόμη και στο κρανίο, τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα μέταλλα. Τα τελευταία 50 χρόνια το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην ανάπτυξη βιοϋλικών με διάφορες εφαρμογές.

Η πρώτη γενεά βιοϋλικών (1940-1950) συμπεριλάμβανε κυρίως μεταλλικά υλικά, κράματα και πολυεστερικά πολυμερή, με κοινό χαρακτηριστικό των υλικών την βιοανοχή (biotolerance, bioacceptance), δηλαδή την ικανότητά τους να γίνονται αποδεκτά από τον οργανισμό, χωρίς απαραίτητα να συνδέονται χημικά με τους ιστούς (βιοαδρανή), και να ικανοποιούν κυρίως μηχανικές ανάγκες. Παρόλο ότι τα υλικά αυτά δεν ήταν τοξικά , η βιο-ενσωμάτωσή τους ήταν αδύνατη.

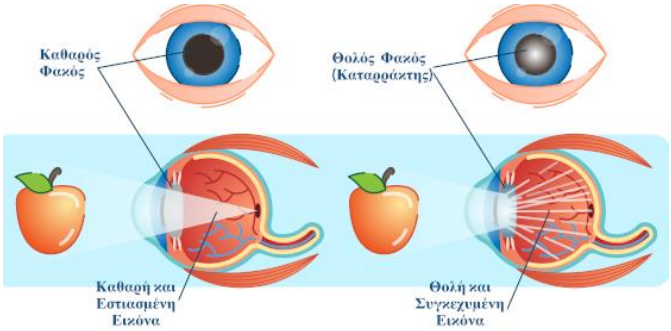
Στη δεύτερη γενεά βιοϋλικών (1960-1990) ανήκουν τα υλικά που είναι περισσότερο βιοενεργά (bioactive) και αποδεκτά από τον οργανισμό. Τα υλικά αυτά έχουν ως στόχο τη μόνιμη αποκατάσταση της βλάβης και την βιοαπορροφησιμότητα (χειρουργικά ράμματα, πλέγματα).

Επίσης, παρόλο που τα υλικά αυτά έχουν καλύτερη εξέλιξη μετά την εμφύτευσή τους και δεν είναι τοξικά, δεν γίνονται απόλυτα αποδεκτά από τους ιστούς.

Η τρίτη γενεά βιοϋλικών, η οποία άρχισε να αναπτύσσεται μετά το 2000, στοχεύει στην παραγωγή υβριδικών υλικών τα οποία πρέπει να είναι συμβατά και να συνεργάζονται άψογα με τους ιστούς στην περιοχή της εμφύτευσης. Τα βιοϋλικά κατασκευάζονται πλέον με βάση τη μηχανική των ιστών, (tissue engineering), η οποία στηρίζεται στην καλλιέργεια κατάλληλων κυττάρων και μέσα από επισημασμένα βιομόρια και βιοχημικά μονοπάτια σχηματίζουν το υλικό το οποίο θα συνεργάζεται σε μοριακό επίπεδο με το περιβάλλον του χώρου εμφύτευσης [2].

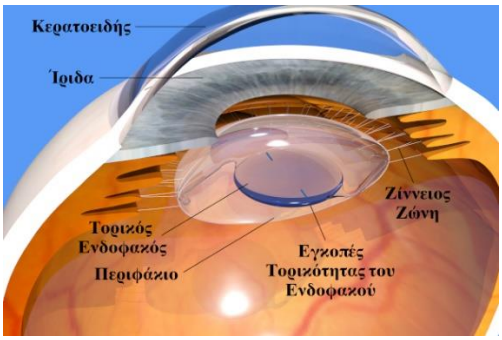
1.2 Ενδοφθαλμιοι Φακοι (Intraocular Lenses , IOLs)

Ο καταρράκτης είναι μια πολύ συχνή πάθηση του ματιού. Με την πάροδο των χρόνων ο φακός εσωτερικά του ματιού υφίσταται αλλαγές που τον κάνουν λιγότερο διαυγή με αποτέλεσμα να θολώνει. Ο μέσος όρος της ηλικίας στην οποία ο καταρράκτης επηρεάζει σημαντικά την όραση είναι τα 65 με 70 έτη. Σε σπάνιες περιπτώσεις έχουμε νεανικό ή εφηβικό καταρράκτη, όταν το φαινόμενο παρατηρείται σε νεότερες ηλικίες ακόμα και σε μικρά παιδιά και βρέφη. Η αντιμετώπιση του είναι δύσκολη και επίπονη. Σήμερα αντιμετωπίζεται χειρουργικά με την εισαγωγή ενδοφθάλμιων φακών (Intraocular lenses, IOL), οι οποίοι εμφυτεύονται στο μάτι προκειμένου να αντιμετωπιστούν τα διαθλαστικά σφάλματα που παράγονται με εκχύλιση του φακού ως τυπική διαδικασία στη χειρουργική καταρράκτη [3].



ΕΙΚΟΝΑ 1.1 Καταρράκτης ματιού [4].

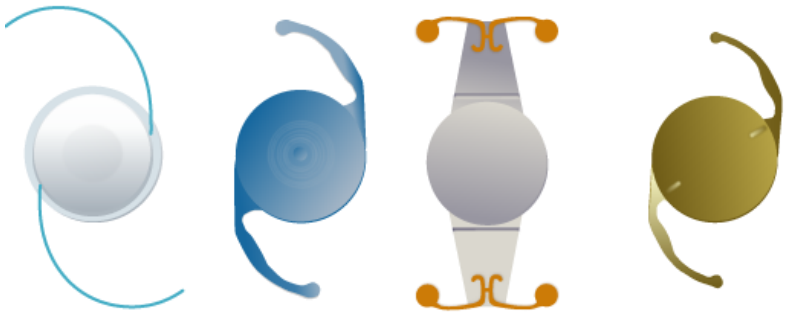
Οι ενδοφθάλμιοι φακοί είναι κατασκευασμένοι από συνθετικά βιοϋλικά και αποτελούνται από μικρά οπτικά συστήματα με πλευρικές δομές που ονομάζονται απτικά σώματα, απαραίτητα για τη στερέωση των ενδοφακών στο περιφάκιο [5].



ΕΙΚΟΝΑ 1.2 Τοποθέτηση ενδοφθάλμιου φακό στον οφθαλμό [6].

Οι κύριοι τύποι τεχνητών ενδοφακών που χρησιμοποιούνται, ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες των ασθενών μετά την επέμβαση του καταρράκτη, διακρίνονται στις εξής κατηγορίες [7]:

- Μονοεστιακοί ενδοφακοί (με ένα εστιακό σημείο, για μακρινή ή κοντινή όραση)
- Πολυεστιακοί ενδοφακοί (με δύο κύρια σημεία εστίασης για μακρινή και κοντινή όραση)
- Τριπλοεστιακοί ενδοφακοί (με τρία σημεία εστίασης για μακρινή, ενδιάμεση και κοντινή όραση)
- Ενδοφακοί αυξημένου βάθους εστίασης (EDoF), οι ασφαιρικοί ενδοφακοί για καλύτερη αντίθεση στην όραση
- Ενδοφακοί με φίλτρο για μπλοκάρισμα της μπλέ ακτινοβολίας
- Αστιγματικοί (τορικοί) ενδοφακοί για διόρθωση αστιγματισμού.



ΕΙΚΟΝΑ 1.3 Τύποι ενδοφακών με διάφορες γεωμετρίες [3].

1.2.1 Υλικά ενδοφθάλμιων ενδοφακών

Ο πρώτος ενδοφθάλμιος φακός, ο οποίος εμφυτεύτηκε ήταν κατασκευασμένος από πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA), το οποίο παραμένει μέχρι και σήμερα το κυρίαρχο κατασκευαστικό υλικό τεχνητών φακών. Η πρώτη εμφύτευση διέδωσε την ιδέα των ενδοφακών και οδήγησε στην εξέλιξη νέων, σταθερότερων υλικών με καλύτερα αποτελέσματα για τον ασθενή.

Μια βασική κατηγοριοποίηση των ενδοφακών είναι αυτή σε υδρόφιλους και υδρόφοβους. Τα υλικά, από τα οποία κατασκευάζονται οι ενδοφακοί πρέπει να έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες, ώστε να παραμένουν αναλλοίωτα στο υδατοειδές υγρό, στο οποίο βρίσκονται. Συγκεκριμένα, υλικά με υψηλή βιοσυμβατότητα επιλέγονται για την κατασκευή ενδοφακών. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι η σιλικόνη και ακρυλικά πολυμερή ή και συμπολυμερή. **[5]**

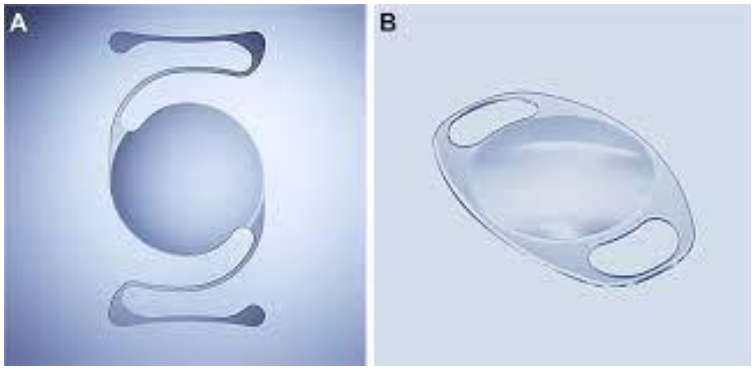
1.2.1.1 Υδρόφοβοι ενδοφακοί σιλικόνης

Η σιλικόνη είναι ένα συνθετικό πολυμερές που αποτελείται από περιοδικά επαναλαμβανόμενες ομάδες πυριτίου-οξυγόνου (σιλοξάνιο). Η εμφύτευση IOLs σιλικόνης εισήχθη το 1984 . Η σιλικόνη είναι ένα υδρόφοβο υλικό διαθλαστικού δείκτη 1.41–1.46 και η οπτική διάμετρος 5.5-6.5mm [8]. Τέτοιου είδους φακοί είναι κατάλληλοι για μικρές τομές στο περιφάκιο, καθώς είναι αναδιπλούμενοι και επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση χωρίς να υποστούν βλάβη, λόγω της ελαστικότητας της σιλικόνης. Επίσης, ως υλικό είναι χημικά σταθερό και προσδίδει στο προϊόν επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες και χάρη στην εξαιρετική βιοσυμβατότητάς της βοηθά στην επίτευξη της επιθυμητής οπτικής διαυγείας **[5]**.

Μια επιπλοκή που μπορεί να προκύψει είναι οι μετεγχειρητικές λοιμώξεις, καθώς η σιλικόνη ευνοεί σημαντικά την βακτηριακή προσκόλληση. [8]. Σήμερα οι IOLs σιλικόνης χρησιμοποιούνται λιγότερο συχνά επειδή δεν είναι κατάλληλοι για χειρουργική επέμβαση καταρράκτη με μικροτομή (Micro-incision surgery,MICS). Επιπλέον, εξαιτίας της χαμηλής ικανότητας των φακών σιλικόνης να

συγκρατηθούν στο πρόσθιο θάλαμο, υπάρχει μεγάλος κίνδυνος αποκέντρωσης τους, δημιουργώντας περεταίρω επιπλοκές στον ασθενή.

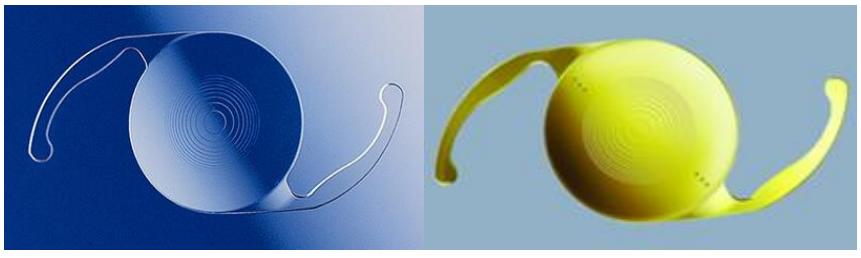
Οι φακοί σιλικόνης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την γεωμετρία των απτικών του τμημάτων τους. Οι δύο αυτές κατηγορίες περιλαμβάνουν απτικά με μορφή βρόχου ή με μορφή πλάκας, τα οποία έχουν την μεγαλύτερη τάση να αποκεντρώνονται από το μάτι, στον ελαττωματικό εμπρόσθιο θάλαμο.



ΕΙΚΟΝΑ 1.4 Είδη ενδοφθάλμιων φακών σιλικόνης, Τύπου Loop Haptics(A) , Τύπου Plate Haptics (B).

1.2.1.2 Υδρόφοβοι πτυσσόμενοι ακρυλικοί φακοί (PMMA)

Οι υδρόφοβοι ακρυλικοί πτυσσόμενοι φακοί χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα και είναι σχεδιασμένοι από συμπολυμερή ακρυλικού και μεθακρυλικού, στα οποία το αρχικό υλικό είναι ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρα (PMMA) [8]. Το υλικό αυτό είναι άκαμπτο, δεν αναδιπλώνεται, υδρόφοβο με περιεκτικότητα σε νερό λιγότερο από 1% [7]. Λόγω του συνδυασμού ακρυλικών και μεθακρυλικών μονομερών σε συμπολυμερές, οι φακοί αυτοί έχουν την ικανότητα να επιστρέφουν σε σύντομο χρονικό διάστημα στο αρχικό τους σχήμα, βελτιώνοντας με τον τρόπο αυτό τον χειρισμό κατά τη διάρκεια της χειρουργικής επέμβασης. Επίσης εστιάζονται αυτομάτως εύκολα μεταξύ του πρόσθιου και του οπίσθιου θαλάμου. Η οπτική διάμετρος των συγκεκριμένων IOLs κυμαίνεται μεταξύ 5.5-7mm και το συνολικό τους μήκος μεταξύ 12-13mm. Είναι διαφανείς ή χρωματισμένοι με κίτρινο χρώμα και ο δείκτης διάθλασης μπορεί να είναι 1.44-1.55. Εξαιτίας του υψηλού δείκτη διάθλασης είναι συχνή η εμφάνιση φωταψιών (glistening) [8]. Παράλληλα έχει παρατηρηθεί ότι υδατοειδές υγρό διεισδύσει στο υλικό του φακού δημιουργώντας κενά, με αποτέλεσμα και πάλι τη δημιουργία φωταψιών. Παρόλα αυτά η βιοσυμβατότητα τους είναι υψηλή και μπορούν να εμφυτευθούν μέσω μικρής τομής (2.2mm) [7].



ΕΙΚΟΝΑ 1.5 Υδρόφοβοι πτυσσόμενοι ακρυλικοί ενδοφακοί (διαφανής αριστερά [9] , χρωματισμένος δξιά [3]).

1.2.1.3 Αναδιπλούμενοι υδρόφιλοι ακρυλικοί φακοί (PHEMA)

Οι αναδιπλούμενοι υδρόφιλοι ακρυλικοί ενδοφακοί, αριθμητικά, είναι οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι ενδοφακοί στις επεμβάσεις του καταρράκτη. Είναι κατασκευασμένοι από συνδυασμό του υδροξυαιθυλμεθακρυλικού εστέρα (poly-HEMA) και του υδρόφιλου ακρυλικού μονομερούς. Ο δείκτης διάθλασης του υλικού είναι 1.43, και η περιεκτικότητα σε νερό κυμαίνεται από 18% έως 34%. Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε νερό οι φυσικές και οπτικές ιδιότητες του πολυμερούς μεταβάλλονται, επειδή η αναδίπλωση των αλυσίδων του πολυμερούς poly-HEMA εξαρτάται από το επίπεδο ενυδάτωσης. Καθώς οι φακοί ενυδατώνονται, απορροφούν νερό και γίνονται εύκαμπτοι και διαφανείς. Ειδικότερα, είναι μαλακοί, συμπιεσμένοι με εξαιρετική βιοσυμβατότητα. Έχουν τη δυνατότητα εμφύτευσης μέσω μικρών τομών, (μικρότερων από 2mm) και με τον τρόπο αυτό είναι ιδανικοί για περισσότερο λεπτομερή εγχείρηση (MICS) [8]. Συγκριτικά με τους υδρόφοβους ενδοφακούς θεωρούνται ασθενέστεροι λόγω μικρότερης αντοχής στη σύσπαση μεταξύ σάκου και περιφακίου. Το κύριο πρόβλημα αυτών των IOLs είναι ότι σε μικρό, αλλά σημαντικό ποσοστό εμφανίζουν σταδιακή θόλωση, η οποία παρατηρείται στην επιφάνεια, αλλά και στο εσωτερικό του φακού. Σε ορισμένες περιπτώσεις η θόλωση αυτή είναι αποτέλεσμα βιολογικής ασβεστοποίησης, η οποία συνίσταται στην εναπόθεση αλάτων φωσφορικού ασβεστίου στην επιφάνεια ή και στο εσωτερικό των ενδοφακών. **[5]**



ΕΙΚΟΝΑ 1.6 Υδρόφιλος πτυσσόμενος ακρυλικός φακός [10].

1.3 Βιολογικη Ασβεστοποιηση Ενδοφθαλμιων Φακων

Ως βιολογική ασβεστοποίηση ή αλλιώς αποτιτάνωση ονομάζεται το φαινόμενο της συσσώρευσης ή εναπόθεσης αλάτων φωσφορικού ασβεστίου είτε σε σκληρούς ιστούς, όπως τα οστά (οστεοποίηση ή οστεογένεση) και τα δόντια (ενασβέστωση αδαμαντίνης και οδοντίνης), είτε σε μαλακούς ιστούς, όπως οι αρτηρίες (αθηρωματικές πλάκες), οι βαλβίδες καρδιάς και τα τοιχώματα των αγγείων. Επίσης, εμφανίζεται σε ξένες επιφάνειες, όπως τα εμφυτεύματα, οι οποίες έρχονται σε χρόνια επαφή με το βιολογικό περιβάλλον (βιολογικά ρευστά) [1]. Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται και οι ενδοφακοί. Στις περιπτώσεις αυτές, έχει παρατηρηθεί ότι η ασβεστοποίηση οδηγεί σταδιακά σε περιορισμό της φυσιολογικής λειτουργίας τόσο των ιστών των ζωντανών οργανισμών, όσο και των εμφυτευμάτων. Κατά την επαφή μιας επιφάνειας είτε τεχνητής είτε βιολογικής, με βιολογικά ρευστά όπως το αίμα και το υδατοειδές υγρό, ενδέχεται να πραγματοποιηθεί εναπόθεση αλάτων φωσφορικού ασβεστίου, αφού τα συγκεκριμένα βιολογικά ρευστά είναι υπέρκορα ως προς διάφορες κρυσταλλικές φάσεις του φωσφορικού ασβεστίου.

Η βιολογική ασβεστοποίηση διακρίνεται σε πρωτογενή, δευτερογενή και ψευδή. Η πρωτογενής οφείλεται στο υλικό του φακού και συγκεκριμένα στη διαδικασία κατασκευής του, η οποία οδηγεί στην εμφάνιση ατελειών στο πολυμερές του ενδοφακού, κατά την κατασκευή ή στα στάδια συσκευασίας του. Η δευτερογενής ασβεστοποίηση, οφείλεται κυρίως στην καταβύθιση αλάτων φωσφορικού ασβεστίου στην επιφάνεια του ενδοφακού, λόγω της σύστασης του περιβάλλοντος βιολογικού ρευστού, και όχι λόγω του ίδιου του υλικού [5]. Διάφορες ασθένειες λόγω των οποίων υφίσταται βλάβες ο φραγμός αίματος– υδατοειδούς υγρού, αποβάλλονται πρωτεΐνες και κυτταρικά συστατικά και μακρομόρια, τα οποία είναι υπεύθυνα για την δευτερογενή ασβεστοποίηση. Αντίθετα με τις προηγούμενες περιπτώσεις, η ψευδής ασβεστοποίηση οφείλεται κατά κύριο λόγο στην λανθασμένη διάγνωση (π.χ. επικάθηση ενδοθηλιακών κυττάρων)[11].

Οι πρώτες αναφορές θόλωσης ενδοφακών, οι οποίες οφείλονταν στο σχηματισμό κρυσταλλικών εναποθέσεων στην επιφάνειά τους, εμφανίστηκαν το 1999 από τους Jensen et al [12]. Αξίζει να σημειωθεί ότι , το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και σε φακούς σιλικόνης από τους Olson et al και σε παρόμοιες μελέτες, οι Werner et al. παρατήρησαν διεγχειρητική ασβεστοποίηση σε υδρόφοβους φακούς. Σε κάθε περίπτωση η αυξημένη συγκέντρωση ασβεστίου αποδόθηκε στην υψηλή πίεση του εκάστοτε ιξωδοελαστικού υγρού που χρησιμοποιούνταν κατά την εμφύτευση [12]. Ωστόσο, μετεγχειρητική αυτή θολότητα εμφανίζεται συχνότερα στην περίπτωση των υδρόφιλων ενδοφακών από PHEMA [13]. Προβλήματα που εμφανίστηκαν πολλά χρόνια μετά την εμφύτευση ενδοφακών, διαπιστώθηκε ότι οφειλόταν σε εναποθέσεις φωσφορικού ασβεστίου, και συγκεκριμένα υδροξυαπατίτη ($Ca_5(PO4)_3OH, HAP$) [11], κρυσταλλίτες του οποίου εντοπίστηκαν τόσο στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό του ενδοφακού.

Ένας από τους κύριους παράγοντες, οι οποίοι εμπλέκονται στην παθοφυσιολογία αυτού του προβλήματος σχετίζεται με τις ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια των πολυακρυλικών υλικών, οι οποίες ιοντίζονται στο φυσιολογικό pH, διευκολύνουν τη δημιουργία πυρήνων και την περαιτέρω ανάπτυξη της κρυστάλλωσης φωσφορικού ασβεστίου. Η ενυδάτωση των IOLs και η μέθοδος ενυδάτωσης φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στο ρυθμό ασβεστοποίησης και στο χρόνο, ο οποίος μεσολαβεί πριν από την έναρξη εναπόθεσης του άλατος [14].

Αντιθετα το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται σε υδρόφοβους ενδοφακούς, κατασκευασμένους από πολύ μεθακρυλικό μεθυλεστέρα, PMMA [13].

Ο νεότερος σχεδιασμός υδρόφιλων ενδοφακών με ακρυλικά IOLs θα αποτελείται από το συνδυασμό ενός υδρόφιλου ακριλικού σώματος με υδρόφοβη επιφάνεια ώστε να αποφευχθεί η πρωτογενής ασβεστοποίηση[14].

Παρατηρώντας όλα τα προβλήματα, τα οποία αναδεικνύονται στις in vivo μελέτες, η μελέτη του φαινομένου της βιολογικής ασβεστοποίησης σε in vitro μοντέλα προσομοίωσης του ανθρώπινου οφθαλμού είναι προτιμότερη για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου και την κατασκευή μοντέλων βάσει των αποτελεσμάτων της μελέτης της κινητικής του σχηματισμού των αλάτων του φωσφορικού ασβεστίου στους ενδοφακούς, τα οποία αναμένεται να συνεισφέρουν απαντήσεις για τη γένεση, ανάπτυξη αλλά και για τη λύση του προβλήματος, ευκολότερα, οικονομικότερα και με μεγαλύτερη βεβαιότητα.

1.4 ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ

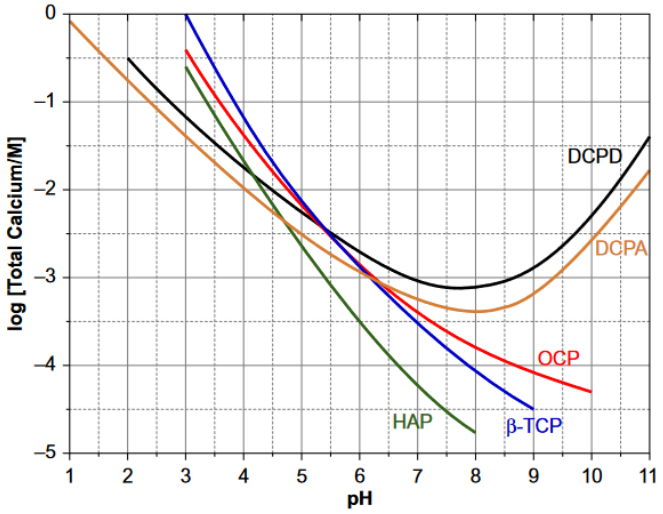
Το φωσφορικό ασβέστιο αποτελεί μια οικογένεια υλικών και στοιχείων που περιέχουν ιόντα ασβεστίου (Ca^{+2}) μαζί με ανόργανα ιόντα φωσφόρου σε διάφορες αναλογίες[12]. Αποτελεί συστατικό σε πολλά βιολογικά στερεά, όπως τα οστά και τα δόντια, ενώ παράλληλα χρησιμοποιείται και για την παραγωγή λιπασμάτων φωσφόρου[15]. Το φωσφορικό ασβέστιο έχει πολύ καλή

βιοσυμβατότητα για αυτό και χρησιμοποιείται σε ιατρικές εφαρμογές, όπως στην επούλωση καταγμάτων και ρωγμών των οστών [5]. Επίσης, έχει προταθεί ως φορέας φαρμάκων λόγω της ικανότητάς του να απελευθερώνει προοδευτικά δραστικές ενώσεις καθώς διαλύονται και αποικοδομούνται στον ανθρώπινο οργανισμό [16]. Στον οργανισμό παρατηρείται σε ιστούς που έρχονται σε επαφή με υπέρκορα βιολογικά ρευστά του σώματος (όπως το πλάσμα ή το υδατοειδές υγρό) [5]. Επιπλέον, στα εμφυτεύματα έχει παρατηρηθεί εναπόθεση φωσφορικού ασβεστίου που προκύπτει από την παρουσία υψηλών επιπέδων φωσφόρου στα βιολογικά υγρά που έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια αυτών. Στον πίνακα που ακολουθεί απεικονίζονται οι διάφορες φάσεις του φωσφορικού ασβεστίου με την αντίστοιχη αναλογία (Ca/P) σε σειρά φθίνουσας διαλυτότητας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Κρυσταλλικές φάσεις φωσφορικού ασβεστίου [17]

Phase	Composition	Ca/P	K^0_{sp}
Monetite (DCPA)	$CaHPO_4$	1.00	$9.2 \cdot 10^{-7}\ (\text{mol L}^{-1})^2$
Brushite (DCPD)	$CaHPO_4 \cdot 2H_20$	1.00	$1.87 \cdot 10^{-7}\ (\text{mol L}^{-1})^2$
β-tricalcium phosphate (β-TCP)	$\beta - Ca_3(PO_4)_2$	1.50	$2.8 \cdot 10^{-9}\ (\text{mol L}^{-1})^5$
Octa calcium phosphate (OCP)	$Ca_8H_2(PO_4)_2 \cdot H_20$	1.33	$2.5 \cdot 10^{-99}\ (\text{mol L}^{-1})^{16}$
Hydroxyapatite (HAP)	$Ca_5(PO_4)_3OH$	1.67	$5.5 \cdot 10^{-118}\ (\text{mol L}^{-1})^{18}$
Carbonated apatite (CAP)	$Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_xOH_2$	-	
Amorphous calcium phosphate (ACP)	$Ca_{10-u}(HPO_4)_u(PO_4)_{6-u}(OH)_{2-u}$ $0 < u < 2$	-	

Σε διαλύματα υψηλού υπερκορεσμού είναι πιθανό να σχηματιστεί ένας αριθμός πρόδρομων φάσεων φωσφορικού ασβεστίου (DCPA, DCPD, β-TCP, OCP) ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και το pH του διαλύματος μπορεί να προσδιοριστεί από τα διαγράμματα φάσης διαλυτότητας , όπως το διάγραμμα που ακολουθεί [17].



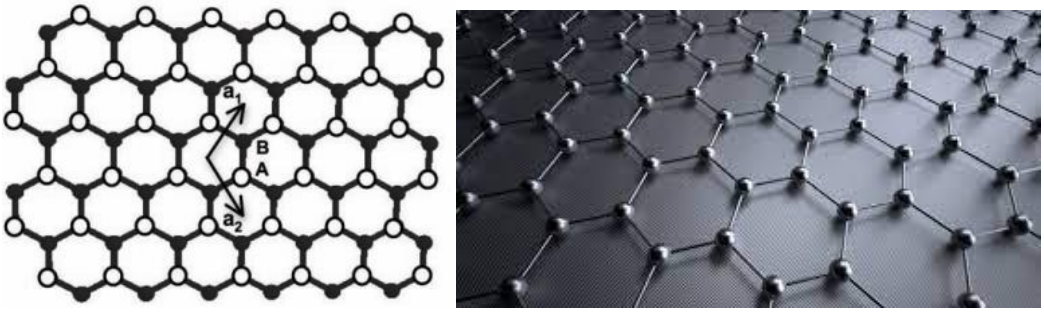
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.1 Διάγραμμα διαλυτότητας φάσεων φωσφορικού ασβεστίου για το τριμερές σύστημα $Ca(OH)_2 - H_3PO_4 - H_2O$, ως $log[Ca^{+2}]$ συναρτήσει pH [17].

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, η διαλυτότητα της ένωσης έχει κύρια εξάρτηση από την συνολική συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου που υπάρχουν στο διάλυμα, αλλά και από τις συνθήκες του διαλύματος (όπως το pH). Τα σημεία τομής των καμπυλών διαλυτότητας εκφράζουν την ισορροπία μεταξύ των δύο στερεών [5].

Κατά την καταβύθιση του φωσφορικού ασβεστίου σε υψηλά υπέρκορα διαλύματα, αρχικά σχηματίζεται μία ασταθής πρόδρομη φάση, το άμορφο φωσφορικό ασβέστιο (ACP), η σύνθεση του οποίου εξαρτάται από τις συνθήκες καθίζησης και συνήθως σχηματίζεται σε υπέρκορα διαλύματα με $pH > 7$. Σε ελαφρώς όξινα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου σχηματίζεται το μονοκλινικό διένυδρο φωσφορικό ασβέστιο (DCPD) και το φωσφορικό οκτασβέστιο (OCP) σχηματίζεται από την υδρόλυση του DCPD σε διαλύματα με PH 5-6 , μπορεί επίσης να καταβυθιστεί ετερογενώς στο TCP. Ο υδροξιαπατίτης (HAP) είναι η θερμοδυναμικά πιο σταθερή φάση και μπορεί να σχηματισθεί είτε απευθείας, είτε από την υδρόλυση ενδιάμεσων ασταθών μορφών[17] . Σε υπέρκορα διαλύματα με υψηλό pH, αρχικά σχηματίζονται οι πρόδρομες φάσεις του φωσφορικού ασβεστίου, ενώ σε συνθήκες χαμηλού υπερκορεσμού με χαμηλό pH, ο υδροξιαπατίτης εμφανίζεται από την αρχή καθώς η υδρόλυση των πρόδρομων μορφών γίνεται εξαιρετικά γρήγορα[15].

1.5 Το γραφενιο

Το γραφένιο είναι μία λεπτή μεμβράνη πάχους ενός ατόμου από εξαγωνικά διατεταγμένα συνδεδεμένα άτομα άνθρακα. Το πλέγμα κηρήθρας του γραφενίου αποτελείται από δύο ισοδύναμα υποδικτυώματα ατόμων άνθρακα, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με σ δεσμούς, , (Εικόνα 1.7). Κάθε άτομο άνθρακα στο πλέγμα έχει ένα τροχιακό π που συμβάλλει σε ένα μη εντοπισμένο δίκτυο ηλεκτρονίων. [18]



*ΕΙΚΟΝΑ 1.7 Κρυσταλλική δομή γραφενίου **[18]**.*

Το γραφένιο αποτελεί δομικό στοιχείο του γραφίτη. Έχει βρεθεί στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος, λόγω των συναρπαστικών και απαράμιλλων φυσικών του ιδιοτήτων για αυτό και είναι πολλά υποσχόμενο υλικό για την κατασκευή διαφόρων μικροηλεκτρικών συσκευών, όπως μπαταρίες, υπερπυκνωτές και σύνθετα υλικά. Πιο συγκεκριμένα, το γραφένιο είναι χημικά σταθερό λόγω του αρωματικού χαρακτήρα του δεσμού μεταξύ των ανθρακοατόμων. Έχει μεγάλη θεωρητική ειδική επιφάνεια $(2630\ \mathrm{m^2 g^{-1}})$, υψηλή εσωτερική κινητικότητα (200000 $\mathrm{cm^2 v^{-1} s^{-1}}$), υψηλό μέτρο Young (~ 1,0 TPa) και αντοχή στη θραύση (200 φορές μεγαλύτερη του χάλυβα), θερμική αγωγιμότητα (~ 5000 $\mathrm{Wm^{-1} K^{-1}}$), οπτική μετάδοση και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα [19]. Εστιάζοντας στις οπτικές του ιδιότητητες είναι σχεδόν διαφανές απορροφώντας ~2.3%του προσπίπτοντος φωτός για ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος από το υπέρυθρο έως το ορατό. Αυτό οφείλεται στην εξαιρετικά χαμηλή ενέργεια της ηλεκτρονικής δομής μίας μονοστιβάδας γραφενίου. Η απορρόφησή του αυξάνεται γραμμικά με την ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων

γραφενίου, τα οποία στοιβάζονται προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο μοτίβο. Επίσης, η διαφάνειά του είναι σταθερή της τάξεως του 97.7% και πειραματικά παρατηρήθηκε ότι στο ορατό εύρος μειώνεται γραμμικά με τον αριθμό των στρωμάτων για γραφένιο n-στιβάδων [18]. Έχει εξαιρετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες και δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ταυτόχρονα, το γραφένιο παρουσιάζει ισχυρή ικανότητα προσρόφησης και μοναδικές ηλεκτροχημικές αποκρίσεις στα μόρια, λόγω της επίπεδης γεωμετρικής δέσμης και του ειδικού χαρακτήρα των ηλεκτρονίων του [20].

Το γραφένιο ανακαλύφθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 2000, όταν οι Geim και Novolosev απομόνωσαν και το χαρακτήρισαν παρθένο (χωρίς ετεροατομική μόλυνση) για πρώτη φορά χρησιμοποιώντας την πλέον ευρέως αποδεκτή ορολογία «μέθοδος Scotch Tape». Η μέθοδος αυτή είναι εξαιρετικά απλή για την απομόνωση του γραφενίου περιλαμβάνει τη χρήση ενός κομματιού κολλητικής ταινίας για την αφαίρεση νιφάδων γραφίτη από μια πλάκα πυρολυτικού γραφίτη υψηλής τάξης (High Order Pyrolytic Graphite, HOPG), οι οποίες στη συνέχεια εναποτίθενται σε μια αντικειμενοφόρο πλάκα πυριτίου [21]. Από το 2013 υπάρχει μια σειρά μεθόδων παραγωγής γραφενίου καθεμία από τις οποίες έχει αντίστοιχα οφέλη και ταυτόχρονα παράγει διαφορετικούς τύπους γραφενίου (μονοστρωματικό, πολλαπλών στρώσεων κ.λπ.) που έχουν διαφορετικές εφαρμογές ανάλογα με τις ιδιότητες που παρουσιάζει κάθε τύπος γραφενίου [22].

1.5.1 Γενικές εφαρμογές

Το γραφένιο έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων του και των δυνατοτήτων τροποποίησής τους [23].

Το γραφένιο χρησιμοποιείται ως διαφανής αγωγός σε πολλές φωτονικές συσκευές όπως επίπεδες οθόνες, ηλιακά κύτταρα και συσκευές εκπομπής φωτός. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το μονοστρωματικό φιλμ γραφενίου που μπορεί να ενσωματωθεί σε οθόνες αφής με οπτική μετάδοση άνω του 95 %, παρουσιάζοντας αντοχή σε υψηλή καταπόνηση. Βρίσκει εφαρμογή σε σχεδιασμούς ηλιακών κυττάρων ως αντιαανακλαστικό επίστρωμα, για την παρεμπόδιση του εισερχόμενου φωτός να επιστρέψει πίσω στην ατμόσφαιρα. Η χρήση μονοστρώματος γραφενίου ως αντιανακλαστική επίστρωση προσφέρει συγκρίσιμη τιμή ανάκλασης με εκείνη των συμβατικών αντιανακλαστικών επιστρώσεων που χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκά όπως τον νιτρίδιο πυριτίου και αποτελεί ιδανικό επιφανειακό στρώμα για επίπεδη, ανάγλυφη ή κυματοειδή επιφάνεια. Πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε περοβσκίτης ως στρώμα απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλιακή κυψέλη που βασίζεται στο συνδυασμό ηλεκτρικού φορτίου από οξείδιο του τιτανίου και γραφένιο, με υψηλή αποδοτικότητα [21], [24].

Μία από τις πολλά υποσχόμενες εφαρμογές του γραφενίου είναι σε αισθητήρες ηλεκτροχημικής ανίχνευσης. Δεδομένου του ότι, κάθε άτομο σε ένα φύλλο γραφενίου είναι ένα άτομο επιφάνειας, η μοριακή αλληλεπίδραση και επομένως η μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του γραφενίου μπορεί να είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στα προσροφημένα μόρια. Το γραφένιο είναι ένα αυστηρά δισδιάστατο υλικό και ως τέτοιο, επιτρέπει στις συσκευές , οι οποίες βασίζονται στο υλικό αυτό, να έχουν την ίδια απόδοση και σε μεγάλη κλίμακα [20]. Έτσι λοιπόν, έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες για τη δημιουργία διαφανών εύκαπτων ηλεκτροδίων με βάση το γραφένιο για την ανάπτυξη νέων συστημάτων ηλεκτροκατάλυσης και ηλεκτροχημικής ανίχνευσης [21]. Αποτελεί μία φθηνή, επεκτάσιμη και ευέλικτη εναλλακτική λύση για την αντικατάσταση του συμβατικού ITO. Τα διαφανή ηλεκτρόδια γραφενίου αποτελούνται συνήθως πολύ λεπτές μεμβράνες γραφενίου με τυπικό πάχος αρκετών νανομέτρων [25].

Επίσης, το γραφένιο και τα παράγωγά του έχουν θεωρηθεί ως αποτελεσματικές μήτρες για το LDI-MS (Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry), επειδή απορροφούν αποτελεσματικά και μεταφέρουν την ενέργεια του λέιζερ υπεριώδους ακτινοβολίας στους αναλύτες, αντικαθιστώντας

τις συμβατικές οργανικές μήτρες. Μάλιστα η απόδοση του γραφενίου ως μήτρα LDI-MS ήταν υψηλότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη του οξειδιου του γραφενίου (GO) και του ανηγμένου γραφενίου (rGO), λόγω της υψηλής διάχυσης της θερμότητας και των ιδιοτήτων μεταφοράς ηλεκτρονίων, που έχουν αρωματικές δομές, συμπεριλαμβανομένων μικρών μορίων, ρύπων, ssDNA και πρωτεϊνών [21].

Το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αισθητήρες αερίων λόγω της δισδιάστατης δομής του με εξαιρετικά υψηλή επιφάνεια. Γενικά, η ανίχνευση αερίων από το γραφένιο περιλαμβάνει την προσρόφηση και εκρόφηση αερίων μορίων (τα οποία δρουν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων) στην επιφάνεια του γραφενίου, οδηγώντας σε αλλαγές στην αγωγιμότητα του. Η υψηλή ευαισθησία του γραφενίου προς διαφορετικά αέρια μόρια έχει οδηγήσει στην εφαρμογή του ως αισθητήρας αερίων υδρογόνου, $H_2O, CO, NH_3, NO_2, CI_2,$ αιθανόλη, I_2 και O_2 [20].

Μία ακόμη εφαρμογή του γραφενίου βρίσκει έδαφος στους ηλεκτρονικούς βιοαισθητήρες ή τρανζίστορ επίδρασης πεδίου FET, οι οποίοι εφαρμόζονται σε ένα μεγάλο φάσμα ανιχνεύσεων [22].

Τέλος, λόγω των ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της χημικής του αντοχής, το γραφένιο βρίσκει έδαφος σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας όπως υπερπυκνωτές και μπαταρίες ιόντων λιθίου. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιείται ως άνοδος και ως υποστηρικτικό υλικό στην κάθοδο εύκαμπτων μπαταριών ιόντων λιθίου προσφέροντας υψηλότερες χωρητικότητες αποθήκευσης και μεγαλύτερη διάρκεια. Επίσης έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σαν ηλεκτρόδιο σε ηλεκτροχημικούς πυκνωτές [22].

1.5.2 Χρήση στη βιοϊατρική

Η βιοϊατρική είναι ένας τομέας όπου το γραφένιο παίζει σημαντικό ρόλο. Η βιοανίχνευση και η βιοαπεικόνιση με οπτοηλεκτρονικές διατάξεις παρουσιάζει μεγάλη πρόοδο με την παραγωγή καινοτόμων διατάξεων γραφενίου. Μικρού μεγέθους φωτοανιχνευτές έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βιοανίχνευση, ενώ χάρη στις ιδιότητες του γραφενίου αναμένεται να πραγματοποιηθούν συσκευές, οι οποίες θα έχουν τη δυνατότητα να ανιχνεύουν σε ένα μεγάλο εύρος βιολογικών μορίων. Επίσης, τα mode-locked lasers με υμένα γραφενίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη χειρουργική, στην κατασκευή ιατρικών εργαλείων και στην οφθαλμολογία [26].

Η ευρεία χρήση οπιούχων ουσιών (όπως μορφίνη, νοσκαπίνη, ηρωίνη) οδήγησε σε αυξημένη προσπάθεια για την ανάπτυξη και τη βελτίωση μεθόδων για τον προσδιορισμό τους σε βιολογικά δείγματα, κάτι που εξακολουθεί να αποτελεί αρκετά δύσκολο έργο. Το τροποποιημένο GCE με νανοφύλλα γραφενίου (GNSs) χρησιμοποιήθηκε για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό της μορφίνης, της νοσκαπίνης και της ηρωίνης, το οποίο εμφανίζει εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δράση σε μειωμένες υπερδυναμικές σε μεγάλο εύρος pH. Τα πλεονεκτήματα του προτεινόμενου αισθητήρα είναι ο γρήγορος χρόνος απόκρισης, η υψηλή ευαισθησία και σταθερότητα, το χαμηλό κόστος και όριο ανίχνευσης και η ευκολία της μεθόδου προετοιμασίας χωρίς τη χρήση συγκεκριμένου διαμεσολαβητή μεταφοράς ηλεκτρονίων ή συγκεκριμένου αντιδραστηρίου [20].

Έχουν αναπτυχθεί ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες με βάση το γραφένιο, για την ανίχνευση DNA με όριο ανίχνευσης 9.4Mz. Οι αισθητήρες αυτοί προσφέρουν υψηλή ευαισθησία, καλή επιλεκτικότητα και χαμηλό κόστος για την ανίχνευση επιλεγμένων αλληλουχιών DNA ή μεταλλαγμένων γονιδίων που σχετίζονται με ανθρώπινη ασθένεια και επιπλέον επιτρέπουν τη σμίκρυνση της συσκευής για δείγματα με πολύ μικρό όγκο. Έχουν επίσης, αναπτυχθεί παρόμοιοι βιοαισθητήρες με βάση τον συνδυασμό του γραφενίου με νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs), με σκοπό την ανίχνευση υψηλής ευαισθησίας του miRNA, με όριο ανίχνευσης 0.2 fM [20].

Υπάρχει επίσης ποικιλία ανοσοηλεκτροχημικών βιοαισθητήρων γραφενίου για την ευαίσθητη ανίχνευση πρωτεϊνών που σχετίζονται με τον καρκίνο. Ένας βιοαισθητήρας αυτού του τύπου, ο οποιος βασίζεται στην τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου (GO) με ηλεκτρόδιο χρυσού (Au), μπορεί να ανιχνεύσει αποτελεσματικά τον αγγειακό ενδοθηλιακό αυξητικό παράγοντα (VEGF)

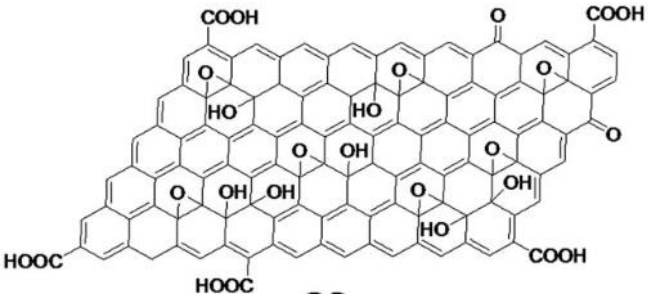
στο ανθρώπινο πλάσμα, με όριο ανίχνευσης 31.25 pg/mL.

Το γραφένιο δείχνει πολλά υποσχόμενο στην αντιμετώπιση προβλημάτων των ήδη υπάρχοντων βιοαισθητήρων κυττάρων βιοκαυσίμου και βιοηλεκτρονικών συσκευών για ανίχνευση υποστρωμάτων όπως το γαλακτικό, το αλκοόλ ή η γλυκόζη [20].

Στο γραφένιο και τα παράγωγά του, έχουν ενσωματωθεί με φάρμακα, νουκλεϊνικά οξέα, αντισώματα και άλλα μόρια και διερευνάται η χρήση τους ως νανοσύνθετων φορέων ή υλικών για ικριώματα στη μηχανική ιστών και την αναγεννητική ιατρική για μεταμόσχευση κυττάρων και οργάνων. Ειδικότερα, στη μηχανική ιστών, στην οποία συμπεριλαμβάνεται μηχανική οστών, νεύρων, καρδιάς και μυϊκού ιστού, εξετάζεται η χρήση δισδιάστατων και τρισδιάστατων υποστρωμάτων ή ικριωμάτων με βάση το γραφένιο με στόχο την παραγωγή βιοδραστικών ιστών για την αντικατάσταση ή την επιδιόρθωση του φυσικού ιστού προωθώντας την οστεογονική, νευρωνική, τη μυογονική διαφοροποίηση και την ανάπτυξη των κυττάρων του μυοκαρδίου. Επιπρόσθετα, πολυμερικά βιοϋλικά, υφίστανται επεξεργασία με γραφένιο και GO για την παρασκευή ικριωμάτων ανάπτυξης οστών [27] ενώ έχουν αναπτυχθεί προστατευτικές επικαλύψεις φακών επαφής με εναπόθεση υμενίων γραφενίου [26].

1.5.3 Οξείδιο του γραφενίου (GO)

Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα μονοατομικό πολυεπίπεδο υλικό, το οποίο προκύπτει από την ισχυρή οξείδωση του γραφίτη [28]. Έχει υδρόφιλο χαρακτήρα λόγω της περίσσειας οξυγόνων στη δομή του και διαθέτει υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο, επιτρέποντας την τροποποίηση της επιφάνειας του. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη χημική του δομή το καθιστά ελκυστικό για βιοϊατρικές εφαρμογές (όπως η μηχανική ιστών, η χορήγηση φαρμάκων, η επούλωση τραυμάτων καθώς και οι ιατρικές συσκευές) [27]. Είναι μονοστρωματικό υλικό από άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο, αποτελώντας την οξειδωμένη εκδοχή του γραφενίου, διαθέτοντας διάφορες ομάδες καρβονυλίου, καρβοξυλίου, υδροξυλίου και εποξειδίου. Το GO είναι δυνατό να σχηματίσει σχετικά εύκολα διασπορές σε νερό και σταθερά υδατικά κολλοειδή, τα οποία επιτρέπουν το σχηματισμό μακροσκοπικών δομών με χαμηλό κόστος και δυνατότητα επεξεργασίας [25], [29].



ΕΙΚΟΝΑ 1.8 Κρυσταλλική δομή οξειδίου του γραφενίου (GO) [25].

Η ευελιξία του GO επιτρέπει την κυτταρική ανάπτυξη, ενώ εμφανίζει αντιβακτηριακά και αντιμικροβιακά χαρακτηριστικά. Έχει παρατηρηθεί όμως, ότι υψηλές συγκεντρώσεις GO, είναι δυνατό να προκαλέσουν απώλεια βιοσυμβατότητας [30], [31]. Ωστόσο, επιλέγεται να συνδυασθεί με πολυμερικά υλικά τα οποία είναι απόλυτα βιοσυμβατά και μη τοξικά. Τα τελευταία χρόνια διεξάγεται σημαντική σε έκταση και εις βάθος έρευνα για υλικά των φακών επαφής και των ενδοφακών (Intra Ocular Lenses, IOL), στη διαθλαστική χειρουργική [32].

1.6 ΣΤΟΧΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνάται η δυνατότητα τροποποίησης της επιφάνειας υδρόφιλων ενδοφακών από πολύ-υδροξυλαιθυλικό μεθυλεστέρα (PHEMA) αρχικά με οξείδιο του γραφενίου (GO) με εναπόθεση από αιωρήματα GO σε νερό και έπειτα με ανηγμένο γραφένιο (rGO), κατόπιν αναγωγής του οξειδίου. Επίσης, διερευνήθηκε το κατά πόσο η επιφάνεια των ενδοφακών μετά την τροποποίησή της με GO καθώς και με ανηγμένο γραφένιο (rGO), υφίσταται ασβεστοποίηση σε υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου.

Ως σύστημα αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν κρυσταλλικά φύτρα υδροξυαπατίτη (HAP) και σταθερά υπέρκορα διαλύματα. Ο HAP, έχει απόλυτη κρυσταλλική συμβατότητα με τα φύτρα του, ο οποίος μπορεί να κρυσταλλωθεί από υπέρκορα διαλύματα, ενώ οι ενδοφακοί PHEMA έχουν σαφώς μικρότερη συνάφεια. Ωστόσο, θεωρήθηκε ότι ο μηχανισμός είναι ενδεχομένως ο ίδιος. Εκτός από την κρυσταλλική ανάπτυξη του HAP σε υπέρκορα διαλύματά του μελετήθηκε και η κρυσταλλική ανάπτυξη φύτρων HAP επικαλυμμένων με GO, κατόπιν εξισορροπήσεώς τους σε αιώρημα GO σε νερό συγκέντρωσης $2 \cdot 10^{-4}$ και $5 \cdot 10^{-2}$% w/v.

Η μελέτη της ασβεστοποίησης, έγινε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και υπολογίσθηκε σε κάθε περίπτωση ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης. Η σύσταση των υπέρκορων διαλυμάτων, ήταν τέτοια ώστε να προσομοιώνεται στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό η σύσταση του υδατοειδούς υγρού με το οποίο βρίσκονται σε επαφή οι ενδοφακοί.

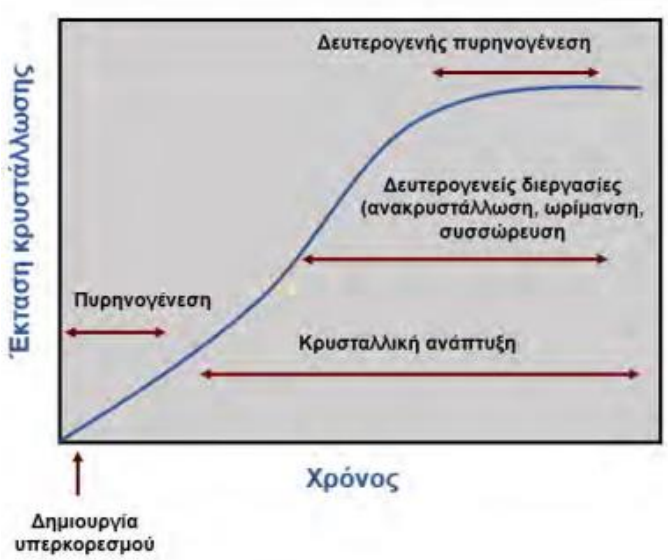
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Η κρυστάλλωση αποτελεί τη διαδικασία κατά την οποία δημιουργείται μια κρυσταλλική στερεή φάση μέσα από κάποιο ρευστό (μία αέρια ή υγρή συνεχή φάση) [15]. Η υγρή φάση, ενδέχεται να είναι τήγμα ή διάλυμα [33].

Για την επίτευξη της κρυστάλλωσης πραγματοποιείται μία σειρά διεργασιών ώστε να σχηματιστεί μία νέα θερμοδυναμικά σταθερή φάση (π.χ. κρυσταλλικό στερεό από ατμό ή από διάλυμα). Για το σχηματισμό της νέας φάσης αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη είναι η ύπαρξη υπερκορεσμού, μιας θερμοδυναμικά ασταθούς καταστάσης [33], που αποτελείται από τρία βασικά στάδια, την επίτευξη υπερκορεσμού, τον σχηματισμό των πυρήνων κρυστάλλωσης (nucleation) και την αύξηση των κρυστάλλων (crystal growth) [15] . Πιο συγκεκριμένα, σε ορισμένα σημεία του διαλύματος τα μόρια της διαλελυμένης ουσίας διατάσσονται με κατάλληλο τρόπο χαρακτηριστικό της νέας φάσης. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται μία διεπιφάνεια μεταξύ της νέας φάσης και του υπέρκορου διαλύματος [34]. Η νέα φάση εμφανίζεται αρχικά με τη μορφή κρυσταλλικών εμβρύων ή αλλιώς πυρήνων μέσα στο υπέρκορο διάλυμα [12]. Οι πυρήνες αφού φτάσουν ένα κρίσιμο μέγεθος, αναπτύσσονται μέχρι την κατάσταση ισορροπίας του διαλύματος. Έπειτα είτε ξεπερνούν ένα ενεργειακό φράγμα και συνεχίζουν την ανάπτυξή τους αποτελώντας πλέον τη νέα φάση, είτε διαλύονται ξανά στο διάλυμα. Την κινητήρια δύναμη ώστε οι πλειάδες των δομικών μονάδων να εξαντλήσουν την ασταθή κατάσταση του υπερκορεσμού και να μεταβούν στην σταθερή κατάσταση του κορεσμού για το σχηματισμό της νέας φάσης αποτελεί η ελεύθερη ενέργεια Gibbs [33].

Όπως προαναφέρθηκε η αλληλουχία διεργασιών που περιλαμβάνει η κρυστάλλωση για το σχηματισμό της νέας φάσης είναι, η επίτευξη του υπερκορεσμού, η πυρηνογένεση, η κρυσταλλική ανάπτυξη και κάποιες δευτερογενείς διεργασίες (η συσσωμάτωση, η ωρίμανση, η επαναδιάλυση και η ανακρυστάλλωση). Η διεργασία της πυρηνογένεσης προηγείται χρονικά της κρυσταλλικής ανάπτυξης, όμως είναι δυνατό σε διαφορετική περιοχή του διαλύματος να συμβαίνουν ταυτόχρονα, καθιστώντας έτσι εξαιρετικά δύσκολη την μελέτη των επιμέρους μηχανισμών [1]. Στο ποιοτικό γράφημα του διαγράμματος 2.1 αποτυπώνονται τα στάδια κατά την κρυστάλλωση ενός στερεού σε ένα υπέρκορο διάλυμα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.1 Διεργασίες κρυστάλλωσης [33].

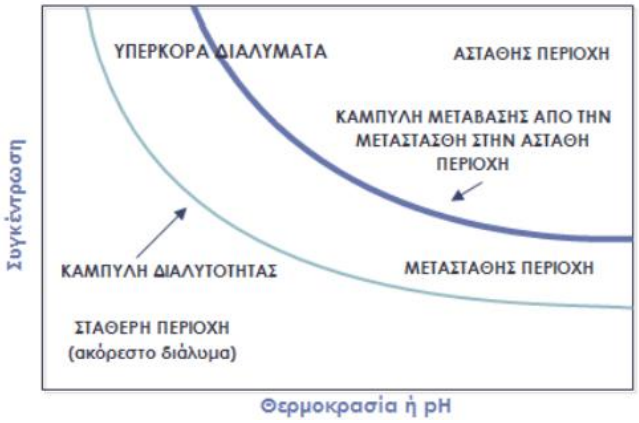
Αξίζει να σημειωθεί ότι η κρυστάλλωση είναι σημαντική διεργασία για τη φύση, τους ζωντανούς οργανισμούς και η χρήση της απαντάται σε πληθώρα εφαρμογών στη χημική βιομηχανία. Πιο συγκεκριμένα συμβάλλει στο σχηματισμό ορυκτών και πετρωμάτων όπως ο ασβεστόλιθος, το μάρμαρο, και οι σταλακτίτες αλλά και στο σχηματισμό οστράκων, κοχυλιών και κοραλλιογενών αποθέσεων γίνεται με διεργασίες κρυστάλλωσης [1]. Επίσης, παίζει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία σκληρών ιστών, όπως τα οστά και τα δόντια αλλά και στον παθολογικό σχηματισμό πέτρας στα νεφρά ή στη χολή και αλάτων ασβεστίου σε αρτηρίες και βαλβίδες καρδιάς [12]. Στη βιομηχανία βρίσκει εφαρμογή είτε ως μέθοδος παραγωγής κρυσταλλικών στερεών είτε ως μέθοδος καθαρισμού, διαχωρισμού και ανάκτησης υλικών από διαλύματα. Παραδείγματα χρήσης της συγκεκριμένης μεθόδου αποτελούν οι μονάδες παραγωγής χημικών προϊόντων, μεταλλουργίας, κεραμικών, χρωμάτων, πολυμερών, οι βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων και φαρμάκων, οι βιομηχανίες πετρελαίου και παρασκευής καταλυτών και ημιαγωγών[1]. Σημαντικό πλεονέκτημα της κρυστάλλωσης είναι το χαμηλό κόστος στην παραγωγή καθαρών στερεών από μη καθαρά διαλύματα, καθώς και το ότι παρέχει τη δυνατότητα τα τελικά προϊόντα να αποκτήσουν επιθυμητές ιδιότητες (σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων) για τη διευκόλυνση μελλοντικής χρήση τους[33].

2.1.1 Διαλυτότητα

Ως διαλυτότητα χαρακτηρίζεται η ικανότητα μιας χημικής ουσίας να διαλυθεί σε έναν υγρό διαλύτη και προσδιορίζεται από την μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε καθορισμένη ποσότητα διαλύτη υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης [5]. Ένα διάλυμα που περιέχει τη μέγιστη αυτή ποσότητα στερεής ουσία τότε καλείται κορεσμένο και η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα της διαλελυμένης ουσίας για τον σχηματισμό κορεσμένου διαλύματος σε δεδομένες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας , ονομάζεται διαλυτότητα της ουσίας. Σχετικά με τα δυσδιάλυτα άλατα, οι διαλυτότητες τους εξαρτώνται σε μεγαλύτερο βαθμό από τον παράγοντα της θερμοκρασίας και εκφράζονται ως γινόμενα διαλυτότητας [1].

2.1.2 Διαγράμματα Διαλυτότητας

Για ένα δυσδιάλυτο άλας, όπως το ανθρακικό ασβέστιο $(CaCO_3)$, το διάγραμμα διαλυτότητας παριστά γραφικά τη συγκέντρωση του άλατος συναρτήσει της θερμοκρασίας με σταθερό PH του διαλύματος είτε συναρτήσει του pH για σταθερή θερμοκρασία. Στα διαγράμματα διαλυτότητας διακρίνονται τρεις περιοχές: (i) σταθερή περιοχή, (ii) μετασταθή σταθερή περιοχή και (iii) μετασταθή ασταθή περιοχή. Η φυσική σημασία των περιοχών αυτών καθορίζεται από τις καμπύλες διαλυτότητας και "υπερδιαλυτότητας". Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος, Διάγραμμα 2.2.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.2 Διάγραμμα διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος [34]

A. ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ : Η σταθερή περιοχή (κάτω από την καμπύλη διαλυτότητας) αναφέρεται σε ακόρεστα υδατικά διαλύματα , μονοφασικά στα οποία λαμβάνει χώρα μόνο η υδατική φάση (για διαλύτη το νερό). Στην περίπτωση προσθήκης του αντίστοιχου στερεού πραγματοποιείται η διεργασία της διάλυσής της ουσίας. Η καμπύλη διαλυτότητας περιγράφει την ισορροπία μεταξύ υγρής και στερεής φάσης και αντιστοιχεί στο γεωμετρικό τόπο των σημείων που ικανοποιούν τη συνθήκη του γινομένου διαλυτότητας.

B. ΜΕΤΑΣΤΑΘΗΣ-ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ : Η περιοχή αυτή (πάνω από την καμπύλη διαλυτότητας) αναφέρεται σε υπέρκορα διαλύματα και πρακτικά σταθερά πρακτικώς έπ' άπειρον. Σε διαλύματα της μετασταθούς-σταθερής περιοχής πραγματοποιείται η κρυστάλλωση όταν εισάγονται πυρήνες κρυστάλλωσης. Το άνω όριο της περιοχής αυτής ορίζεται από την καμπύλη υπερδιαλυτότητας, η οποία προσδιορίζεται μόνο πειραματικά και καθορίζεται από την κινητική του σχηματισμού της στερεάς φάσης. Είναι μια σχετικά ασαφής περιοχή μετάβασης από την «σταθερά μετασταθή» στην ασταθή (labile) περιοχή, η οποία μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες, όπως η παρουσία ξένων σωματιδίων ή ακαθαρσιών στο διάλυμα, η ύπαρξη ανωμαλιών στα τοιχώματα του δοχείου ή ο βαθμός αναδεύσεως ή άλλης διαταραχής του διαλύματος.

C. ΜΕΤΑΣΤΑΘΗΣ-ΑΣΤΑΘΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗ : Καλείται η περιοχή μετά την μετασταθή-σταθερή περιοχή (βρίσκεται πάνω από την καμπύλη υπερδιαλυτότητας), χαρακτηρίζεται από αρκετά υπέρκορα διαλύματα, στα οποία πραγματοποιείται αυθόρμητη καταβύθιση του δυσδιάλυτου άλατος. Η καταβύθιση εκκινεί μετά την πάροδο μετρήσιμου χρονικού διαστήματος, που ονομάζεται χρόνος επαγωγής (induction time) και είναι αντιστρόφως ανάλογος του υπερκορεσμού του διαλύματος. Σε αρκετά υψηλές τιμές υπερκορεσμού δεν υφίσταται χρόνος επαγωγής (αυθόρμητη καταβύθιση) [1].

2.1.3 Γινόμενο Διαλυτότητας

Από το γινόμενο διαλυτότητας είναι δυνατό να περιγραφεί η θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ της κρυσταλλικής φάσης και υδατικού της διαλύματος. Ένα δυσδιάλυτο άλας της μορφής A_mB_n, αποτελούμενο από ιόντα A^{n+} και B^{-m}, διΐσταται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$A_mB_{n\,(s)} \leftrightarrow mA^{n+} + nB^{-m}$$

Το χημικό δυναμικό των ιόντων στο διάλυμα εκφράζεται από τις σχέσεις:

$$\mu_{A^{n+}} = \mu^0{}_{A^{n+}} + kTlna_{A^{n+}} \quad (2.1)$$

$$\mu_{B^{m-}} = \mu^0{}_{B^{m-}} + kTlna_{B^{m-}} \quad (2.2)$$

Όπου με $\mu^0{}_{A^{n+}}$ και $\mu^0{}_{B^{m-}}$ συμβολίζονται τα πρότυπα χημικά δυναμικά των ιόντων A^{n+} , B^{m-} αντίστοιχα. Επίσης, όπου $a_{A^{n+}}$ και $a_{B^{m-}}$ είναι οι ενεργότητες των πλεγματικών ιόντων A^{n+} , B^{m-} αντίστοιχα στην κατάσταση ισορροπίας [1].

Στην περίπτωση στερεής φάσης η εξίσωση χημικού δυναμικού αναπτύσσεται ως εξής:

$$\mu_{A_mB_n} = \mu^0{}_{A_mB_n} + kTlna_{A_mB_n} \quad (2.3)$$

Όπου $a_{A_mB_n}$ είναι η μέση ιοντική ενεργότητα του διαλυμένου άλατος η οποία εκφράζεται από την εξίσωση:

$$a_{A_mB_n} = \left(a_{A_m}^{m-} - a_{B_n}^{n+}\right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (2.4)$$

Σε υπέρκορα διαλύματα μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας (μέχρι να επέλθει κορεσμός ως προς το άλας) η μεταβολή του χημικού δυναμικού περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\Delta\mu = \left(\mu_{A_mB_n}\right)_s - \left(\mu_{A_mB_n}\right)_\infty \quad (2.5)$$

Ο δείκτης s δηλώνει το χημικό δυναμικό του διαλυμένου στερεού στο υπέρκορο διάλυμα και ο δείκτης ∞ δηλώνει το χημικό δυναμικό του διαλυμένου στερεού στην ισορροπία.

Συνδιάζοντας τις εξισώσεις (2.3) και (2.5) προκύπτει ότι:

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0{}_{A_mB_n} - \frac{kT}{(m)+(n)} \cdot ln\left[\frac{\left(a_{A_mB_n}\right)_s}{\left(a_{A_mB_n}\right)_\infty}\right] = \Delta\mu^0{}_{A_mB_n} - \frac{kT}{v} \cdot ln\frac{IP}{K_s{}^0} \quad (2.6)$$

Όπου:

- v είναι ο αριθμός των ιόντων και ισούται με $v = |m^-| + |n^+|$
- $IP = (a_{A^{n+}})^m \cdot (a_{B^{m-}})^n$
- $K_s{}^0$η τιμή IP σε άπειρη αραίωση (θερμοδυναμικό γινόμενο διαλυτότητας), η οποία παρουσιάζει άμεση εξάρτηση από τη θερμοκρασία, την πίεση και την φύση του διαλύματος

Στα δυσδιάλυτα άλατα για να υπολογιστούν οι ενεργότητες των πλεγματικών ιόντων λαμβάνονται υπόψη όλα τα χημικά είδη (ιόντα ή μόρια) του διαλύματος εκτός από τα πλεγματικά ιόντα. Οι ενεργότητες των ιόντων του διαλύματος επηρεάζονται καθώς τα ιόντα ή μόρια του δημιουργούν σύμπλοκα με τα πλεγματικά ιόντα, ή επειδή συμμετέχουν σε αντιδράσεις με τα πλεγματικά ιόντα, με αποτέλεσμα αναλόγως της παρουσίας διαφόρων χημικών ειδών, η ιοντική ισχύς και η ενεργότητα των ελευθέρων ιόντων στο διάλυμα να μεταβάλλεται. Ο υπολογισμός των ενεργοτήτων και του γινομένου διαλυτότητας γίνεται αρκετά πολύπλοκος στην περίπτωση κατά την

οποία τα ιόντα ή τα μόρια ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα ή καταβυθίζεται και νέα φάση μαζί με το δυσδιάλυτο άλας. Αυτό συμβαίνει καθώς πλέον η ενεργότητα του στερεού παύει να ισούται με τη μονάδα [35].

2.1.4 Ενεργότητα και συντελεστές ενεργότητας

Σε ένα διάλυμα τα διάφορα χημικά είδη αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά τόσο μεταξύ τους όσο και με τα μόρια τουδιαλύτη. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές ευθύνονται για την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά των ιοντικών διαλυμάτων και για τη σχετική ικανότητα των ιόντων να λαμβάνουν μέρος στις χημικές αντιδράσεις. Η αναλυτική συγκέντρωση, C_i, μιας διαλελυμένης ουσίας, προσδιορίζεται με χημική ανάλυση. Η δραστική ωστόσο συγκέντρωση ενός χημιού είδους, a_i, είναι η ενεργότητα, δηλαδή η συγκέντρωση του είδους, εφόσον ληφθούν επίσης οι αλληλεπιδράσεις με όλα τα λοιπά χημικά είδη στο διάλυμα, λόγω των οποίων το διάλυμα δεν συμπεριφέρεται ως ιδανικό. Η σχέση που συνδέει την ενεργότητα με την αναλυτική συγκέντρωση για κάθε χημικό είδος i του διαλύματος είναι:

$$a_i = \gamma_i C_i \tag{2.7}$$

Ο συντελεστής ενεργότητας αποτελεί μέτρο της απόκλισης του διαλύματος από την ιδανική συμπεριφορά λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Σχετικά με την τιμή που μπορεί να πάρει ο συντελεστής ενεργότητας διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

i. Σε πολύ αραιά διαλύματα (C→ $\mathbf{0}$) οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων θεωρούνται αμελητέες. Σε αυτή την περίπτωση ο συντελεστής ενεργότητας θεωρείται περίπου ίσος με τη μονάδα (γ=1) για κάθε χημικό είδος και τα διαλύματα συμπεριφέρονται ως ιδανικά (α=C).
ii. Σε όχι πολύ πυκνά διαλύματα όπου ο συντελεστής ενεργότητας είναι μικρότερος της μονάδας (γ<1) υπάρχει αρνητική απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά.
iii. Σε αρκετά πυκνά διαλύματα ο συντελεστής ενεργότητας είναι μεγαλύτερος από την μονάδα (γ>1) η διαθέσιμη ποσότητα διαλύτη μειώνεται λόγω επιδιαλύτωσης των ιόντων (a_i<C) και τα διαλύματα παρουσιάζουν θετική απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά [36].

Πρακτικά ο συντελεστής ενεργότητας για ένα μόνο χημικό είδος σε ένα διάλυμα δεν μπορεί να υπολογιστεί, καθώς στα διαλύματα ηλεκτρολυτών δεν μπορούν να διαχωρισθούν οι επιδράσεις που οφείλονται στα ζεύγη κατιόντων και ανιόντων, αφού τα διαλύματα είναι ηλεκτρικώς ουδέτερα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ο μέσος ιοντικός συντελεστής ενεργότητας $(\gamma_{\pm})$, ο οποίος μπορεί να υπολογιστεί και θεωρητικά και να μετρηθεί πειραματικά[1]. Για έναν ηλεκτρολύτη A_mB_n δίνεται από την εξίσωση:

$$(\gamma_{\pm})^{m+n} = (\gamma_{\mathrm{A}})^m \cdot (\gamma_{\mathrm{B}})^n \tag{2.8}$$

Ο μέσος ιοντικός συντελεστής ενεργότητας παρουσιάζει εξάρτηση από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη A_mB_n και από την συγκέντρωση και το φορτίο όλων των ιόντων του διαλύματος. Για την περιγραφή αυτής της εξάρτησης εισήχθη η έννοια της ιοντικής ισχύος του διαλύματος:

$$I = \frac{1}{2}\sum C_i \cdot {z_i}^2 \tag{2.9}$$

Όπου:

- z_i το φορτίο των ιόντων
- C_i η συγκέντρωση του χημικού είδους i στο διάλυμα

Επίσης, ο μέσος ιοντικός συντελεστής ενεργότητας με βάση το φορτίο και το μέγεθος των ιόντων υπολογίζεται από τον οριακό νόμο Debye-Hückel [37]:

$$log\gamma_{\pm} = -A|z_A z_B|\sqrt{I} \tag{2.10}$$

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

Να σημειωθεί ότι ο οριακός νόμος Debye-Hückel ισχύει για πολύ αραιά διαλύματα ηλεκτρολυτών που η τιμή της ιοντικής ισχύος κυμαίνεται μέχρι $0.001M$. Σε υψηλότερες τιμές ιοντικής ισχύος $(0.001M \leq I < 0.05M)$, τα ιόντα πλέον δεν θεωρούνται σημειακά φορτία, στο μοντέλο Debye Hückel, αλλά έχουν ορισμένο μέγεθος, που αντιστοιχεί στο ιοντικό μέγεθος a. Ο οριακός νόμος Debye-Hückel διορθώνεται με την παραμετρο του μεγέθους, α και δίνεται από την εξίσωση:

$$log\gamma_{\pm} = \frac{-A|z_A z_B|\sqrt{I}}{1 + B\alpha\sqrt{I}} \tag{2.11}$$

Όπου Β η σταθερά που σχετίζεται με την ακτίνα κ^{-1} της ιοντικής ατμόσφαιρας της θεωρίας των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων Debye-Hückel, και περιλαμβάνει επίσης την διηλεκτρική σταθερά του διαλύματος, τη σταθερά Boltzmann, την απόλυτη θερμοκρασία, το φορτίο του ηλεκτρονίου και τον αριθμό Avogardo.

Για διαλύματα στα οποία η ιοντική ισχύς μεγαλύτερη από 0.05Μ λαμβάνοντας υπόψη όλες τις αλληλεπιδράσεις των ιόντων με τα μόρια του διαλύτη χρησιμοποιούνται ημιεμπειρικές σχέσεις όπως:

$$log\gamma_{\pm} = \frac{-A|z_A z_B|\sqrt{I}}{1 + B\alpha\sqrt{I}} + bI \tag{2.12}$$

Όπου b σταθερά που αντιστοιχεί στις αλληλεπιδράσεις των ιόντων και παίρνει τιμές που ικανοποιούν πειραματικά δεδομένα.

Επίσης, για ηλεκτρολύτες 1:1 με ιοντική ισχύ μέχρι 0.3Μ χρησιμοποιείται η εμπειρική σχέση (εξίσωση Davies) [38]:

$$log\gamma_{\pm} = \frac{-A\, z^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \tag{2.13}$$

2.1.5 Υπερκορεσμός-Επίτευξη υπερκορεσμού

Σε ένα διάλυμα ο υπερκορεσμός ως προς ένα άλας , ορίζεται ως το μέτρο της απομάκρυνσης του διαλύματος από την κατάσταση ισορροπίας σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θεροκρασίας. Ανάλογα με τη φύση της διαλελυμένης ουσίας, το μέτρο του υπερκορεσμού, μπορεί να αποδοθεί με διαφορετικούς τρόπους. Σε αραιά διαλύματα για μία μοριακή ένωση ο υπερκορεσμός εκφράζεται

ως η διαφορά η διαφορά μεταξύ της γραμμομοριακής συγκέντρωσης της ένωσης στο υπέρκορο διάλυμα, C και της συγκέντρωσης στην ισορροπία C_∞. Πιο συγκεκριμένα:

$$Υπερκορεσμός = \Delta C = C - C_\infty \tag{2.14}$$

Για την ίδια μοριακή ένωση ο σχετικός υπερκορεσμός, σ_x, ορίζεται ως:

$$\sigma_x = \frac{C - C_\infty}{C_\infty} = \frac{\Delta C}{C_\infty} \tag{2.15}$$

και ο βαθμός ή λόγος του υπερκορεσμού, S:

$$S = \frac{C}{C_\infty} = \sigma_x + 1 \tag{2.16}$$

Στα αραιά διαλύματα οι ενεργότητες για κάθε χημικό είδος (α_i) αντικαθίστανται από τις αντίστοιχες αναλυτικές συγκεντρώσεις (C). Στην πραγματικότητα όμως τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα είναι μη ιδανικά οπότε ο υπερκορεσμός θα πρέπει να εκφράζεται συναρτήσει των ενεργοτήτων. Αντικαθιστώντας τις ενεργότητες με τις αντίστοιχες πραγματικές συγκεντρώσεις και τους συντελεστές ενεργότητας στην εξίσωση (2.6) :

$$\Delta\mu = \frac{kT}{v}\cdot ln\left[\frac{C_s(\gamma_\pm)_s}{C_\infty(\gamma_\pm)_\infty}\right] = \frac{kT}{v}\cdot ln\left[\frac{\left(C_{A_m}^{n+}\cdot C_{B_n}^{m-}\right)_s}{\left(C_{A_m}^{n+}\cdot C_{B_n}^{m-}\right)_\infty}\right] + \frac{kT}{v}\cdot ln\left[\frac{(\gamma_\pm)_s}{(\gamma_\pm)_\infty}\right] \Leftrightarrow$$

$$\Delta\mu = \frac{kT}{v}\cdot ln\Omega + \frac{kT}{v}\cdot ln\left[\frac{(\gamma_\pm)_s}{(\gamma_\pm)_\infty}\right] \tag{2.18}$$

Όπου:

- $(\gamma_\pm)_s$ και $(\gamma_\pm)_\infty$ οι μέσοι ιοντικοί συντελεστές ενεργότητας της διαλυμένης ουσίας στο υπέρκορο διάλυμα και στην ισορροπία αντίστοιχα
- και Ω ο λόγος υπερκορεσμού

Σε διαλύματα ηλεκτρολυτών ο υπερκορεσμός Ω ορίζεται ως το ιοντικό γινόμενο των ενεργοτήτων των ιόντων του ηλεκτρολύτη προς το θερμοδυναμικό γινόμενο διαλυτότητας (εξίσωση 2.6). Στην κατάσταση ισορροπίας, πάνω από την καμπύλη διαλυτότητας, ο υπερκορεσμός ισούται με την μονάδα (Ω=1) και τότε το διάλυμα είναι κορεσμένο. Σε υπέρκορα διαλύματα λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας (Ω>1) καθιστώντας αφικτή την καταβύθιση του άλατος και σε ακόρεστα διαλύματα μικροτερες της μονάδας (Ω<1).

$$\sigma = \Omega^{\frac{1}{\nu}} - 1 \tag{2.19}$$

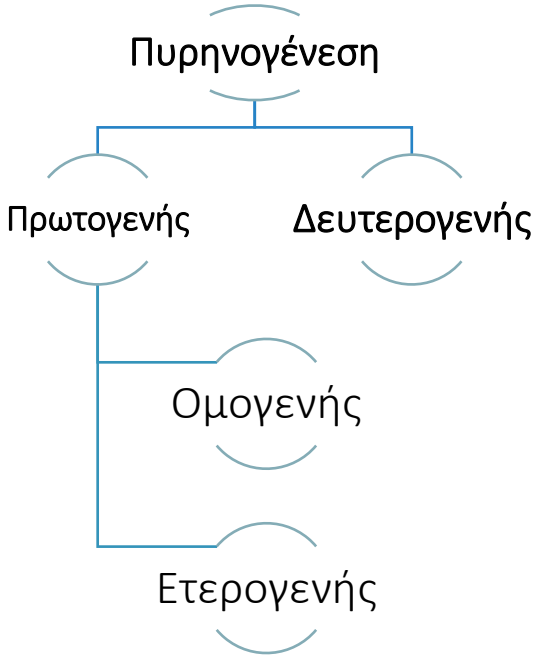
όπου ν τα ιόντα του άλατος που καταβυθίζεται.

Το πρώτο στάδιο της διεργασίας της κρυστάλλωσης αποτελεί η ύπαρξη υπερκορεσμού και μπορεί να επιτευχθεί με πολλούς τρόπους, όπως με μεταβολή στην θερμοκρασία, με εξάτμιση ή αλλαγή της σύστασης του διαλύτη, με χημική αντίδραση. Σε γενικό πλαίσιο με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται και αύξηση της διαλυτότητας των ενώσεων [39], όμως υπάρχουν ενώσεις για τις οποίες, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της διαλυτότητάς τους και σε

αυτή την περίπτωση αυξάνεται ο υπερκορεσμός του διαλύματος ως προς το αντίστοιχο άλας [40]. Σε διαλύματα, στα οποία ο διαλύτης είναι μη υδατικός με υψηλή τάση ατμών του κορεσμένου διαλύματος, η απομάκρυνση του διαλύτη με την τεχνική της εξάτμισης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης της διαλελυμένης ουσίας. Σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας το σύστημα αρχικά είναι κορεσμένο και έπειτα γίνεται υπέρκορο ως προς το αντίστοιχο άλας [1]. Στην τεχνική που περιλαμβάνει αλλαγή της σύστασης του διαλύτη (εξαλάτωση), η διαδικασία επιτυγχάνεται με προσθήκη ενός δεύτερου διαλύτη πλήρως αναμείξιμου με τον κύριο διαλύτη αλλά μη αναμείξιμου με το διαλυμένο συστατικό και εφαρμόζεται στην κρυστάλλωση οργανικών ουσιών. Επίσης, υδατικό υπέρκορο διάλυμα μπορεί να υπάρξει με έλεγχο της σύστασης του διαλύματος για τη σύνθεση ανόργανων δυσδιάλυτων αλάτων σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Στην περίπτωση αυτή γίνεται χρήση δύο ευδιάλυτων αλάτων, τα οποία αναμιγνύονται προς δημιουργία άλατος με χαμηλή διαλυτότητα. Όταν η σύσταση του διαλύματος ξεπεράσει το γινόμενο διαλυτότητας του άλατος, το διάλυμα πλέον καθίσταται υπέρκορο και μπορεί να επέλθει η πυρηνογένεση και στη συνέχεια η κρυσταλλική ανάπτυξη αυτού [41].

2.2 Πυρηνογενεση

Σε ένα ομογενές διάλυμα αφού επιτευχθεί ο υπερκορεσμός, για να δημιουργηθεί η νέα φάση, λαμβάνει χώρα το στάδιο της πυρηνογένεσης, που προϋποθέτει το σχηματισμό τρισδιάστατων πυρήνων κρυστάλλωσης και συνοδεύεται από μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος. Σε τέτοιες περιπτώσεις η διαδικασία της πυρηνογένεσης πραγματοποιείται αυθόρμητα. Βέβαια, έχει παρατηρηθεί πως σε απόλυτα καθαρά ομογενή συστήματα δεν σχηματίζονται πυρήνες κρυστάλλωσης νέας φάσης ακόμα και αν θερμοδυναμικά ευνοούνται. Αυτό αντιμετωπίζεται με εισαγωγή φύτρων της νέας φάσης ή με έντονη μηχανική ανατάραξη του διαλύματος για τη δημιουργία της νέας φάσης και σε αυτή την περίπτωση η πυρηνογένεση προκαλείται εξωγενώς. Ανάλογα λοιπόν με τις συνθήκες, οι οποίες επικρατούν στο υπέρκορο διάλυμα, η πυρηνογένεση διακρίνεται σε πρωτογενή, η οποία αν πραγματοποιείται αυθόρμητα καλείται ομογενής ενώ αν προκαλείται από ξένα σωματίδια ή κρυστάλλους που εισάγονται στο διάλυμα καλείται ετερογενής και σε δευτερογενή αν προκαλείται από κρυστάλλους που προϋπάρχουν στο διάλυμα ή από μηχανικά (ή και άλλα) αίτια [33].



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.3 Διάγραμμα διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος.

Στην πρωτογενή πυρηνογένεση, η οποία όπως προαναφέρθηκε διακρίνεται σε ομογενή και ετερογενή, στα συστήματα δεν περιέχονται κρύσταλλοι της σχηματιζόμενης νέας φάσης. Πιο συγκεκριμένα την ομογενή πυρηνογένεση τη συναντάμε σε απολύτως καθαρά διαλύματα. Η πυρηνογένεση είναι αλληλουχία διμοριακών αντιδράσεων μεταξύ δομικών μονάδων της διαλελυμένης ουσίας, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό πλειάδων δομικών μονάδων (εμβρύων). Προϋπόθεση για την αυθόρμητη καταβύθιση του άλατος είναι ο υψηλός υπερκορεσμός.. Συχνότερα συναντάται η ετερογενής πυρηνογένεση, η οποία σε αντίθεση με την ομογενή προκαλείται από την παρουσία ξένων σωματιδίων (σωματίδια σκόνης ή ακαθαρσίες ή ανωμαλίες στα τοιχώματα του δοχείου που περιέχει το υπέρκορο διάλυμα). Οι πυρήνες της νέας φάσης σχηματίζονται στις θέσεις αυτών των σωματιδίων. Σε σύγκριση με την ομογενή πυρηνογένεση, η ενέργεια ενεργοποίησης της ετερογενούς είναι μικρότερη και μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλότερες τιμές υπερκορεσμού.

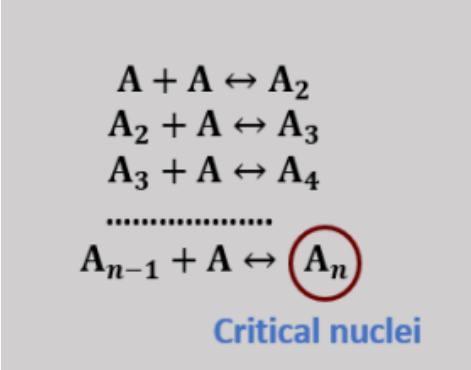
Στην δευτερογενή πυρηνογένεση στο υπέρκορο διάλυμα προϋπάρχουν οι κρύσταλλοι της διαλελυμένης ουσίας και οι νέοι πυρήνες είτε εισάγονται στο διάλυμα είτε σχηματίζονται από θραύση των σχηματιζόμενων κρυστάλλων λόγω ανάδευσης και δρουν ως επιπρόσθετα κέντρα κρυστάλλωσης στα υπέρκορα διαλύματα[1].

2.2.1 Ομογενής πυρηνογένεση

Η διεργασία της ομογενούς πυρηνογένεσης πραγματοποιείται αυθόρμητα στο διάλυμα και για να προκύψουν οι πυρήνες της νέας φάσης στη μητρική φάση θα πρέπει ο υπερκορεσμός ως προς την νέα φάση είναι αρκετά υψηλός. Για το σχηματισμό του κρίσιμου πυρήνα οι δομικές μονάδες των ιόντων ή μορίων συσσωματώνονται προς ανάλογη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος. Λόγω των επιδράσεων μεταξύ των ιόντων του διαλύματος σχηματίζεται ένας πυρήνας αρκετά μεγάλου μεγέθους (κρίσιμος πυρήνας) και ακολουθεί περεταίρω ανάπτυξή του που τελικά οδηγεί στην ανάπτυξη του μακροσκοπικού κρυστάλλου. Για να επέλθει η κρυσταλλική ανάπτυξη θα πρέπει οι δομικές μονάδες να υπερνικήσουν την τάση επαναδιάλυσης τους αποκτώντας την αναγκαία ενέργεια. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μηχανισμός σχηματισμού νέου πυρήνα, δεν είναι απόλυτα

γνωστός, καθώς λόγω του μικρού μεγέθους τους οι πυρήνες δεν είναι δυνατό να ανιχνευθούν εντός των διαλυμάτων με τις τεχνικές και μέσα που διατίθενται σήμερα.

Στην ομογενή πυρηνογένεση ακολουθείται μία σειρά αυτοκαταλυόμενων διμοριακών αντιδράσεων μεταξύ πλειάδων δομικών μονάδων για το σχηματισμό σταθερού πυρήνα. Διαδοχικά σχηματίζονται πλειάδες μεγαλύτερου μεγέθους, με την προϋπόθεση ότι έχει υπερβεί κάθε φορά το αναγκαίο ενεργειακό φράγμα, οι οποίες είτε επαναδιαλύονται είτε αυξάνουν σε μέγεθος μέχρι τον σχηματισμό μιας πλειάδας δομικών μονάδων η οποία έχει ένα κρίσιμο μέγεθος (critical nucleus). Ο κρίσιμος πυρήνας θεωρείται ως μικροσκοπικός κρύσταλλος με σχεδόν τέλεια μορφή ή ένα διάχυτο σωματίδιο με μη σαφώς καθορισμένη επιφάνεια. Οι ιδιότητες των εμβρύων, είναι αντίστοιχες με τις ιδιότητες της συνεχούς φάσεως και η επιφανειακή τους τάση ισούται με την τιμή μιας άπειρης επίπεδης στερεάς επιφάνειας. Με την προσθήκη νέων δομικών μονάδων ο πυρήνας αναπτύσσεται περαιτέρω ως κρύσταλλος [1].



ΕΙΚΟΝΑ 2.1 Διμορικές αντιδράσεις προσθήκης δομικών μονάδων κατά την δημιουργία κρίσιμου πυρήνα [33].

Το υπόβαθρο για την κλασική θεωρία της πυρηνογένεσης έθεσαν οι Gibbs, Volmer, Becker και Doring , σύμφωνα με τη θεωρία τους ο σχηματισμός πυρήνων συνεπάγεται και μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος. Στη μεταβολή αυτή παίζουν σημαντικό ρόλο η δημιουργία του όγκου της νέας φάσης (ΔG_v) και ο σχηματισμός της νέας επιφάνειας (ΔG_s) [42].

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \tag{2.20}$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας που αφορά τη δημιουργία του όγκου της νέας φάσης, ΔG_v , είναι πάντα αρνητική, καθώς τα ελεύθερα κινούμενα σωματίδια υποχρεωτικά πρέπει να βρεθούν σε ολοένα και μικρότερο χώρο. Από την άλλη πλευρά η ελεύθερη ενέργεια που αντιστοιχεί στο σχηματισμό νέας επιφάνειας, λαμβάνει μόνο θετικές τιμές, αφού απαιτείται ενέργεια για να μεταφερθεί η δομική μονάδα από το διάλυμα στην επιφάνεια του πυρήνα κρυστάλλωσης, εξαιτίας της διαφοράς ελκτικών δυνάμεων που ασκούνται στις δομικές μονάδες και των δυνάμεων που ασκούνται στο εσωτερικό των φάσεων λόγω επιφανειακής τάσης.

Για έναν πυρήνα με χαρακτηριστικό μήκος L οι ελευθέρες ενέργειες Gibb, ΔG_v και ΔG_s, θα έχουν τη μορφή:

$$\Delta G_v = -\frac{\alpha L^3}{V_m}\Delta\mu \tag{2.21}$$

$$\Delta G_s = bL^2\gamma_s \tag{2.22}$$

Όπου:

- α ο παράγοντας σχήματος με βάση τον όγκο σύμφωνα το χαρακτηριστικό μήκος L
- V_m ο γραμμομοριακός όγκος της ουσίας που κρυσταλλώνεται
- b ο παράγοντας σχήματος με βάση την επιφάνεια εκφρασμένος ως προς το χαρακτηριστικό μήκος L
- γ_s η διεπιφανειακή τάση
- $\Delta\mu$ η μεταβολή του χημικού δυναμικού κατά τον σχηματισμό του πυρήνα

Η μεταβολή του χημικού δυναμικού εκφράζεται από τη σχέση:

$$\Delta\mu = kTln\left(\frac{C}{C_o}\right) = kTlnS \tag{2.23}$$

Με βάση τις σχέσεις (2.21) και (2.22) η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος παίρνει τη μορφή:

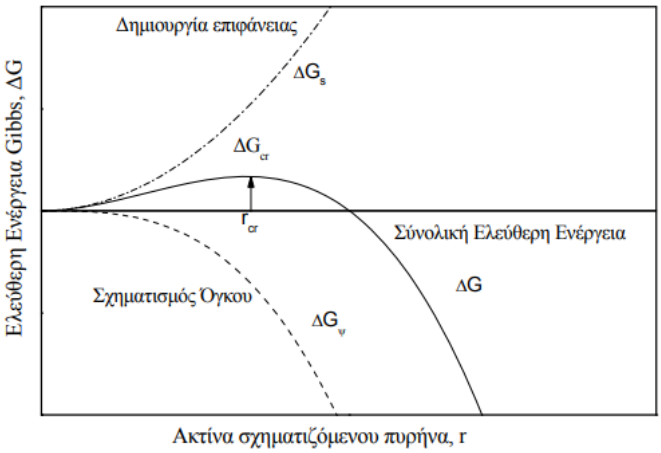
$$\Delta G = -\frac{\alpha L^3}{V_m}\Delta\mu + bL^2\gamma_s \tag{2.24}$$

Η αντίστοιχη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος για σφαιρικό πυρήνα με ακτινα r, είναι:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V_m}\Delta\mu + 4\pi r^2\gamma_s \tag{2.25}$$

Οι σχηματιζόμενοι πυρήνες έχουν πολύ μικρές διαστάσεις, επομένως ο όρος της μεταβολής ελεύθερης ενέργειας που αντιστοιχεί στο σχηματισμό της επιφάνειας του πυρήνα, ΔG_s να συνεισφέρει πολύ περισσότερο στη ΔG του συστήματος , καθώς η σχετική μεταβολή της επιφάνειάς τους είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την αλλαγή του όγκου τους.

Στο σχήμα που ακολουθεί παριστάνεται γραφικά η εξάρτηση της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος συναρτήσει του χαρακτηριστικού μεγέθους του σχηματιζόμενου πυρήνα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.4 Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος συναρτήσει της ακτίνας του πυρήνα [1].

Η μεταβολή ΔG του συστήματος παρουσιάζει εξάρτηση από δύο όρους (σχέση 2.25) , ο ένας εκ των οποίων τείνει να αυξήσει την τιμή της ενώ ο άλλος τείνει να την μειώσει , με αποτέλεσμα όταν

η ακτίνα του σχηματιζόμενου πυρήνα πάρει την κρίσιμη τιμή της (r_{cr}) η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος να παρουσιάζει μέγιστο. Όσο η ακτίνα είναι μικρότερη από την r_{cr} η ΔG είναι θετική και σε αυτή την περίπτωση ο πυρήνας είναι ασταθής και επαναδιαλύεται, αφού ο σχηματισμός του δεν ευνοείται θερμοδυναμικά. Από την άλλη αν το μέγεθος του πυρήνα ξεπερνάει την κρίσιμη τιμή ($r > r_{cr}$) , αναπτύσσεται περισσότερο, καθώς η ανάπτυξη του συνοδεύεται με μείωση της ολικής ελεύθερης ενέργειας.

Η μέγιστη τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, υπολογίζεται με παραγώγιση της (2.24) ως προς το χαρακτηριστικό μέγεθος L ή της (2.25) ως προς την ακτίνα, θέτοντας και στις δύο περιπτώσεις την παράγωγο ίση με το μηδέν (συνθίκη μεγίστου).

i. Παραγωγίζοντας την (2.24)

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial L} = 0 \Rightarrow 2bL\gamma_s - \frac{3\alpha L^2\,\Delta\mu}{V_m} = 0$$

με χαρακτηριστικό μέγεθος του πυρήνα:

$$L = \frac{2b\gamma_s V_m}{3a\,\Delta\mu} \tag{2.26}$$

ii. Παραγωγίζοντας την (2.25)

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0 \Rightarrow 8\pi r\gamma_s - \frac{12\pi r^2\,\Delta\mu}{3V_m} = 0$$

με χαρακτηριστική ακτίνα του κρίσιμου πυρήνα:

$$r = \frac{2\gamma_s V_m}{\Delta\mu} \tag{2.27}$$

Με αντικατάσταση του κρίσιμου μεγέθους και της ακτίνας στις σχέσεις (2.24) και (2.25) αντίστοιχα προκύπτει η τιμή της μεταβολής ελεύθερης ενέργειας που αντιστοιχεί στο απαιτούμενο ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί για την έναρξη της πυρηνογένεσης:

$$\Delta G_{crit} = \frac{4b^3}{27a^2}\cdot\frac{{\gamma_s}^3{V_m}^2}{\Delta\mu^2} = \beta\frac{{\gamma_s}^3{V_m}^2}{\Delta\mu^2} \tag{2.28}$$

και

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi}{3}\cdot\frac{{\gamma_s}^3{V_m}^2}{\Delta\mu^2} = \beta\frac{{\gamma_s}^3{V_m}^2}{\Delta\mu^2} \tag{2.29}$$

Όπου β είναι ο παράγοντας σχήματος ο οποίος παρουσιάζει εξάρτηση από την επιφάνεια και τον όγκο του σχηματιζόμενου πυρήνα και ανάλογα με τη γεωμετρία του πυρήνα παίρνει τις τιμές που αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα[1]:

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 Τιμές παράγοντα β σύμφωνα με τη γεωμετρία του πυρήνα.

Σφαιρικός πυρήνας	$\boldsymbol{\beta = \frac{16\pi}{3}}$
Πυρήνας κυβικού σχήματος	$\beta = 32$
Πυρήνας σχήματος ράβδου	$\beta = 110$
Πυρήνας σχήματος πλάκας	$\beta = 205$

Η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος (ΔG) που χρειάζεται για την δημιουργία και την σταθεροποίηση του κρίσιμου πυρήνα, οφείλεται σε στατικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του διαλυμένου συστατικού σε κάποια σημεία του διαλύματος. Η πυρηνογένεση ευνοείται στις περιοχές με κατάλληλη τιμή του υπερκορεσμού (αρκετά υψηλή) , στις οποίες μάλιστα παρατηρείται προσωρινή αύξηση της ενέργειας. Όπως απεικονίζεται και στο Διάγραμμα 2.4 , μετά το σχηματισμό του κρίσιμου πυρήνα η ελεύθρη ενέργεια του συστήματος μειώνεται [43]. Το πλήθος των σχηματιζόμενων πυρήνων ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου ορίζεται με την έννοια της ταχύτητας της πυρηνογένεσης, η οποία εκφράζεται από μια εξίσωση τύπου Arrhenius:

$$J = A_o \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G}{k \cdot T}\right)} \tag{2.30}$$

Όπου:

- όπου A_o ένας προεκθετικός παράγοντας που εξαρτάται από τη θερμοκρασία
- k η σταθερά Boltzmann
- και T η απόλυτη θερμοκρασία

Στην εξίσωση της ταχύτητας πυρηνογένεσης (2.30) αντικαθιστώντας τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG (σχέσεις 2.28 , 2.29) του συστήματος και σε αυτή την έκφραση της μεταβολής του χημικού δυναμικού, Δμ, από τη (2.23), ο ρυθμός πυρηνογένεσης γίνεται[44]:

$$J = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{\beta {\gamma_s}^2 \cdot {V_m}^2}{k^3 T^3 (lnS)^2}\right) \tag{2.31}$$

Από την εξίσωση (2.31) προκύπτει η εξάρτηση της ταχύτητας πυρηνογένεσης από από τον λόγο υπερκορεσμού, S, την απόλυτη θερμοκρασία T και την διαπιφανειακή τάση, γ_s. Η αύξηση του υπερκορεσμού και της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας πυρηνογένεσης και αντίθετα η αύξηση της διεπιφανειακής ενέργειας στη μείωση του ρυθμού πυρηνογένεσης [45].

2.2.1.1 Χρόνος επαγωγής (τ)

Με την κλασσική θεωρία της πυρηνογένεσης αναπτύχθηκε μια σειρά από εμπειρικές θεωρίες βασισμένες σε μεγέθη που μπορούν να μετρηθούν ή να παρατηρηθούν κατά την διεργασία της πυρηνογένεσης. Ένα από αυτά τα μεγέθη αποτελεί ο χρόνος επαγωγής , ο οποίος χρησιμοποιείται στην περιγραφή σχηματισμού πυρήνων κρυστάλλωσης και είναι από τις παραμέτρους που είναι δυνατόν να μετρηθούν κατά την πυρηνογένεση, με διαθέσιμες φυσικοχημικές μεθόδους. Ο υπολογισμός μπορεί να επιτευχθεί οπτικά ή με παρακολούθηση της συγκέντρωσης ενός ιόντος του καταβυθιζόμενου στερεού στο υπέρκορο διάλυμα. Σε κάθε περίπτωση το μέγεθός του εξαρτάται από την μέθοδο που προσδιορίζεται, καθώς κάθε μέθοδος έχει τη δική της ευαισθησία. Ως χρόνος επαγωγής ορίζεται ο υπολογίσιμος χρόνος, τ, που μεσολαβεί από τη στιγμή που επιτυγχάνεται ο κρίσιμος υπερκορεσμός μέχρι να δημιουργηθούν οι πρώτοι ανιχνεύσιμοι πυρήνες. Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τον χρόνο επαγωγής είναι ο υπερκορεσμός, η θερμοκρασία, ο τρόπος ανάδευσης του διαλύματος, το ιξώδες του συστήματος, η παρουσία ακαθαρσιών στο διάλυμα. Γενικά, ο χρόνος επαγωγής μειώνεται όσο κινούμαστε σε υψηλούς υπερκορεσμούς, αυξανόμενης της θερμοκρασίας για δεδομένη τιμή του υπερκορεσμού, με την παρουσία ξένης φάσης και με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης [33]. Ο χρόνος επαγωγής εκφράζεται ως το άθροισμα τριών χρονικών συνιστωσών:

I. του χρόνου χαλάρωσης, t_r, ο οποίος απαιτείται για να φθάσει το σύστημα σε μια ημισταθερή κατανομή των πλειάδων για να μπορεί να γίνει ο σχηματισμός των εμβρύων

II. του χρόνου πυρηνογένεσης, t_n, ο οποίος απαιτείται για τον σχηματισμό του σταθερού πυρήνα

III. του απαιτούμενου χρόνου ανάπτυξης, t_g, για την ανάπτυξη του πυρήνα σε ανιχνεύσιμο μέγεθος ή για να υπάρξει μια ανιχνεύσιμη μεταβολή στις ιδιότητες του υπέρκορου διαλύματος

$$\tau = t_r + t_n + t_g \tag{2.32}$$

Είναι αδύνατο να προσδιοριστούν ακριβώς οι επιμέρους χρόνοι, για αυτό και υπολογίζεται πειραματικά ο συνολικός χρόνος επαγωγής [1].

Στην καταβύθιση αλάτων μία γενική έκφραση του χρόνου επαγωγής σε συνάρτηση με την χρονικά μεταβαλλόμενη ταχύτητα πυρηνογένεσης είναι:

$$\tau(S) = \left[\frac{K}{SG^q(S)}\right]^{\frac{1}{q+1}} exp\left[\frac{B}{(q+1)\cdot ln^2(S)}\right] \tag{2.33}$$

Όπου q παράμετρος, K κινητικός παράγοντας, G η χρονικά εξαρτώμενη συνάρτηση του ρυθμού ανάπτυξης των υπερκρίσιμων πυρήνων και B θερμοδυναμική σταθερά. Οι τιμές των παραμέτρων q και K καθορίζονται με βάση την τεχνική μέτρησης του χρόνου επαγωγής. Επομένως, αν ο χρόνος επαγωγής υπολογίζεται με βάση έναν υπερκρίσιμο πυρήνα τότε $q = 0$ και $K = \frac{1}{A\cdot V}$, ενώ αν η μέτρησή του γίνεται με πολλούς υπερκρίσιμους πυρήνες από τη συγκέντρωση των ιόντων στο υπέρκορο διάλυμα τότε $q = 3$ και $K = \frac{3\alpha_v}{\pi A}$, με α_v το ανιχνεύσιμο το ογκομετρικό κλάσμα της σχηματιζόμενης φάσης[41].

Σύμφωνα με τις εμπειρικές σχέσεις που αναπτύχθηκαν παράλληλα με την κλασική θεωρία της πυρηνογένεσης, ο χρόνος επαγωγής είναι αντιστρόφως ανάλογος της ταχύτητας πυρηνογένεσης και το μέγεθος των κρίσιμων πυρήνων είναι ανεξάρτητο του υπερκορεσμού. Η σχέση (2.31) γράφεται ως εξής:

$$\tau = A \cdot exp\left(-\frac{\beta {\gamma_s}^3 \cdot {V_m}^2}{k^3T^3(lnS)^2}\right) \tag{2.34}$$

Στην ομογενή πυρηνογένεση σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας το διάγραμμα του λογαρίθμου του χρόνου επαγωγής συναρτήσει του αντιστρόφου τετραγώνου του λογαρίθμου του υπερκορεσμού είναι ευθεία, από την κλίση της οποίας υπολογίζεται η διεπιφανειακή ενέργεια, γ_s [46]. Πρακτικά όμως, τα πειραματικά δεδομένα σχηματίζουν δύο διαφορετικές ευθείες με διαφορετικές κλίσεις με την αλλαγή στην κλίση σε συγκεκριμένη τιμή υπερκορεσμού να αντιστοιχεί στην μετάβαση από την ομογενή στην ετερογενή πυρηνογένεση. Σε αυτή την περίπτωση η διεπιφανεική ενέργεια υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας στην περιοχή της ομογενής πυρηνογένεσης που οι τιμές υπερκορεσμού είναι υψηλότερες [47] [48].

Με βάση τους Christiansen και Nielsen ο χρόνος επαγωγής για την ανάπτυξη των κρίσιμων πυρήνων, που αποτελούνται από p δομικές μονάδες εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση, C0, της καταβυθιζόμενης φάσης στο υπέρκορο διάλυμα:

$$\tau = k_p \cdot {C_0}^{1-p} \tag{2.35}$$

Όπου p είναι ο αριθμός των δομικών μονάδων που απαρτίζουν τον κρίσιμο πυρήνα και kp μια σταθερά. Η σχέση (2.35) ισχύει για υδατικά διαλύματα και στη λογαριθμική της μορφή δίνει ευθεία γραμμή με κλίση (1-p) από την οποία προσδιορίζεται το πλήθος των δομικών μονάδων του κρίσιμο πυρήνα [49].

2.2.2 Ετερογενής πυρηνογένεση

Η ετερογενής πυρηνογένεση συμβαίνει λόγω ύπαρξης ξένης επιφάνειας στο υπέρκορο διάλυμα, που είτε επιταχύνει την πυρηνογένεση είτε δρα παρεμποδιστικά ως προς αυτή σε κάποιο σύστημα. Η διεργασία της ετερογενούς πυρηνογένεσης συναντάται σε πραγματικά συστήματα, λόγω του ότι ο σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλωσης με έναν καθαρά ομογενή τρόπο πραγματοποιείται μόνο υπό ειδικές, απόλυτα ελεγχόμενες συνθήκες[1].

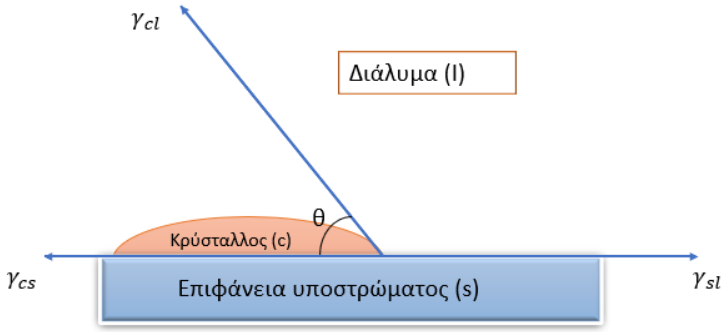
Η έναρξη της κρυστάλλωσης σε ένα σύστημα μπορεί να συμβεί με την προσθήκη ισόμορφων κρυσταλλιτών του υλικού που πρόκειται να κρυσταλλωθεί σε υπέρκορα διαλύματά του. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθεί στερεό του οποίου η ομοιότητα πλέγματος είναι διαφορετική από με τα προς κρυστάλλωση υλικά, αλλά μπορεί να προκαλέσει πυρηνογένεση και μετέπειτα κρυστάλλωση. Στην περίπτωση αυτή η έναρξη της κρυστάλλωσης καθορίζεται από τις ιδιότητας του υλικού προσθήκης όπως, το επιφανειακό φορτίο, η δομή της επιφάνειας ή η συνάφεια του κρυσταλλικού πλέγματος των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων με του υποστρώματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι η πυρηνογένεση παρατηρείται συχνά σε σημεία του δοχείου κρυστάλλωσης με τοπική αύξηση του βαθμού υπερκορεσμού, όπως πάνω σε ατέλειες της επιφάνειας του δοχείου (τοιχώματα του δοχείου ή στον αναδευτήρα) ή δίπλα σε μια ψυχόμενη ή θερμαινόμενη επιφάνεια [41].

Η ερμηνεία του μηχανισμού της ετερογενούς πυρηνογένεσης λαμβάνεται από την αλληλεπίδραση των ιόντων του διαλύματος και του υποστρώματος στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Οι θεωρίες για την ετερογενή πυρηνογένεση στηρίζονται στις αντίστοιχες της ομογενούς, θεωρώντας ότι οι δομικές μονάδες του σχηματιζόμενου πυρήνα προσροφούνται πάνω στο υπόστρωμα. Σε αντίθεση με την ομογενή πυρηνογένεση, η ετερογενής συμβαίνει σε χαμηλότερους υπερκορεσμούς και έτσι το πλάτος της μετασταθούς περιοχής να είναι μικρότερο. Το διάλυμα παραμένει υπέρκορο για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα κάτω από την τιμή κρίσιμου υπερκορεσμού.

Κατά την ετερογενής πυρηνογένεσης, η τιμή της ελεύθερης ενέργειας που απαιτείται για τον σχηματισμό του κρίσιμου πυρήνα (ΔG_{ET}) είναι μικρότερη από αυτή της ομογενούς (ΔG_{OM}) κατά έναν παράγοντα φ, με $0 \leq \varphi \leq 1$ και ισχύει:

$$\Delta G_{ET} = \varphi \cdot \Delta G_{OM} \tag{2.36}$$

Ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την πυρηνογένεση είναι η η διαφασική επιφανειακή ενέργεια. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζονται σχηματικά τα διανύσματα των διαφασικών επιφανειακών ενεργειών στο σύστημα επιφάνεια υποστρώματος–σχηματιζόμενος κρύσταλλος–διάλυμα.



ΕΙΚΟΝΑ 2.2 Επιφανειακές ενέργειας στη διεπιφάνεια μεταξύ των τριών φάσεων: διαλύματος κρυστάλλου και στερεού υποστρώματος.

Τα διανύσματα της επιφανειακής ενεργειας κατά το σχηματισμό φακοειδούς πυρήνα ενός άλατος σε ένα υπόστρωμα (S) όπως απεικονίζονται σχηματικά στο παραπάνω σχήμα είναι:

- η διαφασική επιφανειακή ενέργεια μεταξύ του διαλύματος και της σχηματιζόμενης κρυσταλλικής φάσης, γ_{cl}
- η διαφασική επιφανειακή ενέργεια μεταξύ του διαλύματος και της στερεάς επιφάνειας του υποστρώματος, γ_{sl}
- η διαφασική επιφανειακή ενέργεια μεταξύ του κρυστάλλου και της στερεής επιφάνειας του υποστρώματος, γ_{cs}

Οι τρεις διαφασικές επιφανειακές ενέργειες με διανυσματική ανάλυση συνδέονται ως εξής:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{cs} + \gamma_{cl} \cdot cos\theta \Rightarrow cos\theta = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{cs}}{\gamma_{cl}} \quad (2.37)$$

Η γωνία θ αντιστοιχεί στη γωνία επαφής μεταξύ της κρυστάλλου και της στερεάς επιφάνειας του υποστρώματος και καθορίζει τη διαβροχή σε διφασικά συστήματα υγρού-στερεού. Παίζει σημαντικό ρόλο στην ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του κρίσιμου πυρήνα, καθώς ο παράγοντας φ εκφράζεται συναρτήσει της γωνίας θ με τη σχέση:

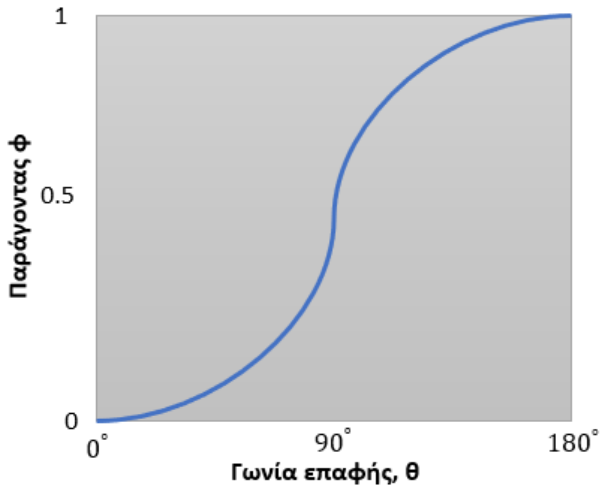
$$\varphi = \frac{(2 + cos\theta) \cdot (1 - cos\theta)^2}{4} \quad (2.38)$$

i. Στην περίπτωση που η γωνία επαφής $\theta = 180^{\circ}$, τότε ο παράγοντας φ=1 υπάρχει πλήρης κρυσταλλική ασυμβατότητα μεταξύ της σχηματιζόμενης κρυσταλλικής φάσης και του υποστρώματος και $\Delta G_{ET} = \Delta G_{OM}$ (από τη 2.36). Η παρουσία ξένου υποστρώματος είναι ανίκανη να προκαλέσει ετερογενή πυρηνογένεση.

ii. Όταν $0 < \theta < 180^{\circ}$, τότε φ<1 και επομένως προκύπτει ότι μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για ετερογενή πυρηνογένεση είναι μικρότερη από αυτή της ομογενούς ($\Delta G_{ET} < \Delta G_{OM}$). Σε αυτή την περίπτωση υφίσταται μερική κρυσταλλική συμβατότητα και όσο μικρότερη τιμή έχει ο παράγοντας φ τόσο είναι πιθανότερο να συμβεί η πυσηνογένεση. Η ξένη φάση λειτουργεί καταλυτικά για την πυρηνογένεση, καθώς ελαττώνει το απαιτούμενο ενεργειακό φράγμα για το σχηματισμό κρίσιμου πυρήνα.

iii. Τέλος, όταν θ=0, ο παράγοντας φ =0 και η ελεύθερη ενέργεια πυρηνογένεσης μηδενίζεται ($\Delta G_{ET} = 0$). Επικρατεί πλήρης κρυσταλλική συμβατότητα ανάμεσα στο υπόστρωμα και στη

νέα φάση, η οποία κρυσταλλώνεται στο υπέρκορο διάλυμα. Η δημιουργία νέων πυρήνων δεν είναι απαραίτητη.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.5 Σχηματική απεικόνιση της εξάρτησης του παράγοντα φ από την γωνία επαφής ϑ κατά τον σχηματισμό νέας φάσης.

Η ταχύτητα της ετερογενούς πυρηνογένεσης (J_{ET}) εκφράζεται όπως και στην ομογενή από μία αντίστοιχη εξίσωση τύπου Arrhenius. Υπολογίζεται σε συνάρτηση της της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας κατά την ετερογενή πυρηνογένεση, ΔG_{ET} από τη σχέση [50]:

$$J_{ET} = A_{ET} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ET}}{kT}\right) \Rightarrow J_{ET} = A_{ET} \exp\left(-\frac{\beta {\gamma_s}^3 {V_m}^2 \varphi}{k^3 T^3 (lnS)^2}\right) \quad (2.39)$$

2.2.3 Δευτερογενής πυρηνογένεση

Στην περίπτωση που η δημιουργία νέων πυρήνων οφείλεται σε θραύσματα κρυστάλλων της ίδιας φάσης που προϋπάρχουν στο υπέρκορο διάλυμα, η πυρηνογένεση καλείται δευτερογενής. Η δευτερογενής πυρηνογένεση συμβαίνει σε μικρότερους υπερκορεσμούς συγκριτικά με την πρωτογενή και η παρουσία αυτών των κρυστάλλων λειτουργούν καταλυτικά.Οι μηχανισμοί αυτής της διεργασίες διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες. Πιο συγκεκριμένα:

i. τη φαινόμενη δευτερογενή πυρηνογένεση, κατά την οποία οι πυρήνες κρυστάλλωσης εισάγονται στο σύστημα μαζί με τους κρυστάλλους οι οποίοι χρησιμοποιούνται και δεν παρατηρείται σχηματισμός νέων πυρήνων
ii. την αληθή δευτερογενή πυρηνογένεση, όπου οι νέοι πυρήνες δημιουργούνται εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στους κρυστάλλους που προϋπάρχουν στο σύστημα και στο διάλυμα
iii. και τέλος η δευτερογενή πυρηνογένεση επαφής, όπου οι νέοι πυρήνες είναι αποτέλεσμα συγκρούσεις μεταξύ των κρυστάλλων ή με επιφάνειες του δοχείου κρυστάλλωσης [41].

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που εξαρτάται η δευτερογενής πυρηνογένεση αποτελούν ο υπερκορεσμός, η θερμοκρασία, η ταχύτητα ανάδευσης, η ανθεκτικότητα, το σχήμα και το μέγεθος των κρυστάλλων και η παρουσία προσμίξεων στο διάλυμα. Η έκφραση της ταχύτητας της δευτερογενούς πυρηνογένεσης δίνεται από εμπειρικές σχέσεις της μορφής [51]:

$$B = k_b {M_T}^j W^i (\Delta C^n) \quad (2.40)$$

Όπου W η ταχύτητα ανάδευσης, M_T η μάζα των κρυστάλλων ανά μονάδα όγκου του διαλύματος και k_b μία σταθερά εξαρτώμενη της θερμοκρασίας, της υδροδυναμικής, της παρουσίας προσμίξεων και των ιδιοτήτων των κρυστάλλων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η δευτερογενής πυρηνογένεση συναντάται σε διαλύματα ευδιάλυτων αλάτων, όπου οι κρύσταλλοι είναι κατά γενικό κανόνα μεγάλου μεγέθους (δεκάδες ή και εκατοντάδες μm). Αυτό συμβαίνει καθώς στα διαλύματα με δυσδιάλυατα άλατα το μέγεθος των σωματιδίων που σχηματίζονται είναι πολύ μικρό, γεγονός που δεν επιτρέπει τη συμμετοχή τους στους μηχανισμούς δευτερογενούς πυρηνογένεσης. Επιπλεόν, σε αρκετές περιπτώσεις καταβύθισης, η δευτερογενής πυρηνογένεση δεν λαμβάνεται υπόψη, όμως μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο στα τελευταία στάδια της αυθόρμητης καταβύθισης όταν η τιμή του αρχικού υπερκορεσμού είναι χαμηλή [1].

2.3 Κρυσταλλικη Αναπτυξη

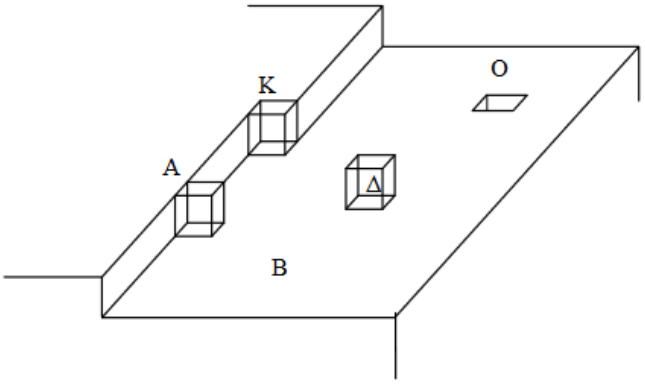
Στη διεργασία της κρυστάλλωσης μετά το σχηματισμό των σταθερών πυρήνων το τρίτο στάδιο αποτελεί η κρυσταλλική ανάπτυξη. Οι πυρήνες με μέγεθος μεγαλύτερο ή ίσο με το κρίσιμο αναπτύσσονται περαιτέρω για τη δημιουργία μικροσκοπικών κρυσταλλιτών, τα χαρακτηριστικά των οποίων εξαρτώνται από και το ρυθμό και τις συνθήκες πραγματοποίησης της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Για την έκφραση του ρυθμού και για το μηχανισμό της διεργασίας έχουν έχουν αναπτυχθεί θεωρίες, οι οποίες βασίζονται σε θερμοδυναμικούς και κινητικούς παράγοντες και κατατάσσονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

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

Στις θεωρίες επιφανειακής ενέργειας οι κρύσταλλοι δομούνται με βάση κρυσταλλογραφικά και δομικά, ώστε η επιφανειακή ενέργεια να ελαχιστοποιηθεί. Στις θεωρίες προσρόφησης στρώματος άτομα ή μόρια από ένα συνεχές μέσον, ενσωματώνονται στον κρύσταλλο συμβάλλοντας στην ανάπτυξή του. Τέλος, στις θεωρίες διάχυσης ο κρύσταλλος δομείται με μεταφορά δομικών μονάδων με διάχυση στην επιφάνεια του κρυστάλλου από την κύρια μάζα του διαλύματος [1].

Καθοριστικό ρόλο στην κρυσταλλική ανάπτυξη παίζουν δύο διαδικασίες, (i) τα φαινόμενα μεταφοράς από το διάλυμα προς την επιφάνεια του κρυστάλλου και (ii) η επιφανειακή αντίδραση που περιλαμβάνει δύο στάδια και αφορά την ενσωμάτωση των δομικών μονάδων στο κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού. Σε πρώτη φάση οι δομικές μονάδες προσεγγίζουν την επιφάνεια του κρυστάλλου και αφυδατώνονται. Στη συνέχεια προσεγγίζουν το σημείο που θα ενσωματωθούν με επιφανειακή διάχυση, ή εκροφούνται και επιστρέφουν στο διάλυμα [41].

Η επιφάνεια του κρυστάλλου χαρακτηρίζεται από ατέλειες, βαθμίδες, ακμές, κόγχες και οπές, οι οποίες αποτελούν τα ενεργά κέντρα κρυστάλλωσης. Οι δομικές μονάδες μπορούν να ενσωματωθούν στις ατέλειες αυτές ώστε να αναπτυχθεί ο κρύσταλλος. Οι θέσεις αυτές χαρακτηρίζονται από το πλήθος των σημείων συγκράτησης των δομικών μονάδων και όσο περισσότερα είναι τα σημεία συγκράτησης τόσο θα ευνοείται ενεργειακά η πιθανότητα συγκράτησης.



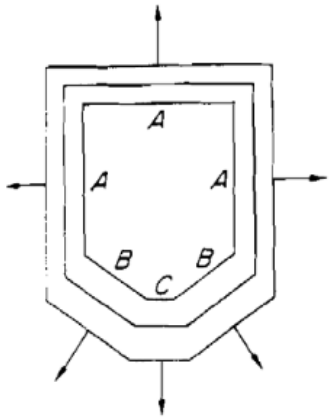
ΕΙΚΟΝΑ 2.3 Επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου και οι πιθανές θέσεις ενσωμάτωσης των δομικών μονάδων(Δ): Βαθμίδα (Β), Ακμή (Α), Κόγχη (Κ) και Οπή (Ο) [41].

Στην επιφάνεια του κρυστάλλου που απεικονίζεται στο παραπάνω σχήμα (μοντέλο κρυστάλλου κατά Kossel), από ενεργειακής άποψης, η πιθανότητα συγκράτησης μιας δομικής μονάδας Δ, στην θέση Κ (κόγχη) είναι πολύ μεγαλύτερη από την πιθανότητα συγκράτησης στη θέση Α (ακμή) και από την αντίστοιχη στην θέση Β (βαθμίδα) , η οποία θεωρείται αμελητέα.

Η ταχύτητα της κρυσταλλικής ανάπτυξης (R) μπορεί να περιγραφεί από τη μίας διάστασης του κρυστάλλου ή της μάζας ανά μονάδα του χρόνου [52]. Μακροσκοπικά ορίζεται ως το ποσό του καταβυθιζόμενου στερεού στη μονάδα του χρόνου και σε πολυκρυσταλλικά συστήματα σχετίζεται με την ανάπτυξη όλων των εδρών του κρυστάλλου. Όταν η καταβύθιση γίνεται αυθόρμητα έχει μονάδες μέτρησης ($mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$) όταν το καταβυθιζόμενο στερεό αποτίθεται σε υπόστρωμα κρυσταλλικής επιφάνειας, Α , μετριέται σε ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$) [1].

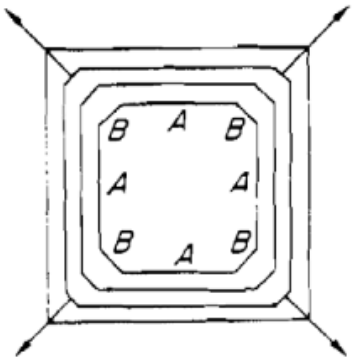
2.3.1 Θεωρίες Επιφανειακής Ενέργειας

Η θεωρία της επιφανειακής ενέργειας αναπτύχθηκε από τον Gibbs και βασίζεται στην υπόθεση ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του σχήματος του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου και της επιφανειακής ενέργειας των εδρών του [53]. Έτσι, υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, ένας κρύσταλλος που βρίσκεται σε ισορροπία με το περιβάλλον για δεδομένο όγκο θα έχει την ελάχιστη ολική ελεύθερη ενέργεια. Επομένως, σε αυτές τις συνθήκες ένας τέτοιος κρύσταλλος σε ένα υπέρκορο διάλυμα θα έχει το μικρότερο δυνατό σχήμα , το οποίο καλείται και «σχήμα ισορροπίας» και θα αναπτύσσεται κατάλληλα προκειμένου η ολική επιφανειακή του ενέργεια να είναι η ελάχιστη. Όσο αφορά τις ταχύτητες που αναπτύσσουν οι κρυσταλλικές έδρες είναι ανάλογες των επιφανειακών τους ενεργειών. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση που ένας κρύσταλλος είναι γεωμετρικά ομοιόμορφος, καθώς η ταχύτητα ανάπτυξης των κρυσταλλικών του εδρών είναι διαφορετική για κάθε έδρα. Στην εικόνα που ακολουθεί παριστάνεται ένας κρύσταλλος που αναπτύσσεται ιδανικά, δηλαδή κατά την ανάπτυξη του το σχήμα του παραμένει ίδιο με το αρχικό.



ΕΙΚΟΝΑ 2.4 Ταχύτητες ανάπτυξης κρυσταλλικών εδρών για κρύσταλλο μη μεταβλητού σχήματος [41].

Οι τρεις όμοιες έδρες Α αναπτύσσονται με τον ίδιο ρυθμό, ενώ οι μικρότερες έδρες Β, αναπτύσσονται ταχύτερα και η ακόμα μικρότερη έδρα C αναπτύσσεται ταχύτερα όλων. Στην πραγματικότητα όμως, ένας κρύσταλλος δεν διατηρεί πάντα το ίδιο γεωμετρικό σχήμα κατά την ανάπτυξή του, όπως απεικονίζεται στο αμέσως επόμενο σχήμα.



ΕΙΚΟΝΑ 2.5 Ταχύτητες ανάπτυξης κρυσταλλικών εδρών για κρύσταλλο μεταβλητού σχήματος (περίπτωση επικαλυπτόμενης κρυσταλλικής ανάπτυξης) [41].

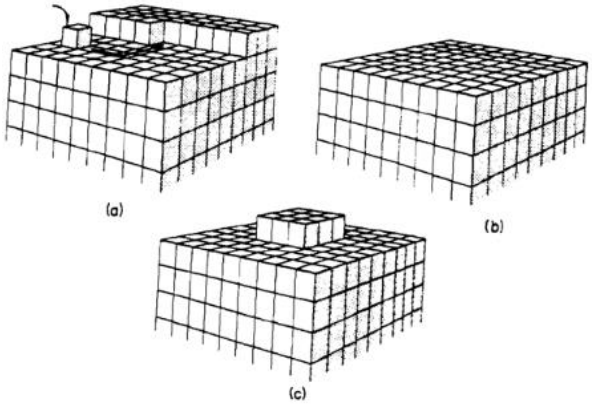
Στην περίπτωση αυτή, οι μικρότερες έδρες Β αναπτύσσονται πιο γρήγορα. Οι έδρες αυτές όσο αναπτύσσεται ο κρύσταλλος γίνονται ολοένα και μικρότερες μέχρι που τελικά εξαφανίζονται. Αντίθετα, οι μεγαλύτερες έδρες Α αναπτύσσονται με βραδύτερο ρυθμό και το σχήμα τους αυξάνεται συνεχώς, καθορίζοντας τη μορφολογία των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων.

Οι θεωρίες αυτές περιγράφουν την κρυσταλλική ανάπτυξη μακροσκοπικά και περιορίζονται στη θερμοδυναμική μελέτη του φαινομένου. Γεγονός που αποτελεί βασικό τους μειονέκτημα, διότι αδυνατούν να εκφράσουν το ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης και να εξηγήσουν την εξάρτησή του από τον υπερκορεσμό [41].

2.3.2 Θεωρίες Προσρόφησης Στρώματος

Η υπόθεση ότι η κρυσταλλική ανάπτυξη είναι μία συνεχής διαδικασία κατά την οποία άτομα ή μόρια της διαλελυμένης ουσίας προσροφούνται στην κρυσταλλική επιφάνεια και σχηματίζουν στρώματα, διατυπώθηκε πρώτη φορά από τον Volmer [54]. Στην επιφάνεια του κρυστάλλου οι δομικές μονάδες ενσωματώνονται διαδοχικά σε κόγχες και βαθμίδες[55] (ΕΙΚΟΝΑ 2.3) και όταν καταλειφθούν όλες οι ευνοϊκές θέσεις κρυστάλλωσης, σταματάει πλέον, η ενσωμάτωση νέων

μονάδων. Η κρυσταλλική ανάπτυξη συνεχίζεται μέσω ενός μηχανισμού δισδιάστατης επιφανειακής πυρηνογένεσης.



ΕΙΚΟΝΑ 2.6 Κρυσταλλική ανάπτυξη: (α) μεταφορά της δομικής μονάδας στο σημείο ενσωμάτωσής της στο κρυσταλλικό πλέγμα (β) ολοκλήρωση του μονομοριακού στρώματος (γ) επιφανειακή πυρηνογένεση [41].

Μετά την ολοκήρωση του κρυσταλλικού επιπέδου ακολουθεί η μεταφορά των δομικών μονάδων στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Εκεί συγκρούονται μεταξύ τους λόγω της άτακτης κίνησης τους. Στην περίπτωση που οι συγκρούσεις είναι ελαστικές δημιουργούνται επιφανειακά δισδιάστατα έμβρυα τα οποία σχηματίζουν κρίσιμους πυρήνες. Οι πυρήνες αυτοί σταθεροποιούνται με την προϋπόθεση ότι ένας ικανός αριθμός δομικών μονάδων που είναι προσροφημένος στην επιφάνεια, θα σχηματίσει έναν άλλο δισδιάστατο πυρήνα με τη δημιουργία δεσμών μεταξύ των δομικών μονάδων και με την κρυσταλλική επιφάνεια. Με βάση υπολογισμούς , αντίστοιχους αυτών του μεγέθους του κρίσιμου πυρήνα στην ομογενή πυρηνογένεση , προέκυψαν οι παρακάτω σχέσεις για την κρίσιμη ακτίνα δισδιάστατου πυρήνα και την κρίσιμη ελεύθερη ενέργεια του συστήματος[1].

$$r_{crit}^{2D} = -\frac{\gamma_s V_m}{\Delta\mu} \tag{2.41}$$

$$\Delta G_{crit}^{2D} = -\frac{\pi \cdot h_N \cdot {\gamma_s}^2 \cdot V_m}{\Delta\mu} \tag{2.42}$$

Με h_N το ύψος του δισδιάστατου πυρήνα

Από μία εξίσωση τύπου Arrhenius υπολογίζεται η ταχύτητα πυρηνογένεσης [56], [57]:

$$J^{2D} = B^{2D} \exp\left(-\frac{\pi \cdot h_N \cdot {\gamma_s}^2 \cdot V_m}{{k_B}^2 T^2 \ln(S)}\right) \tag{2.43}$$

Όπου B^{2D} προεκθετικός παράγοντας συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του $\ln(S)$

Σχετικά με την ταχύτητα ανάπτυξης του κρυστάλλου για μονοπυρηνική ανάπτυξη :

$$R_M^{2D} = J^{2D} \cdot A \cdot h_N = A \cdot h_N \cdot C_1^{2D} (lnS)^{\frac{1}{2}} \cdot exp\left(-\frac{\pi \cdot h_N \cdot {\gamma_s}^2 \cdot V_m}{{k_B}^2 T^2 \ln(S)}\right) \tag{2.44}$$

Με A το εμβαδόν της κρυσταλλικής επιφάνειας και C_1 σταθερά εξαρτώμενη από το ύψος του δισδιάστατου πυρήνα, το γραμμομοριακό όγκο, τη μέση ταχύτητα των προσροφημένων δομικών μονάδων και τη συγκέντρωση των μονομερών στην επιφάνεια του κρυστάλλου.

Όμως τι περισσότερες φορές σχηματίζονται περισσότεροι πυρήνες οι οποίοι αναπτύσσονται ταχύτατα και ο χρόνος που χρειάζεται για να σχηματιστεί μονόστρωμα να συνεχίζει να είναι μικρότερος από αυτόν για τη δημιουργία των πυρήνων. Ο μηχανισμός ανάπτυξης καλείται πολυπυρηνικός και το βήμα που καθορίζει την ταχύτητα ανάπτυξης αποτελεί η επιφανειακή διάχυση των δομικών μονάδων και η διευθέτησή τους στα ενεργά κέντρα. Σε αυτή την περίπτωση η ταχύτητα ανάπτυξης του κρυστάλλου υπολογίζεται ως εξής [58]:

$$R_M^{2D} = \pi \cdot \left(r_{crit}^{2D}\right)^2 \cdot J^{2D} \cdot h_N = C_2^{2D} f(S) \cdot exp\left(-\frac{\beta \cdot {\gamma_s}^2 \cdot {V_m}^{\frac{4}{3}}}{3 \cdot {k_B}^2 T^2 \ln(S)}\right) \quad (2.45)$$

Όπου C_2 μία σταθερά και $f(S)$ μια συνάρτηση που εξαρτάται από τον υπερκορεσμό S, πιο αναλυτικά:

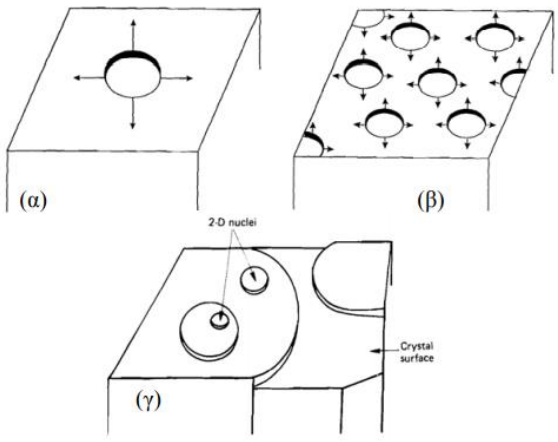
$$f(S) = S^{\frac{7}{6}} \cdot (S-1)^{\frac{2}{3}} \cdot (\ln S)^{\frac{1}{6}} \quad (2.46)$$

Υφίσταται και ένας τρίτος ενδιάμεσος μηχανισμός ανάπτυξης των κρυστάλλων, οποίος ονομάζεται μηχανισμός γέννησης-εξάπλωσης ή αλλιώς πρότυπο NAN (''nuclei above nuclei model'') και είναι πιο πιθανό να επικρατήσει. Σύμφωνα με αυτόν όταν ο χρόνος σχηματισμού ενός πυρήνα είναι σχετικά μικρότερος από το χρόνο που αντιστοιχεί στο σχηματισμό μονοστρώματος, τότε νέοι πυρήνες (και άρα καινούργια επίπεδα), ξεκινούν να σχηματίζονται πριν τελειώσει ο σχηματισμός των προηγούμενων. Σε αυτήν την περίπτωση για την ταχύτητα κρυσταλλικής ανάπτυξης ισχύει:

$$R_M^{2D} = (J^{2D})^{\frac{1}{3}} \cdot h_N \cdot {u_s}^{\frac{2}{3}} = C_1^{2D} C_3^{2D} (lnS)^{\frac{5}{6}} \cdot exp\left(-\frac{\pi \cdot h_N \cdot {\gamma_s}^2 \cdot V_m}{3 \cdot {k_B}^2 T^2 \ln S}\right) \quad (2.47)$$

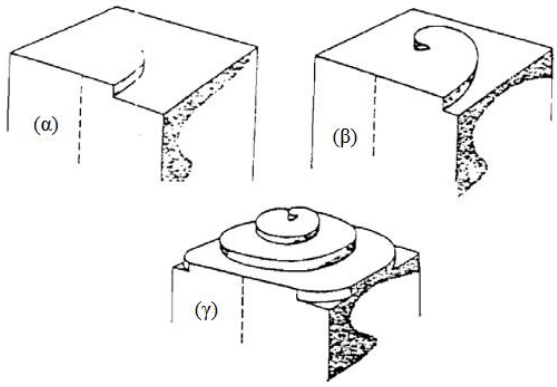
Όπου C_3^{2D} σταθερά και u_s η ταχύτητα εξάπλωσης του πυρήνα.

Σχηματικά παριστάνονται στην εικόνα που ακολουθεί και οι τρεις μηχανισμοί κρυσταλλικής ανάπτυξης που αναφέρθηκαν.



ΕΙΚΟΝΑ 2.7 Πρότυπα κρυσταλλικής ανάπτυξης με δισδιάστατη πυρηνογένεση: (α) Μονοπυρηνικό πρότυπο, (β) Πολυπυρηνικό πρότυπο, (γ) πρότυπο "Γέννεσης και Εξάπλωσης" [1].

Η κρυσταλλική ανάπτυξη περιγράφεται και από τους τρεις μηχανισμούς σε συνάρτηση με τον υπερκορεσμό, τη θερμοκρασία και την κρυσταλλική έδρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι και τα τρία πρότυπα, τα οποία στηρίζονται στην επιφανειακή δισδιάστατη πυρηνογένεση, αποτυγχάνουν να ερμηνεύσουν την κρυσταλλική ανάπτυξη σε χαμηλούς υπερκορεσμούς αν δεν χρησιμοποιηθεί μια πολύ μικρή τιμή επιφανειακής ενέργειας. Επιπλέον, σύμφωνα με την κλασσική θεωρία η κρυσταλλική ανάπτυξη μπορεί να επιτευχθεί και σε τιμές υπερκορεσμού χαμηλότερες (< 0.1%) από αυτές που προβλέπει η επιφανειακή πυρηνογένεση. Την εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς ερμήνευσαν οι Burton, Cabrera και Frank, κατά την ομώνυμη θεωρία των οποίων (BCF), μόνο ένας μικρός αριθμός κρυστάλλων αναπτύσσεται στρωματικά και πάνω στην επιφάνειά τους σχηματίζονται γραμμοαταξίες έλικας (screw dislocations), οι οποίες αποτελούν μόνιμα κέντρα κρυστάλλωσης χωρίς να είναι αναγκαία η ύπαρξη δισδιάστατης πυρηνογένεσης [59]. Ειδικότερα, αρχικά γίνεται προρόφηση δομικών μονάδων στην επιφάνεια του κρυστάλλου, οι οποίες στη συνέχεια διαχέονται στην κορυφή του βήματος των γραμμοαταξιών έλικας. Το ένα άκρο των γραμμοταξιών βρίσκεται σε κάποιο σημείο της κρυσταλλικής επιφάνειας και δημιουργεί ένα βήμα, το οποίο έπειτα αυτοπεριστρέφεται και αναπτύσσεται σε σπείρα γύρω από ένα σταθερό σημείο [41].



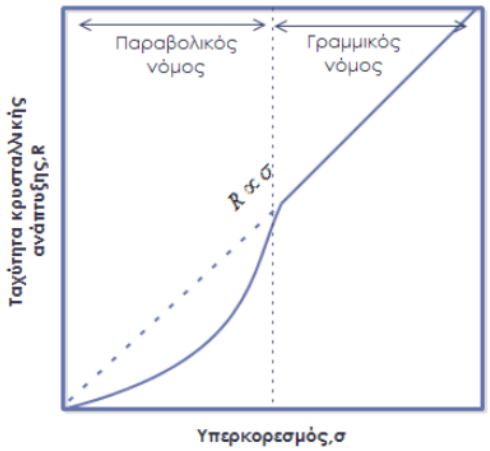
ΕΙΚΟΝΑ 2.8 Κρυσταλλική ανάπτυξη σύμφωνα με το πρότυπο BCF. Η γραμμοαταξία έλικας της επιφάνειας αυτοπεριστρέφεται και δημιουργεί μια έλικα.

Η επιφανειακή διάχυση αποτελεί το βήμα που καθορίζει τον μηχανισμό με βάση το πρότυπο Burton, Cabrera και Frank (BCF). Ο ρυθμός κρυστάλλωσης συναρτήσει του σχετικού υπερκορεσμού δίνεται από την σχέση:

$$R^{BCF} = A_j \sigma^2 tanh\left(\frac{B_j}{\sigma}\right) \qquad (2.48)$$

Όπου A_j και B_j σταθερές εξαρτώμενες από την θερμοκρασία και το μέγεθος των βημάτων στην επιφάνεια των κρυστάλλων.

Σύμφωνα με την θεωρία των Burton, Cabrera και Frank οι ρυθμοί κρυσταλλικής ανάπτυξης μεταβάλλονται από παραβολική εξάρτηση με τον υπερκορεσμό σε γραμμική με την αύξηση του υπερκορεσμού.



Σχήμα 2-1 Εξάρτηση της ταχύτητας κρυσταλλικής ανάπτυξης από τον σχετικό υπερκορεσμό σύμφωνα με το πρότυπο BCF, (I) Παραβολική, (II) Γραμμική [34].

Σε χαμηλές τιμές του υπερκορεσμού η ποσότητα $tanh\left(\frac{B_j}{\sigma}\right) \longrightarrow 1$ και η ταχύτητα κρυστάλλωσης είναι ανάλογη του τετραγώνου του σχτικού υπερκορεσμού (παραβολική εξάρτηση), έτσι η (2.48) γίνεται:

$$R^{BCF} = A_j \sigma^2 \tag{2.49}$$

Ενώ, σε υψηλούς υπερκορεσμούς η ποσότητα $tanh\left(\frac{B_j}{\sigma}\right) \longrightarrow \frac{B_j}{\sigma}$ και η ταχύτητα κρυστάλλωσης είναι ανάλογη του υπερκορεσμού (γραμμική εξάρτηση), από τη (2.48):

$$R^{BCF} = A_j \cdot \sigma \cdot B_j \tag{2.50}$$

2.3.3 Εύρεση Μηχανισμού Ελέγχου Κρυσταλλικής Ανάπτυξης

Πέρα από τις θερμοδυναμικές προσεγγίσεις έχουν αναπτυχθεί και ημιεμπειρικές σχέσεις για την ταυτοποίηση του μηχανισμού που ελέγχει την κρυσταλλική ανάπτυξη. Μία από τις πιο γνωστές εκφράζει τον ρυθμό καταβύθισης συναρτήσει του σχετικού υπερκορεσμού, σύμφωνα με την εξίσωση [60]:

$$R_p = K \cdot s \cdot \sigma^n \tag{2.51}$$

Όπου:

- K μια σταθερά που εξαρτάται από τη θερμοκρασία
- s μια συνάρτηση του αριθμού των ενεργών κέντρων των κρυστάλλων.
- σ ο σχετικός υπερκορεσμός ως προς την καταβυθιζόμενη φάση
- και n η φαινόμενη τάξη της καταβύθισης

Η ταχύτητα ανάπτυξης του κρυστάλλου επηρεάζεται άμεσα από τη φαινόμενη τάξη της καταβύθισης, πιο συγκεκριμένα:

- Για $n = 1$, η ταχύτητα καθορίζεται είτε από την διάχυση των δομικών μονάδων στο διάλυμα (μεταφορά μάζας), είτε από τη διάχυση των δομικών μονάδων στην επιφάνεια του κρυστάλλου

και ενσωμάτωση τους στα ενεργά της κέντρα, είτε από την ελικοειδή μετατόπιση βήματος σύμφωνα με το πρότυπο BCF, με γραμμική εξάρτηση της ταχύτητας με τον υπερκορεσμό.

- Για $n = 2$, η κρυσταλλική ανάπτυξη γίνεται με βάση το μοντέλο BCF με το μηχανισμό ελικοειδούς ανάπτυξη και παραβολική εξάρτηση της ταχύτητας και του υπερκορεσμού.
- Για $n > 2$ οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται μέσω επιφανειακής πυρηνογένεσης σύμφωνα με το πολυπυρηνικό πρότυπο.

Αξίζει να τονιστεί ότι σε μια διαδικασία κρυσταλλικής ανάπτυξης γίνεται να λαμβάνουν χώρα παραπάνω από έναν μηχανισμοί, οι οποίοι είτε συμβαίνουν παράλληλα και σε αυτή την περίπτωση καθορίζει το μηχανισμό ο ταχύτερος, είτε διαδοχικά, με το βραδύτερο εξ αυτών να ρυθμίζει το συνολικό ρυθμό κρυστάλλωσης.

2.4 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Η πυρηνογένεση και η κρυσταλλική ανάπτυξη ακολουθούνται από αρκετές δευτερογενείς διεργασίες, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στις τελικές φυσικές και χημικές ιδιότητες της καταβυθιζόμενης φάσης κατά την παραμονή της στο διάλυμα. Οι κυριότερες δευτερογενείς διεργασίες θεωρούνται η συσσωμάτωση, η ωρίμανση και η ανακρυστάλλωση [50].

Στη διεργασία της συσσωμάτωσης μεμονωμένα μικρά σωματίδια συσσωματώνονται και δημιουργούνται μεγαλύτερα. Ο ρυθός συσσώρευσής τους και επομένως η σταθερότητα του συστήματος καθορίζεται από τις δυνάμεις αλληλεπιδρασής τους. Ο σχηματισμός συσσωματόματος οδηγεί σε πτώση του συνολικού ρυθμού των σωματιδίων και μείωση της ειδικής τους επιφάνειας [41].

Κατά την ωρίμανση συμβαίνουν μικροσκοπικές ή και μακροσκοπικές μεταβολές στη μορφολογία του στερεού της καταβυθιζόμενης φάσης και κυρίως παρατηρούνται στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των κρυστάλλων, την ειδική επιφάνεια και σε μερικές περιπτώσεις στη χημική σύσταση του καταβυθιζόμενου στερεού. Η ωρίμανση αποτελεί από τις πιο βραδείς δευετρογενείς διεργασίες [33].

Η διαδικασία της ανακρυστάλλωσης πραγματοποιείται σχετικά γρήγορα. Κατά τη διεργασία αυτή επέρχονται αλλαγές στο μέγεθος και στο σχήμα των κρυστάλλων μέσω του μηχανισμού της επιφανειακής αντίδρασης ή της μεταφοράς μάζας από την υγρή φάση. Διακρίνεται ανάλογα με τις συνθήκες στο υπέρκορο διάλυμα σε ισόθερμη και μη ισόθερμη. Στην περίπτωση της ισοθερμικής ανακρυστάλλωσης, αλλάζει η κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων, καθώς μεγαλύτεροι κρύσταλλοι αναπτύσσονται εις βάρος μικρότερων, οι οποίοι βαθμιαία διαλύονται και τελικά εξαφανίζονται.

3. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3.1 ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

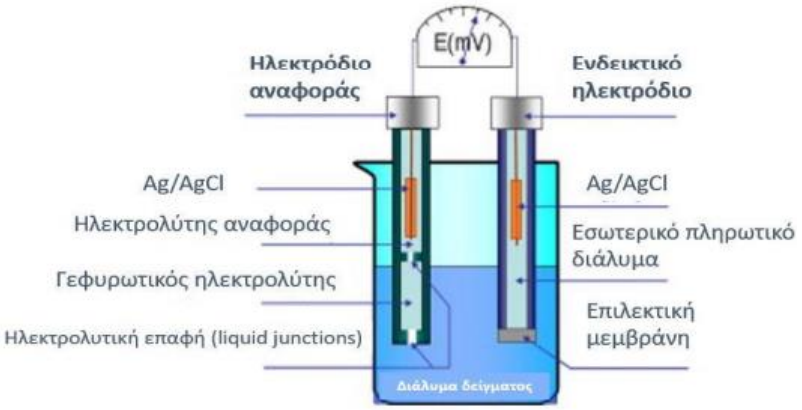
3.1.1 Βασικές Αρχές

Οι ποτενσιομετρικές μέθοδοι ανήκουν στις αναλυτικές μεθόδους και βασίζονται στη μέτρηση διαφοράς δυναμικού μεταξύ ενός ηλεκτροδίου αναφοράς και ενός ενδεικτικού ηλεκτροδίου εργασίας όταν εμβαπτίζονται στο ίδιο διάλυμα. Τα ηλεκτρόδια αυτά μπορεί να είναι είτε συνδεδεμένα μεταξύ τους (συνδυασμένο ηλεκτρόδιο) είτε ξεχωριστά.

Μία από τις εφαρμογές των ποτενσιομετρικών μεθόδων είναι η εύρεση της συγκέντρωσης ενός χημικού είδους, μέσω της μέτρησης του δυναμικού, αντιστοίχου ηλεκτροδίου, το οποίο αποκρίνεται στην αλλαγή της ενεργότητας του συγκεκριμένου είδους στο διάλυμα. Ένα άλλο παράδειγμα εφαρμογής αποτελεί η μέτρηση του PH ενός διαλύματος («pondus hydrogeni»). Ο ορισμός για το pH με βάση την ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου, από την οποία διέπονται στην πλειοψηφία τους οι χημικές και οι βιολογικές αντιδράσεις αποτελεί:

$$pH = -log_{10}a_{H^+} \tag{3.1}$$

Η πειραματική διάταξη, η οποία χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του pH αποτελείται από ένα επιλεκτικό ηλεκτρόδιο και από ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, τα οποία συνήθως συνδυάζονται σε ένα σύστημα που είναι συνδεδεμένα με μία συσκευή μέτρησης δυναμικού.



ΕΙΚΟΝΑ 3.1 Ηλεκτροχημικό στοιχείο μέτρησης του pH διαλυμάτων.

Η αρχή των ποτενσιομετρικών τεχνικών στηρίζεται στα γαλβανικά στοιχεία, τα οποία δημιουργούνται κατά την εισαγωγή του συνδυασμού αυτού των ηλεκτροδίων σε ένα διάλυμα. Το ηλεκτροχημικό στοιχείο που σχηματίζεται είναι της μορφής:

Ηλεκτρόδιο Εργασίας / Διάλυμα/Γέφυρα αναφοράς / Ηλεκτρόδιο Αναφοράς

Η ηλεκτρολυτική επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων επιτυγχάνεται μέσω του διαλύματος με τη βοήθεια ηλεκτρολυτικού συνδέσμου, που έχει τη μορφή ξεχωριστής γέφυρας άλατος είτε διαλύματος ορισμένης συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη (συνήθως κορεσμένο διάλυμα KCl). Πιο συγκεκριμένα η γέφυρα άλατος είναι ένα πορώδες κεραμικό υλικό που περιέχει ακινητοποιημένο

ηλεκτρολυτικό διάλυμα (συνήθως αγαρόζη) και δρα ως διαχωριστική επιφάνεια για την ηλεκτρολυτική επαφή του διαλύματος με τα ηλεκτρόδια. Επιτρέπει την διάχυση των ιόντων από την μία υγρή φάση στην άλλη, στις οποίες είναι εμβαπτισμένα τα ηλεκτρόδια, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα νέο δυναμικό, το δυναμικό συνδέσμου [1]. Αντίστοιχα στην περίπτωση που χρησιμοποιείται διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη, αυτό έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο αναφοράς μέσω μεμβράνης και διαρρέει με πολύ χαμηλό ρυθμό προς το διάλυμα, εξασφαλίζοντας την ηλεκτρολυτική επαφή μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, χωρίς να επηρεάζει τη σύσταση του διαλύματος. Δημιουργείται και πάλι διαφορά δυναμικού, δυναμικό υγρού συνδέσμου (liquid junction potential, Ej), εξαιτίας της διαφοράς συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων στα άκρα της μεμβράνης [33].

Το δυναμικό του ηλεκτροχημικού στοιχείου υπολογίζεται από το άθροισμα του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας, $E_{\varepsilon\rho\gamma}$, του ηλεκτροδίου αναφοράς, $E_{\alpha\nu\alpha\varphi}$ και του δυναμικού συνδέσμου, E_j:

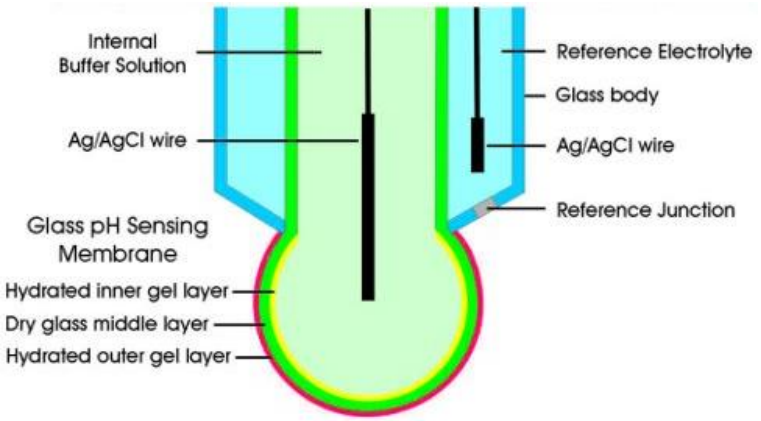
$$E = E_{\varepsilon\rho\gamma} - E_{\alpha\nu\alpha\varphi} + E_j \tag{3.2}$$

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς, έχει γνωστό σταθερό δυναμικό ανεξάρτητο από την σύσταση του εξεταζόμενου διαλύματος, διότι το σχετικό δυναμικό του ενδεικτικού ηλεκτροδίου μπορεί να μετρηθεί ως προς ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο με σταθερό δυναμικό [61]. Τα συχνά χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος, το οποίο αποτελείται από υδράργυρο σε επαφή με κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου υδραργύρου, στο οποίο υπάρχει γνωστή συγκέντρωση χλωριούχου καλίου $[\mathrm{Hg}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2\ (κορεσμ.)}, \mathrm{KCl\ (xM)}]$ και το ηλεκτρόδιο χλωριούχου αργύρου, το οποίο αποτελείται από σύρμα αργύρου, βυθισμένο σε διάλυμα χλωριούχου καλίου, κορεσμένο σε χλωριούχο άργυρο $[\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl\ (κορεσμ.)}, \mathrm{KCl\ (xM)}]$ [1].

Τα ηλεκτρόδια εργασίας είναι μεταλλικά ή μεμβράνης και και το δυναμικό τους εξαρτάται από την συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου χημικού είδους. Τα ηλεκτρόδια μεμβράνης καλούνται εκλεκτικά ή επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων και το σήμα τους καταγράφεται σε συνάρτηση του αρνητικού λογαρίθμου της ενεργότητας των ιόντων, όπως $\mathrm{pH, pCa, pNH_4}$. Η αρχή λειτουργίας των επιλεκτικών ηλεκτροδίων μεμβράνης στηρίζεται στη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται εξωτερικά της μεμβράνης τους. Ανάλογα με της χημική και φυσική σύσταση της μεμβράνης διακρίνονται σε ηλεκτρόδια κρυσταλλικής μεμβράνης (μονοκρυσταλλική και πολυκρυσταλική ή μίγματος κρυστάλλων) και μη κρυσταλλικής μεμβράνης (υάλινη, υγρή, πολυμερική μεμβράνη με επιλεκτικότητα ως προς ορισμένα ιόντα). Στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας για την μέτρηση του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε συνδυασμένο ηλεκτρόδιο υάλου, η υάλινη μεμβράνη του οποίου είναι εκλεκτική για τα ιόντα υδρογόνου.

3.1.2 Ηλεκτρόδιο υάλου και μέτρηση pH

Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από μία μεμβράνη υάλου, η οποία είναι επιλεκτική στην ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος. Η μεμβράνη αυτή αποτελείται από ένα τρισδιάστατο δίκτυο ομάδων $\mathrm{SiO_4}^{-4}$, στο οποίο κάθε άτομο οξυγόνου ενώνεται με δύο άτομα πυριτίου και κάθε άτομο πυριτίου συνδέεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου και στις κενές θέσεις του δικτύου βρίσκονται αρκετά κατιόντα τα οποία αντισταθμίζουν το αρνητικό φορτίο των πυριτικών ιόντων. Το εσωτερικό της μεμβράνης έρχεται σε επαφή με διάλυμα HCl συγκέντρωσης 0.1M, στο οποίο είναι βυθισμένο ένα σύρμα αργύρου επικαλυμένο με λεπτό στρώμα $AgCl$. Εξωτερικά η μεμβράνη έρχεται σε επαφή με το διάλυμα που θα γίνει η μέτρηση PH.



ΕΙΚΟΝΑ 3.2 Τυπική αναπαράσταση συνδυασμένου ηλεκτροδίου υάλου-αναφοράς Ag/AgCl [62].

Τα ιόντα υδρογόνου του διαλύματος διαχέονται μέσω της μεμβράνης με τα κατιόντα του δικτύου της υάλινης μεμβράνης. Στο γεγονός αυτό οφείλεται η απόκριση του ηλεκτροδίου. Στην κατάσταση ισορροπίας αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού στην διαχωριστική επιφάνεια κάθε πλευράς της μεμβράνης και είναι ανάλογη της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος. Από την εξίσωση Nernst υπολογίζεται το μετρούμενο δυναμικό ($E_{\varepsilon\rho\gamma}$):

$$E_{\varepsilon\rho\gamma} = E^0_{\varepsilon\rho\gamma} - \frac{2.303RT}{F} log \frac{1}{a_{H^+}} = E^0_{\varepsilon\rho\gamma} - \frac{2.303RT}{F} pH \qquad (3.3)$$

Όπου:

- $E_{\varepsilon\rho\gamma}$ το μετρούμενο δυναμικό (mV)
- $E^0_{\varepsilon\rho\gamma}$ το πρότυπο δυναμικό του αντίστοιχου στοιχείου
- R η σταθερά των αερίων
- T η απόλυτη θερμοκρασία (K)
- F η σταθερά Faraday

Από τον ορισμό του pH (3.1) αντικαθιστώντας τη σχέση (3.3), η Εξίσωση 3.3 γίνεται:

$$pH = -log_{10} a_{H^+} = -\frac{E - E^0_{\varepsilon\rho\gamma} - E_{\alpha\nu\alpha\varphi} + E_j}{\frac{2.303RT}{F}} = -\frac{E - E^*}{\frac{2.303RT}{F}} \qquad (3.4)$$

Όπου E^* το σταθερό δυναμικό που προέρχεται από τα δυναμικά $E^0_{\varepsilon\rho\gamma}$, $E_{\alpha\nu\alpha\varphi}$, E_j.

Ο λειτουργικός ορισμός του pH βασίζεται στη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου με δεδομένα ρυθμιστικά διαλύματα (buffer solutions) [63]. Έπειτα μπορεί να μετρηθεί το PH του άγνωστου διαλύματος. Το δυναμικό του στοιχείου σε ένα πρότυπο ρυθμιστικό διάλυμα με γνωστή τιμή PH_1 δίνεται από την εξίσωση:

$$E_1 = E^* - \frac{2.303RT}{F} pH_1 \qquad (3.5)$$

Επίσης, για το δυναμικό του στοιχείου του άγνωστου διαλύματος είναι:

$$E_i = E^* - \frac{2.303RT}{F} pH_i \qquad (3.6)$$

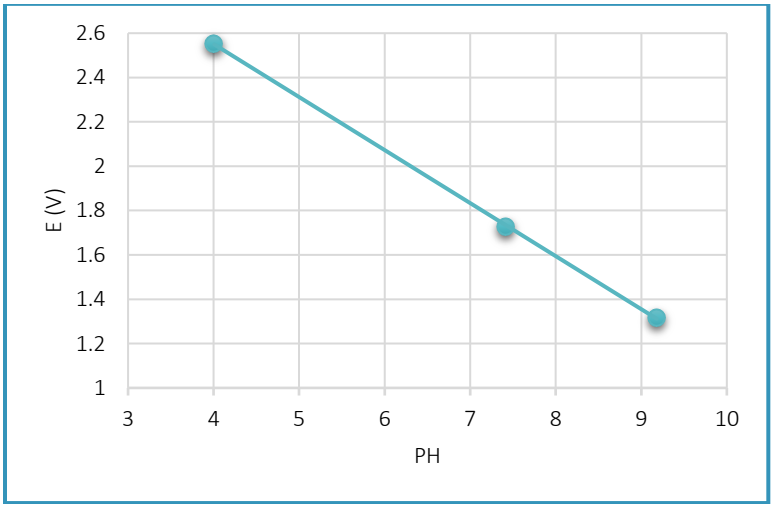
Αφαιρώντας κατά μέλη τις σχέσεις (3.5) και (3.6) και λύνοντας ως προς την τιμή του αγνώστου διαλύματος pH_i , προκύπτει ο λειτουργικός ορισμός του pH:

$$pH_i = pH_1 - \frac{(E_i - E_1)F}{2.303RT} \qquad (3.7)$$

Για υψηλή ακρίβεια η βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου γίνεται με δύο τουλάχιστον ρυθμιστικά διαλύματα με γνωστές τιμές pH σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Από τη μέτρηση του δυναμικού του στοιχείου στα δυο ρυθμιστικά διαλύματα έναντι των αντίστοιχων τιμών pH υπολογίζεται η κλίση του ηλεκτροδίου, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\kappa\lambda\acute{\iota}\sigma\eta = -\frac{E_2 - E_1}{pH_2 - pH_1} = \frac{2.303RT}{F} \qquad (3.8)$$

Στην συνέχεια, η κλίση που υπολογίστηκε συγκρίνεται με την αντίστοιχη βιβλιογραφική για την δεδομένη θερμοκρασία και θα πρέπει να είναι μεταξύ του 90% και στο 105% της αντίστοιχης θεωρητικής σε αυτή τη θερμοκρασία, προκειμένου οι μετρήσεις του ηλεκτροδίου να είναι ασφαλείς και αξιόπιστες. Στα πειράματα της παρούσας εργασίας οι μετρήσεις της κλίσης για τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου έγιναν σε θερμοκρασία $25℃$ για την οποία προβλέπεται από την εξίσωση του Nernst ότι είναι ίση με 59.16mV.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1 Βαθμονόμηση ηλεκτροδίου pH στους 25 °C.

3.2 Φασματοσκοπια ατομικησ απορροφησησ (Atomic Absorption Spectroscopy , AAS)

3.2.1 Γενικά

Η αναλυτική τεχνική της ατομικής απορρόφησης βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς της χημείας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι κλινικές αναλύσεις μετάλλων σε βιολογικά υγρά και ιστούς, στη φαρμακευτική αλλά και στην ανάλυση του ύδατος για τον προσδιορισμό των περιεχόμενων μετάλλων. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι βασικές αρχές της λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου καθιερώθηκαν στο δεύτερο μισό του 19ου αιώνα από τους καθηγητές R.W. Bunsen και G.R. Kirchhoff στη Γερμανία και το πρώτο σύγχρονο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης κατασκευάστηκε το 1954 στην Αυστραλία από τον A.Walsh [33].

3.2.2 Αρχή λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αρχικά τα μόρια του δείγματος εκτίθενται σε ηλεκτρική ενέργεια, με χρήση φλόγας ή θερμική ενέργεια με χρήση φούρνου γραφίτη και διασπώνται σε άτομα. Αρχικά τα άτομα των προς ανάλυση ουσιών βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, η οποία είναι η πιο σταθερή με τη χαμηλότερη ενέργεια και έπειτα διεγείρονται με ακτινοβόληση κατάλληλου μήκους κύματος. Κατά τη διέγερση απορροφείται μέρος της ακτινοβολίας, χαρακτηριστικό του είδους αλλά και της ποσότητας του αντιστοίχου χημικού είδους στο προς ανάλυση δείγμα. Στην ατομική απορρόφηση βασίζονται διάφορες αναλυτικές τεχνικές, οι οποίες είναι εκλεκτικές, καθώς οι γραμμές ατομικής απορρόφησης είναι στενές και οι ενέργειες των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο. Τα άτομα από τη θεμελιώδη κατάσταση απορροφώντας ακτινοβολία μειώνουν την έντασή τους, η οποία εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων που. Από το νόμο του Lambert-Beer μπορεί να προδιοριστεί ποσοτικά ο αριθμός των ατόμων του εκάστοτε στοιχείου που αναλύεται:

$$A = log\frac{P_0}{P} = -logT_r = abc \tag{3.9}$$

Όπου:

- P_0 η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- P η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας
- T_r η διαπερατότητα
- b το μήκος της οπτικής διαδρομής της ακτινοβολίας
- a η απορροφητικότητα
- και c η συγκέντρωση των ατόμων που απορροφούν την ακτινοβολία

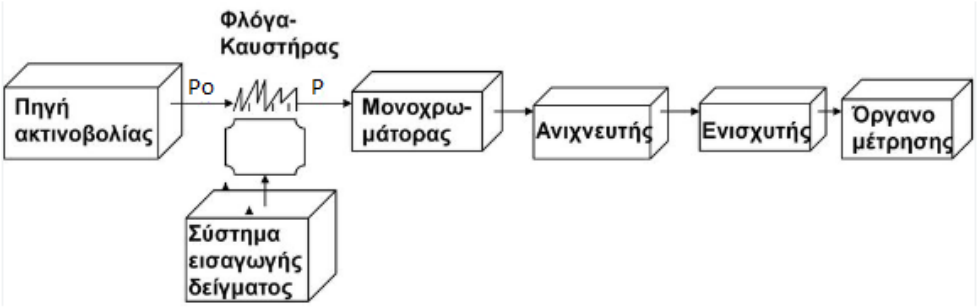
Όμως σε πολλές περιπτώσεις μπορούν να υπάρξουν παρεμποδίσεις, φασματικές ή χημικές, που μεταβάλλουν το σήμα που φτάνει στον ανιχνευτή. Οι φασματικές παρεμποδίσεις προκαλούνται από την απορρόφηση ενός παρεμποδίζοντος συστατικού του δείγματος, το οποίο βρίσκεται κοντά στις γραμμές απορρόφησης του προς ανάλυση στοιχείου. Από την άλλη πλευρά οι χημικές παρεμποδίσεις μπορούν να προκύψουν από συστατικά του δείγματος, τα οποία ελαττώνουν το ποσοστό μετατροπής των μορίων του αναλυόμενου στοιχείου σε άτομα, μέσω χημικής αντίδρασης. Οι χημικές παρεμποδίσεις μπορούν να αποφευχθούν με τη βοήθεια αντιδραστηρίων τα οποία αντιδρούν εκλεκτικά με τον παρεμποδιστή και αποτρέπουν την αλληλεπίδρασή του με το

αναλυόμενο στοιχείο. Για παράδειγμα τα ιόντα λνθανίου τα οποία μειώνουν την παρεμπόδιση φωσφορικών ιόντων σε αναλύσεις ασβεστίου, μαγνησίου και στροντίου.

3.2.3 Οργανολογία

Ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από:

1. Πηγή ακτινοβολίας
2. Συσκευή ατομοποίησης
3. Μονοχρωμάτορα, ο οποίος απομονώνει το κατάλληλο μήκος κύματος για το στοιχείο που αναλύεται.
4. Ανιχνευτή, στον οποίο φθάνει η απομονωμένη ακτινοβολία και την μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα.
5. Σύστημα μέτρησης που διαθέτει ενισχυτή σήματος και όργανο ανάγνωσης.



ΕΙΚΟΝΑ 3.3 Οργανολογία φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης [64].

Το σήμα που λαμβάνει ο μονοχρωμάτορας πρέπει να προέρχεται μόνο από την πηγή και όχι από εκπομπή ακτινοβολίας από το σύστημα ατομοποίησης. Για αυτό το λόγο στην πορεία της δέσμης μεταξύ πηγής και φλόγας παρεμβάλλεται ένας περιστρεφόμενος τεμαχιστής. Έπειτα το σήμα μέσω του ανιχνευτή, συνήθως χρησιμοποιείται φωτοπολλαπλασιαστής (PMT), μετατρέπεται σε ηλεκτρικό, ενισχύεται και αποτυπώνεται στο όργανο ανάγνωσης.

Προκειμένου να εφαρμόζεται ο νόμος του Beer, άρα η απορρόφηση και η συγκέντρωση να εξαρτώνται γραμμικά, πρέπει οι γραμμές της ακτινοβολίας της πηγής να είναι στενές σε σύγκριση με το εύρος μιας κορυφής απορρόφησης. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη πηγή ακτινοβολίας για μετρήσεις ατομικής απορρόφησης είναι η λυχνία κοίλης καθόδου (Hollow Cathode Lamp, HCL).

Στη συσκευή ατομοποίησης (μετατροπή των μορίων σε άτομα), δημιουργείται ένα νέφος των ατόμων του αναλυόμενου στοιχείου είτε με την χρήση φλόγας είτε με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο. Η συσκευή αυτή ευθυγραμμίζεται με την οπτική διαδρομή της ακτινοβολίας. Στην περίπτωση που η συσκευή ατομοποίησης είναι η φλόγας το διάλυμα που περιέχει το δείγμα εκνεφώνεται μέσω μιας ροής οξειδωτικού αερίου που αναμιγνύεται με ένα καύσιμο αέριο και μεταφέρεται στην φλόγα όπου και ατομοποιείται. Ανάλογα με την θερμοκρασία της φλόγας που απαιτείται επιλέγονται τα αέρια που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα και ως οξειδωτικά. Για παράδειγμα σε θερμοκρασιακό εύρος $1700℃ - 2400℃$ χρησιμοποιείται κύριως ως οξειδωτικό ο αέρας και καΐθσιμο η ασετυλίνη. Για τους ατομοποιητές ηλεκτροθερμαινόμενου φούρνου ο συνηθέστερος τύπος καυστήρα που χρησιμοποιείται είναι ο καυστήρας προανάμιξης νηματικής (στρωτής) ροής.

Στην παρούσα εργασία το φασματοφωτομετρο που χρησιμοποιήθηκε για αναλύσεις ασβεστίου ήταν το AAnalyst 300 της εταιρείας Perkin Elmer.

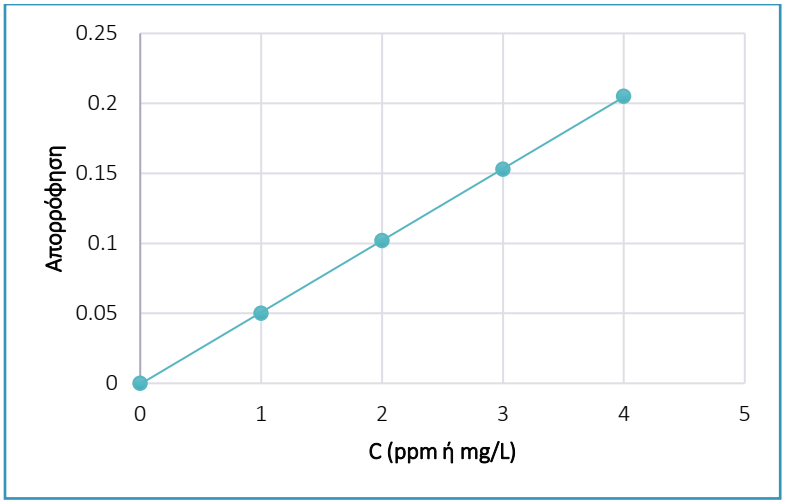


ΕΙΚΟΝΑ 3.4 Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης τύπου Perkin-Elmer AAnalyst 300 του εργαστηρίου.

3.2.4 Μέτρηση συγκέντρωσης ασβεστίου στα δείγματα

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας έγιναν αναλύσεις ασβεστίου με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης. Οι συγκεντρώσεις του ασβεστίου στα δείγματα μετρήθηκαν με φασματοφωτόμετρο με ατομοποιητή φλόγας αέρα/ασετυλίνης και μήκος κύματος ακτινοβολίας 422.7nm. Σε πρώτη φάση παρασκευάστηκαν σειρές πρότυπων διαλυμάτων από πρότυπα πυκνά διαλύματα για τη βαθμονόμηση του οργάνου, ώστε να έχουν παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες με τα διαλύματα των δειγμάτων και να περιέχουν συγκεντρώσεις των ιόντων εντός της γραμμικής περιοχής που ακολουθεί τον νόμο Beer. Στην προκειμένη περίπτωση, για τα πρότυπα διαλύματα έγινε ανάμιξη κατάλληλων όγκων διαλυμάτων, πρότυπου χλωριούχου ασβεστίου ($CaCl_2$) συγκέντρωσης $1000\frac{mg}{L}$, χλωριούχου νατρίου (NaCl) και δισόξινου φωσφορικού νατρίου (NaH_2PO_4). Επίσης, τόσο στα πρότυπα όσο και στα διαλύματα των δειγμάτων (σε αναλογία 1:10) χρησιμοποιείται και διάλυμα οξειδίου του λανθανίου (La2O3) περιεκτικότητας 0.25%, για την αντιμετώπιση παρεμπόδισης των φωσφορικών ιόντων.

Το πρώτο βήμα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ασβεστίου των προ ανάλυση δειγμάτων είναι η κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης από την απορρόφηση του τυφλού διαλύματος (απουσία ασβεστίου) και των πρότυπων διαλυμάτων. Ομοίως πραγματοποιείται ανάλυση των αραιωμένων δειγμάτων και με γραμμική παρεμβολή της μετρούμενης απορρόφησης στην καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζεται απευθείας η συγκέντρωση.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.2 Καπύλη βαθμονόμησης πρότυπων διαλυμάτων ασβεστίου.

3.3 Φασματοφωτομετρια μοριακησ απορροφησησ υπεριωδουσ/ορατου(UV/VIS)

3.3.1 Αρχή λειτουργίας

Η βασική αρχή της μεθόδου της φασματοφωτομετρίας μοριακής απορρόφησης υπεριώδους-ορατού βασίζεται στην μέτρηση της τιμής της απορρόφησης Α, ή της διαπερατότητας Τ, διαλυμάτων, τα οποία περιέχουν μόρια χημικών ουσιών, τα οποία απορροφούν ακτινοβολία στο υπεριώδες ή ορατό φάσμα, συγκριτικά με διαλύματα στα οποία περιέχεται μόνο ο διαλύτης. Αρχικά τα δείγματα τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b[cm] και στη συνέχεια μονοχρωματική ακτινοβολία τα διαπερνά και κατά μήκος της οπτικής διαδρομής ελαττώνεται σε ισχύ. Η μείωση αυτή συμβαίνει εξαιτίας της απορρόφησής της από την ουσία του δείγματος στο συγκεκριμένο μήκος κύματος. Η συγκέντρωση της ουσίας του διαλύματος που απορροφά την ακτινοβολία συνδέεται με τη μείωση της ισχύος και εξαρτάται γραμμικά από τη διαπερατότητα Τ, και από την απορρόφηση Α, σύμφωνα με τον Νόμο του Beer (Εξίσωση 3.9)

Αξίζει να τονιστεί ότι για να εφαρμοστεί ο νόμος Beer-Lambert, πρέπει να πληρούνται ορισμένες προϋποθέσεις. Στις προϋποθέσεις αυτές περιλαμβάνονται πως, (i) η προσπίπτουσα ακτινοβολία πρέπει να είναι μονοχρωματική, (ii) οι προς ανάλυση χημικές ουσίες δεν πρέπει να αλληλεπιδρούν, και να δρουν ανεξάρτητα από τον αριθμό και το είδος τους, (iii) η απορρόφηση να συμβαίνει σε όγκο ομοιόμορφης διατομής, (iv) η ενεργειακή υποβάθμιση να γίνεται σχετικά γρήγορα και τέλος (iv) ο δείκτης διάθλασης να είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης.

3.3.2 Οργανολογία

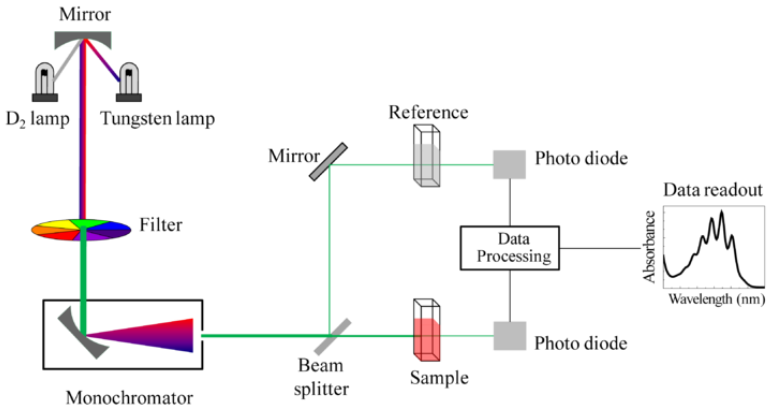
Ένα φασματοφωτόμετρο μοριακής απορρόφησης υπεριώδους/ορατού αποτελείται από:

1. Πηγή ακτινοβολίας σταθερής ισχύος
2. Συστοιχία καθρεφτών, φακών και σχισμών, τα οποία ορίζουν, ευθυγραμμίζουν και εστιάζουν τη δέσμη
3. Μονοχρωμάτορα ο οποίος είναι υπεύθυνος για την ανάλυση της ακτινοβολίας σε επιμέρους μήκη κύματος

4. Διάφανη κυψελίδα (γυάλινη ή πλαστική) για την τοποθέτηση του δείγματος
5. Ανιχνευτή ακτινοβολίας για τη μετατροπή του οπτικού σήματος σε ηλεκτρικό
6. Σύστημα μέτρησης που διαθέτει ενισχυτή σήματος και όργανο ανάγνωσης (υπολογιστής)

Για τη σωστή λειτουργίας της πηγής ακτινοβολίας θα πρέπει το φάσμα που εκπέμπει να είναι συνεχές και ομοιόμορφης, υψηλής έντασης στην περιοχή μήκους κύματος. Για την περιοχή υπεριώδους ακτινοβολίας (160-340nm), απαιτείται ηλεκτρική διέγερση υδρογόνου ή δευτερίου σε χαμηλή πίεση, ενώ για φάσμα ορατής ακτινοβολίας (340-780 nm) χρησιμοποιείται συνήθως ως πηγή, λυχνία νήματος βολφραμίου. Έπειτα, η ακτινοβολία που εκπέμπει η πηγή μέσω καθρεφτών κατευθύνεται στον μονοχρωμάτορα, οποίος διαχωρίζει την πολυχρωματική ακτινοβολία σε επιμέρους μήκη κύματος και μετατρέπει την ακτινοβολία σε μονοχρωματική.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των φωσφορικών ιόντων ήταν διπλής δέσμης της εταιρίας SHIMADZU (Μοντέλο UV-1601).



ΕΙΚΟΝΑ 3.5 Σχηματική διάταξη φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης [65].

Στα φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης, η δέσμη της μονοχρωματικής ακτινοβολίας διαχωρίζεται σε δυο επιμέρους δέσμες, με ένα κάτοπτρο, που ονομάζεται διαμοιραστής δέσμης. Η πρώτη δέσμη διέρχεται από την κυψελίδα, στην οποία περιέχεται το διάλυμα αναφοράς και η δεύτερη διέρχεται από την κυψελίδα, στην οποία έχει τοποθετηθεί το δείγμα. Το διάλυμα αναφοράς (τυφλό) δεν περιέχει την επιθυμητή ένωση. Στη συνέχεια, οι δέσμες κατευθύνοται μέσω φακών στους ανιχνευτές, οι οποίοι απορροφούν την ενέργεια των φωτονίων που προσκρούουν και τη μετατρέπουν σε ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο ενισχυθεί υπολογίζεται από το αντίστοιχο όργανο μέτρησης και καταγράφεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Το υλικό που είναι κατασκευασμένες οι κυψελίδες ευνοεί τη διέλευση της ακτινοβολίας, με το επιθυμητό μήκος κύματος. Έτσι για ακτινοβολία στην υπεριώδη περιοχή φάσματος χρησιμοποιούνται κυψελίδες από τηγμένη πυρίτια ή χαλαζία, ενώ για ακτινοβολία με μήκος κύματος στην περιοχή του ορατού, οι κυψελίδες είναι απλής πυριτικής υάλου ή πλαστικές. Επίσης οι κυψελίδες χρειάζεται να διαθέτουν καθαρά και κάθετα παράθυρα ως προς τη διεύθυνση της δέσμης, για τη μείωση των απωλειών από ανακλάσεις.Η οπτική διαδρομή που χρησιμοποιείται στο υπεριώδες και στο ορατό φάσμα αντιστοιχεί σε 1 cm.

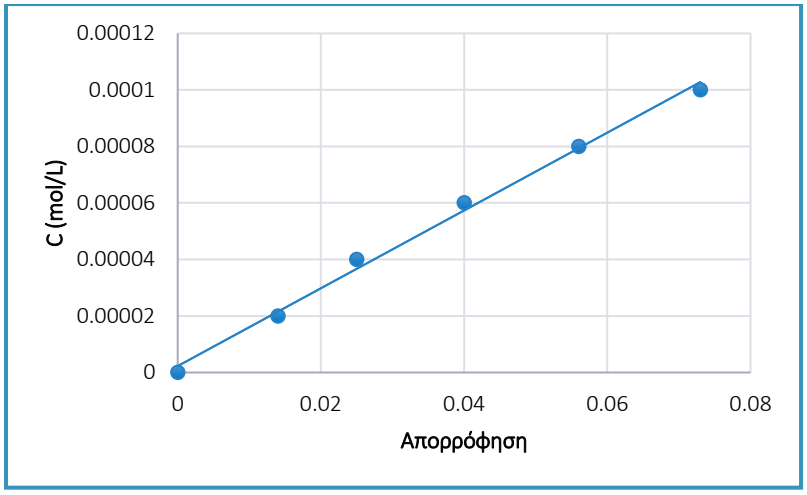
Για τα πειράματα που έλαβαν χώρα στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν πλαστικές κυψελίδες με επιθυμητό μήκος κύματος ακτινοβολίας στα 420nm στην περιοχή του ορατού φάσματος. Επίσης, οι ανιχνευτές του φασματοφωτόμετρου που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο είναι φωτοδίοδοι πυριτίου.

3.3.3 Μέτρηση συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων

Η μέθοδος μέτρησης των φωσφορικών ιόντων βασίζεται στη μέτρηση απορρόφησης της ακτινοβολίας στο ορατό φάσμα και συγκεκριμένα σε μήκος κύματος 420nm, σε pH=1, όπου τα φωσφορικά σχηματίζουν σύμπλοκο με τα μολυβδαινικά και βαναδικά ιόντα. Η μέθοδος εμφανίζει υψηλή αναλυτική ευαισθησία και η γραμμική περιοχή στην οποία ισχύει ο νόμος Beer είναι για συγκέντρωση φωσφορικών έως $1 \cdot 10^{-4}\ \frac{mol}{L}$.

Το αρχικό βήμα είναι η παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων φωσφορικών ιόντων με αραίωση κατάλληλων όγκων πρότυπου διαλύματος δισόξινου φωσφορικού νατρίου, NaH_2PO_4 0.1M τα οποία χρησιμοποιούνται για την χάραξη της καμπύλης βαθμονόμησης. Το διάλυμα των βαναδομολυβδαινικών ιόντων, ή αλλιώς εμφανιστικό διάλυμα, το οποίο απαιτείται για τον σχηματισμό του συμπλόκου με τα φωσφορικά ιόντα παρασκευάζεται από ανάμιξη διαλυμάτων υδροχλωρικού οξέος, HCl 2.5M, μολυβδαινικού αμμωνίου, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 3.53% και μεταβαναδικού αμμωνίου NH_4VO_3, 0.234% σε αναλογία (2:2:1). Στη συνέχεια αναμιγνύονται ίσοι όγκοι από το τυφλό διάλυμα, από κάθε πρότυπο διάλυμα φωσφορικών και από κάθε άγνωστο διάλυμα φωσφορικών με το εμφανιστικό διάλυμα σε αναλογία (1:1). Τα διαλύματα αυτά είναι σταθερά για 12-36 ώρες.

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στα 420nm και 24 ώρες μετά την ανάμιξη των διαλυμάτων και τον σχηματισμό του συμπλόκου. Τέλος, μετά τη μέτρηση της απορρόφησης του τυφλού και των προτύπων διαλυμάτων κατασκευάζεται το διάγραμμα της συγκέντρωσης των φωσφορικών συναρτήσει της απορρόφησης. Η συγκέντρωση των φωσφορικών στα δείγματα προσδιορίζεται από την μετρούμενη απορρόφηση και την καμπύλη βαθμονόμησης.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.3 Καμπύλη βαθμονόμησης πρότυπων διαλυμάτων ασβεστίου.

3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, SEM)

3.4.1 Γενικά

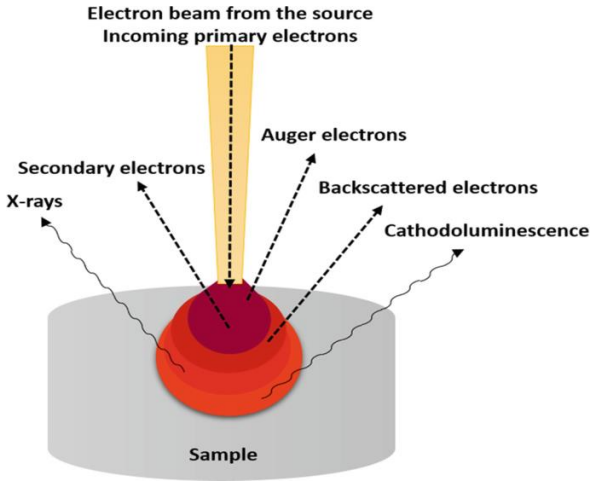
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) είναι μια σημαντική τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, ικανή να επιτύχει μια λεπτομερή εικόνα ενός σωματιδίου με υψηλή ποιότητα και χωρική ανάλυση. Η μέθοδος της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης δίνει πληροφορίες για τη μορφολογία, το σχήμα και το μέγεθος των κρυσταλλικών στερεών σωματιδίων. Παρέχει πληροφορίες για την επιφάνεια των στερεών και δίνει τη δυνατότητα ποιοτικής ανάλυσης των

στοιχείων που την αποτελούν με μεγάλη λεπτομέρεια. Στο ηλεκτρονιακό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια του στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και παράλληλα λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων και για τη χημική σύσταση του στερεού.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για ορατό φως και έτσι είναι εφικτή η εξέταση των δειγμάτων σε αρκετά μικρότερη κλίμακα μεγέθους, σε σχέση με το οπτικό μικροσκόπιο [66].

3.4.2 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης

Οι αλληλεπιδράσεις μίας δέσμης ηλεκτρονίων με ένα στερεό διακρίνονται σε ελαστικές και ανελαστικές. Στην πρώτη περίπτωση (ελαστικές αλληλεπιδράσεις) επηρεάζονται οι τροχιές των ηλεκτρονίων, χωρίς όμως να μεταβάλλονται οι ενέργειές τους. Στην περίπτωση των ανελαστικών συγκρούσεων μεταφέρεται όλη η ενέργεια των ηλεκτρονίων ή μέρος αυτής στο στερεό. Πλέον το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες Χ και κάποιες φορές εκπέμπει φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος. Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρουστεί με ένα άτομο τότε η κατεύθυνσή του αλλάζει με τη γωνία εκτροπής, η οποία για μια δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία ($0° - 180°$) , αλλά η ταχύτητά του μένει ανεπηρέαστη. Ετσι, ουσιαστικά η κινητική του ενέργεια παραμένει σταθερή. Πολλές φορές τα ηλεκτρόνια μετά από ανελαστική σύγκρουση χάνουν ενέργεια και έτσι παραμένουν προσκολλημένα στο στερεό. Αντίθετα, στην πιο συχνή περίπτωση της ελαστικής σύγκρουσης τα ηλεκτρόνια εξέρχονται από την επιφάνεια του στερεού ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Η διάμετρος της προσπίπτουσας δέσμης των ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή όταν εξέρχονται από το στερεό. Το γεγονός αυτό επιδρά περιοριστικά στη διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Επίσης, η ένταση της δέσμης των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τρεις παράγοντες, τον ατομικό αριθμό των στοιχείων που αποτελούν το στερεό, την τοπογραφία του δείγματος και την ένταση της προσπίπτουσας δέσμης [1].



ΕΙΚΟΝΑ 3.6 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ δέσμης ηλεκτρονίων και δείγματος [66].

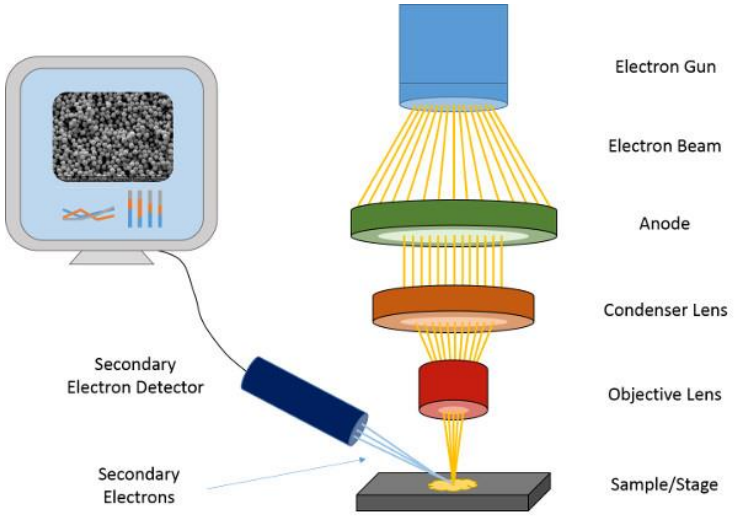
3.4.3 Οργανολογία

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τέσσερις βασικές διατάξεις:

I. το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων

II. το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης
III. το σύστημα πληροφοριών και τέλος
IV. το σύστημα κενού

Πιο συγκεκριμένα παράγεται δέσμη ηλεκτρονίων σε μία πηγή και εφαρμόζεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού. Συνήθως ως πηγή ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται ένα λεπτό νήμα μετάλλου σε σχήμα V, το οποίο διαρρέεται από ρεύμα και στην συνέχεια θερμαίνεται στους 2700K και εκπέμπει ηλεκτρόνια. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο μέταλλο είναι το βολφράμιο, διότι έχει χαμηλό έργο εξόδου και παράγει σταθερή δέσμη. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται επιταχύνονται μέσω οπής (10-50 μm) προς την άνοδο, λόγω της μεγάλης διαφοράς δυναμικού (40 keV) που εφαρμόζεται μεταξύ της καθόδου και της ανόδου. Στη συνέχεια, παράγεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Αυτό επιτυγχάνεται με χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης. Κατάλληλοι ανιχνευτές συλλέγουν τα σκεδαζόμενα κατά τη σάρωση ηλεκτρόνια και το λαμβανόμενο σήμα αντιστοιχεί σε δεδομένο σημείο της επιφάνειας. Το σήμα αποθηκεύεται σε υπολογιστή και μετατρέπεται τελικά σε εικόνα. Στην φωτογραφία, η οποία λαμβάνεται με μεγαλύτερη φωτεινότητα απεικονίζονται οι περιοχές, οι οποίες δίνουν ισχυρό σήμα στον ανιχνευτή, ενώ χαμηλής φωτεινότητας είναι οι περιοχές με ασθενές σήμα. Η προβαλλόμενη εικόνα έχει μια σαφή τρισδιάστατη ποιότητα καθώς τα ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα εστίασης σε μεγάλο βάθος.



ΕΙΚΟΝΑ 3.7 Σχεδιάγραμμα οργανολογίας ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) [67].

Οι φωτογραφίες για τα κρυσταλλικά στερεά των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής λήφθηκαν με το μικροσκόπιο σάρωσης LEO SUPRA VP, εφοδιασμένο με μονάδα μικροανάλυσης BRUKER AXS.

3.5 ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται για την παρατήρηση δειγμάτων υπό μεγέθυνση (σωματίδια από 0.1 mm μέχρι 0.1 μm) με τη βοήθεια του φωτός. Η μελέτη αυτή επιτυγχάνεται μέσω του ανακλώμενου ή του διερχόμενου φωτός. Αποτελείται από ένα σύστημα φακών,ένας

αντικειμενικός και ένας προσοφθάλμιος, οι οποίοι είναι διευθετημένοι κατάλληλα για τη μεγέθυνση του δείγματος μελέτης. Πιο συγκεκριμένα ένα σύνθετο οπτικό μικροσκόπιο αποτελείται από:

1. Σύστημα φωτισμού
2. Διάφραγμα (ίριδα)
3. Συμπυκνωτή φακό
4. Τράπεζα
5. Αντικειμενικό φακό
6. Προσοφθάλμιο φακό
7. Κοχλίες οριζόντιας και κάθετης μετακίνησης για καλύτερη εστίαση
8. Κοχλίες εστίασης, έναν μεγάλο εξωτερικό για αδρή και ένα μικρό εσωτερικό για λεπτή εστίαση



ΕΙΚΟΝΑ 3.8 Οπτικό μικροσκόπιο.

Αρχικά το δείγμα τοποθετείται πολύ κοντά στον αντικειμενικό φακό, ο οποίος σχηματίζει ένα πραγματικό και ανεστραμμένο είδωλό του με μέγεθος αντιστρόφως ανάλογο με την απόσταση ανάμεσα στο αντικείμενο που μελετάται και τον φακό. Στη συνέχεια το είδωλο μεγενθύνεται με τη βοήθεια του προσοφθάλμιου φακού, φθάνει στο μάτι του παρατηρητή. Η μελέτη επιφάνεια του δείγματος επιτυγχάνεται με το μηχανικό σύστημα (βάση στήριξης του οργάνου, την τράπεζα, στην οποία τοποθετείται το αντικείμενο, το βραχίονα με τους κοχλίες μετακίνησης της τράπεζας, τον οπτικό σωλήνα). Το αντικείμενο φωτίζεται κατάλληλα από τη λυχνία, η οποία είναι ενσωματωμένη στη βάση του μικροσκοπίου και η ένταση φωτός μπορεί να ρυθμιστεί από ρεοστάτη.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε οπτικό μικροσκόπιο του οίκου OLYMPUS, MODEL CHT, με προσοφθάλμιο φακό μεγέθυνσης 10x ενώ χρησιμοποιήθηκε αντικειμενικός φακός 40x και λυχνία τάσης 120V και ισχύος 30W. Το μικροσκόπιο ήταν συνδεδεμένο με κάμερα τύπου DinoEye Eyepiece με σκοπό τη λήψη εικόνων για την μετέπειτα μελέτη και επεξεργασία αυτών με χρήση του λογισμικού Image J.



ΕΙΚΟΝΑ 3.9 Οπτικό μικροσκόπιο OLYMPUS, model CHT.

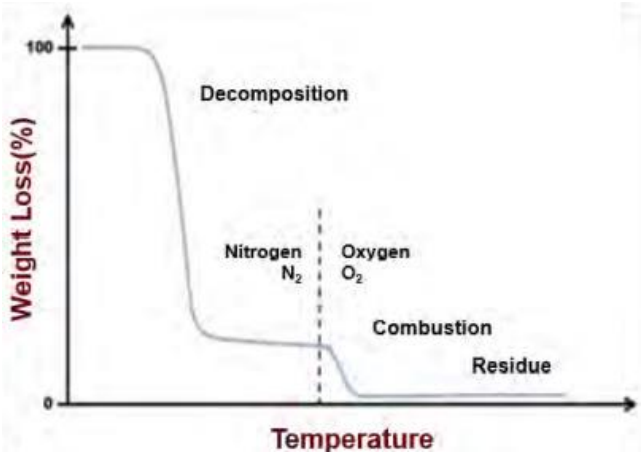
3.6 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA)

3.6.1 Γενικά

Ο όρος θερμική ανάλυση χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια ομάδα αναλυτικών τεχνικών με τις οποίες μετρείται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς αυτή αλλάζει με προγραμματισμένο τρόπο. Οι κύριες τεχνικές θερμικής ανάλυσης περιλαμβάνουν τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση ή ανάλυση θερμοσυμπίεσης (TGA), τη διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), τη θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (DSC), τη θερμομηχανική ανάλυση (TMA) και τη δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA). Αυτές οι τεχνικές διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις μετρούμενες παραμέτρους και τον τρόπο προγραμματισμού της θερμοκρασίας .

Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis, TGA) συνίσταται στη μελέτη της μεταβολής της μάζας ενός δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Αλλαγή στη μάζα του δείγματος δεν προκαλούνται από όλα τα θερμικά γεγονότα, όπως τήξη, κρυστάλλωση ή υαλώδης μετάπτωση, αλλά παρατηρείται σε ειδικές περιπτώσεις, όπως στις φυσικές διεργασίες προσρόφησης ή εκρόφησης αερίου, στην εξάχνωση, στην εξάτμιση και σε αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής, διάσπασης και αποσύνθεσης. Επίσης, η θερμοβαρυμετρική ανάλυση χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της θερμικής σταθερότητας των υπό εξέταση υλικών σε διάφορες συνθήκες.

Το διάγραμμα της μάζας του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, ονομάζεται θερμογράφημα. Σε ένα τέτοιο διάγραμμα, που ενδεικτικά παρουσιάζεται παρακάτω (Διάγραμμα), οι καλά διαγραφόμενες οριζόντιες γραμμές (πλατώ), σταθερού βάρους, αντιστοιχούν σε περιοχές θερμοκρασιών, στις οποίες οι ενώσεις θεωρούνται σταθερές και θερμοκρασιακά αμετάβητες. Το ποσοστό απώλειας μάζας μεταξύ των επίπεδων τμημάτων του γραφήματος αντιπροσωπεύει το χημικό είδος που χάνεται με την μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος [41].



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.4 Διάγραμμα μεταβολής μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας [33].

3.6.2 Οργανολογία

Στην παρούσα εργασία, η θερμική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε συσκευή του οίκου Thermal Analysis, Μοντέλο TGA Q50 (Εικόνα 3.10).



ΕΙΚΟΝΑ 3.10 Πειραματική διάταξη θερμοσταθμικής ανάλυσης εργαστηρίου, 1: φούρνος, 2: δισκίο Pt για τοποθέτηση του δείγματος, 3: Κυκλοφορικός ψύκτης για αντιστάθμιση της θερμοκρασίας, 4: ΗΥ για συλλογή και επεξεργασία δεδομένων.

Η συγκεκριμένη διάταξη της συσκευής θερμικής ανάλυσης αποτελείται:

- Ευαίσθητο μικροζυγό ακριβείας
- Φούρνο ελεγχόμενων συνθηκών
- Ρυθμιστή θερμοκρασίας
- Σύστημα καταγραφής του βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο
- Σύστημα επεξεργασίας των αποτελεσμάτων.

Η συσκευή είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή, για τον έλεγχο της λειτουργίας της συσκευής, του επιθυμητού θερμοκρασιακού εύρους, του ρυθμού θέρμανσης και ψύξης, της ροής του αδρανούς αερίου καθώς και της συλλογής και επεξεργασίας των δεδομένων.

Αρχικά, το υπό εξέταση δείγμα τοποθετείται σε δίσκο από πλατίνα, το οποίο αιωρείται στην θερμή ζώνη του φούρνου από έναν μικροζυγό ακριβείας. Ένα κατάλληλο θερμοζεύγος βρίσκεται πολύ κοντά στο δείγμα χωρίς να εφάπτεται με αυτό, προκειμένου ο ζυγός να ταλαντώνεται ελεύθερα. Με την αλλαγή της μάζας του δείγματος, η τάση ανύψωσης ή βύθισής του ανιχνεύεται από έναν γραμμικά μεταβλητό διαφορικό μετασχηματιστή. Ηλεκτρικό ρεύμα, το οποία διαπερνά το πηνίο της αντιστάθμισης, ασκεί δύναμη στον πυρήνα του μαγνήτη, για να επαναφέρει το δίσκο του ζυγού στην προκαθορισμένη θέση μηδέν. Το ρεύμα αυτό είναι ανάλογο της μεταβολής της μάζας του δείγματος.

Στην παρούσα εργασία περίπου 10mg στερεού θερμάνθηκαν υπό ροή αέρα και αζώτου ροής 40 ml/min, με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10^{o}C/min, από τους 25- 1000^{o}C.

3.7 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (IR)

3.7.1 Γενικά

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια από τις πιο σημαντικές αναλυτικές τεχνικές, με βασικό πλεονέκτημα τη δυνατότητα μελέτης δείγματος σε σχεδόν οποιαδήποτε κατάσταση. Ως τεχνική βασίζεται στις δονήσεις των ατόμων ενός μορίου. Το δείγμα υφίσταται υπέρυθρη ακτινοβολία και από τον προσδιορισμό του κλάσματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας η οποία απορροφείται σε συγκεκριμένη ενέργεια, προκύπτουν τα φάσματα υπερύθρου. Η ενέργεια στην οποία εμφανίζεται οποιαδήποτε κορυφή σε ένα φάσμα απορρόφησης αντιστοιχεί στη συχνότητα μιας δόνησης ενός μέρους μορίου του δείγματος [68].

Η περιοχή του υπερύθρου φάσματος του φωτός, διακρίνεται σε τρεις επιμέρους 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}).

Γενικά, υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, με συχνότητες στην περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, με την ύλη. Η απορρόφηση ενέργειας από τα μόρια υπό μορφή ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου, γίνεται κβαντισμένα και μετατρέπεται κυρίως σε ενέργεια δόνησης μεταξύ των ατόμων του μορίου. Οι δονήσεις αυτές, επιφέρουν αλλαγές στο μήκος των δεσμών που συνδέουν τα άτομα (δονήσεις τάσης, stretching modes), στη γωνία των δεσμών (δονήσεις κάμψης, bending modes), ή σε συνδυασμό αυτών. Η απορρόφηση ακτινοβολίας παρατηρείται σε μια στενή περιοχή συχνοτήτων, διαφορετική για κάθε είδος δεσμών, καθώς κάθε χημικός δεσμός σε ένα μόριο έχει διαφορετική ισχύ και διαφορετικά χαρακτηριστικά, όπως η μάζα των ατόμων, η ηλεκτραρνητικότητά τους [1].

Ένα φάσμα υπέρυθρου δίνει πληροφορίες σχετικά με το είδος των δεσμών στο μόριο, τη φύση των ατόμων, τη διάταξη τους, την ύπαρξη συγκεκριμένων ομάδων ή ιόντων. Συνδιάζοντας τα τα δεδομένα αυτά, γίνεται εφικτή είτε η ταυτοποίηση του χημικού είδους, είτε η ποσοτικοποίηση και η παρουσία του σε ένα μείγμα χημικών ουσιών.

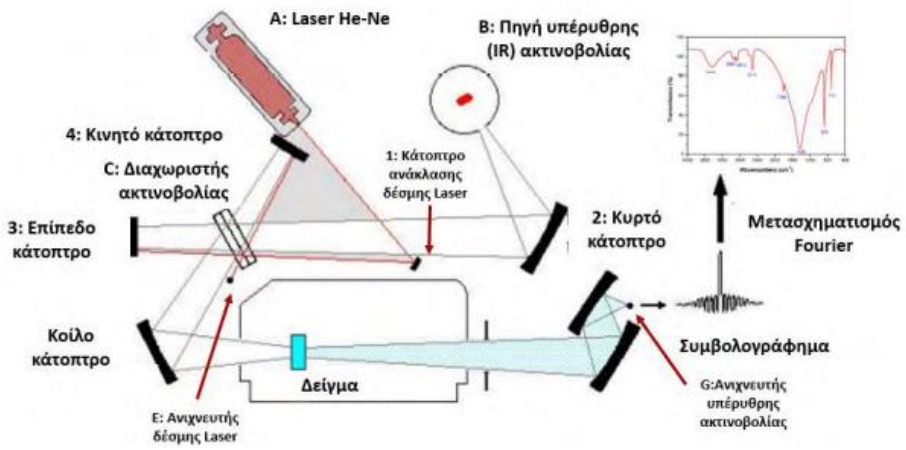
3.7.2 Οργανολογία

Τα φασματόμετρα υπερύθρου, είναι διαθέσιμα στο εμπόριο από τη δεκαετία του 1940, με τις σημαντικότερες εξελίξεις στη φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας να έχουν προκύψει από την εισαγωγή φασματομέτρων μετασχηματισμού Fourier. Η εφαρμογή της μεθόδου μετασχηματισμού Fourier έχει βελτιώσει δραματικά την ποιότητα των φασμάτων υπερύθρου ακτινοβολίας και ελαχιστοποίησε τον απαιτούμενο για τη λήψη δεδομένων χρόνο.

Τα βασικά μέρη ενός φασματοφωτόμετρου υπερύθρου αποτελούν:

- Πηγή υπερύθρου ακτινοβολίας
- Μονοχρωμάτορας, ο οποίος απαιτείται για το διαχωρισμό των διαφόρων συχνοτήτων
- Χώρος για την τοποθέτηση του δείγματος
- Ανιχνευτής.

Με εφαρμογή της τεχνολογίας και του μαθηματικού μοντέλου των μετασχηματισμών Fourier, ο μονοχρωμάτορας αντικαθίσταται και με κατάλληλο λογισμικό, η υπέρυθρη ακτινοβολία αφού περάσει μέσα από το δείγμα, αναλύεται μέσω ενός σαρωτικού συμβολομέτρου (scanning interferometer).



ΕΙΚΟΝΑ 3.11 Φασματόμετρο υπερύθρου με λειτουργία μετασχηματισμού Fourier [33].

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ (STOCK SOLUTIONS)

Όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή όλων των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, παρασκευάστηκαν από πρότυπα διαλύματα (stock):

- χλωριούχου νατρίου (NaCl) συγκέντρωσης 2M
- δισόξινου φωσφορικού νατρίου $(\mathrm{NaH_2PO_4})$ συγκέντρωσης 0.1M
- και διένυδρου χλωριούχου ασβεστίου $(CaCl_2 \cdot 2H_2O)$ συγκέντρωσης 0.1M

Για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων ζυγίστηκαν συγκεκριμένες ποσότητες από τα αντίστοιχα κρυσταλλικά στερεά για τις απαιτούμενες συγκεντρώσεις σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια σε βαθμονομημένη ογκομετρική φιάλη του 1L προσθέθηκε κάποια ποσότητα από τριπλά απεσταγμένο νερό (3D) και υπό μαγνητική ανάδευση ακολούθησε σταδιακή προσθήκη της προζυγισμένης ποσότητας του στερεού. Άφου το στερεό διαλύθηκε πλήρως η ογκομετρική φιάλη συπληρώθηκε με απεσταγμένο νερό (3D) έως τη χαραγή. Τα πρότυπα διαλύματα μετά την παρασκευή τους διηθήθηκαν υπό κενό με φίλτρα οξικής κυτταρίνης, Cellulose Acetate (CA), πορώδους 0.2nm (Sartorius). Τέλος, αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά δοχεία (1L) για περεταίρω χρήση, ενώ το διάλυμα του δισόξινου φωσφορικού νατρίου $(\mathrm{NaH_2PO_4})$ διατηρήθηκε στο ψυγείο στους 4°C για την συντήρηση της συγκέντρωσής του.

Προκειμένου να επιτύχουμε μεγαλύτερη ακρίβεια κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων το διάλυμα του χλωριούχου ασβεστίου προτυποποιήθηκε με χρήση ατομικής απορρόφησης και το διάλυμα του δισόξινου φωσφορικού νατρίου με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH, 0.1M), ώστε να είναι γνωστή η ακριβή τους συγκέντρωση.

4.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Σε κάθε πείραμα της παρούσας εργασίας γινόταν συνεχής χρήση ηλεκτροδίου για την μέτρηση του pH του διαλύματος. Για την αξιοπιστία του ηλεκτροδίου ελεγχόταν συχνά η ποσότητα του χλωριούχου καλίου (KCl) στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου ώστε να διατηρείται επαρκής. Επίσης, πριν την έναρξη κάθε πειράματος απαραίτητη ήταν η βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέσω ρυθμιστικών διαλυμάτων γνωστού pH (buffer solutions) , για αξιοπιστία στη μέτρηση των τιμών του pH του διαλύματος κάθε χρονική στιγμή. Στο σύνολο παρασκευάστηκαν τρία ρυθιστικά διαλύματα, με αντίστοιχο τρόπο όπως τα πρότυπα διαλύματα, με pH 4.008 , 7.414 και 9.181 σε θερμοκρασία δωματίου 25°C [69]. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ποσότητες των ζυγισμένων στερεών για τα ρυθμιστικά διαλύματα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 Ποσότητες των κρυσταλλικών στερεών για κάθε ρυθμιστικό διάλυμα και οι αντίστοιχες τιμές pH (25° C).

pH πρότυπων ρυθμιστικών διαλυμάτων	Κρυσταλλικά στερεά	Ποσότητες (gr)
4.008	$\mathrm{C_8H_5(KO_4)_3}$	10.12
7.414	$\mathrm{KH_2PO_4}$	1.183
	$\mathrm{Na_2HPO_4}$	4.319
9.181	Borax $(\mathrm{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}$	3.814

Στη συνέχεια όπως και στα stock διαλύματα οι προζυγισμένες ποσότητες προσθέθηκαν μαζί με τριπλά απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη 1L. Ακολούθησε ανάδευση για πλήρη διάλυση του

στερεού και προσθήκη επιπλέον ποσότητας νερου (3D) μέχρι τη χαραγή. Έπειτα τα ρυθμιστικά διαλύματα διηθήθηκαν υπό κενό με φίλτρα οξικής κυτταρίνης, Cellulose acetate (CA), 0.2nm για πλήρη καθαρότητα, αποθηκεύτηκαν σε δοχεία 1L και φυλάσσονταν συνεχώς στο ψυγείο, για τη συντήρησή τους.

4.3 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΦΥΤΡΑ HAP

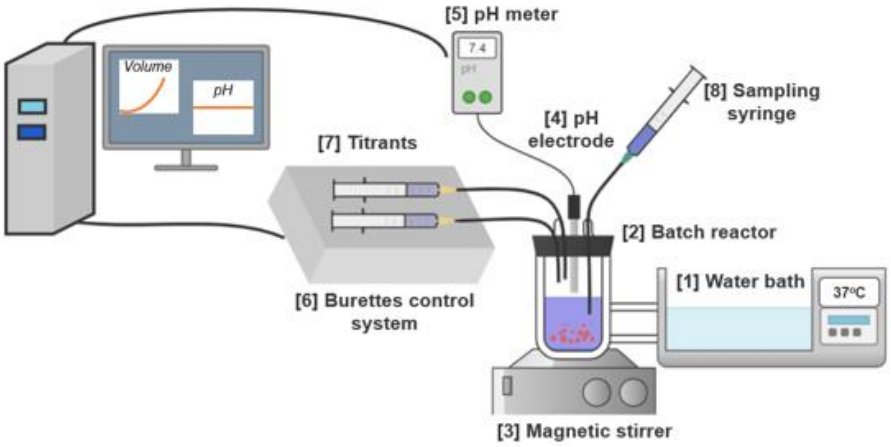
Η πρώτη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο αφορούσε τη μελέτη ανάπτυξης υδροξιαπατίτη πάνω σε σύνθετα κρυσταλλικά υποστρώματα και συγκεκριμένα σε φύτρα υδροξυαπατίτη (HAP seeds). Τα φύτρα που χρησιμοποιήθηκαν, παρασκευάστηκαν και ταυτοποιήθηκαν στο εργαστήριο και είχαν ειδική επιφάνεια, BET 71 $\mathrm{m^2 g^{-1}}$. Στα πειράματα μελετήθηκαν συγκεντρώσεις ιόντων ασβεστίου στα υπέρκορα διαλύματα από 1.64-1.72mM, με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων, ώστε να τηρείται η αναλογία $\mathrm{Ca/P} = 1.67$. Η ποσότητα των φύτρων υδροξυαπατίτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίδια σε όλα τα πειράματα και ίση με 10mg σε συνολικό όγκο διαλύματος 200ml. Η κρυσταλλική ανάπτυξη HAP έλαβε χώρα σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού και pH=7.4. Επίσης, καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 37℃ για καλύτερη προσομοίωση των συνθηκών του ανθρώπινου οφθαλμού.

Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ρυθμών κρυσταλλικής ανάπτυξης, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για την κινητική της κρυσταλλικής ανάπτυξης του HAP.

4.3.1 Πειραματική διάταξη

Στα πειράματα κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP προς μελέτη της κινητικής χρησιμοποιήθηκε ένας διπλότοιχος θερμοστατούμενος αντιδραστήρας διαλείποντος έργου από γυαλί PYREX®. Στο εσωτερικό των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα υπήρχε διαρκής κυκλοφορία νερού από θερμοστατούμενο υδατόλουτρο μέσω αντλίας, προκειμένου η θερμοκρασία να ελέγχεται και να διατηρείται σταθερή στους $37 \pm 0.5℃$. Η παρασκευή του υπέρκορου διαλύματος στο εκάστοτε πείραμα γινόταν μέσα στον αντιδραστήρα υπό μαγνητική ανάδευση για την εξασφάλιση της ομοιογένειας του διαλύματος. Επίσης, ο αντιδραστήρας σφραγιζόταν με καπάκι από πολυαμίδιο,το οποίο διέθετε τέσσερις οπές. Η πρώτη οπή ήταν για την είσοδο του συνδυασμένο ηλεκτροδίου υάλου-Ag/AgCl, για τη μέτρηση του pH, το οποία ήταν συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω κατάλληλης διάταξης και λογισμικού καταγραφής. Το αναλογικό σήμα του ηλεκτροδίου μετατρεπόταν σε ψηφιακό και μεταβιβαζόταν σε μονάδα ελέγχου που ήταν συνδεδεμένη με τον υπολογιστή και με σύστημα βηματικού κινητήρα, ο οποίος μετακινούσε δύο μηχανικά συζευγμένες σύριγγες. Όταν καταγραφόταν πτώση του pH κατά 0.005 μονάδες, σε σχέση με την τιμή αναφοράς (7.4 ± 0.1) η οποία καθοριζόταν στην έναρξη του εκάστοτε πειράματος, γινόταν προσθήκη διαλυμάτων τιτλοδότησης στο διάλυμα από τις σύριγγες και σε όλη τη διάρκεια του πειράματος καταγραφόταν ο προστιθέμενος όγκος των αντιδραστηρίων σε συνάρτηση με το χρόνο. Η δεύτερη οπή χρησιμοποιούταν για την είσοδο των αντιδραστηρίων από τις δύο μηχανικά συζευγμένες σύριγγες στο υπέρκορο διάλυμα κατά τη μεταβολή του pH. Οι προχοΐδες αυτές περιείχαν υδατικά διαλύματα χλωριούχου ασβεστίου και φωσφορικού νατρίου, υδροξειδίου του νατρίου αντίστοιχα. Από την τρίτη εισερχόταν στο διάλυμα ροή αζώτου ($\mathrm{N_2}$), κορεσμένο σε υδρατμούς, για την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για την αποφυγή διείσδυσης διοξειδίου του άνθρακα ($\mathrm{CO_2}$) από τον ατμοσφαιρικό αέρα, η οποία θα είχε ως αποτέλεσμα την οξίνιση των διαλυμάτων. Η τελευταία οπή χρησιμοποιούταν για δειγματοληψία μέσω σύριγγας.

Στο πέρας κάθε πειράματος η ανάκτηση του κρυσταλλικού στερεού γινόταν με διήθηση υπό κενό και ο χαρακτηρισμός του με φυσικοχημικές τεχνικές, οι οποίες αναφέρονται εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 3.



ΕΙΚΟΝΑ 4.1 Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης, [1] Θερμοστατούμενο υδατόλουτρο, [2]Διπλότοιχο θερμοστατούμενο δοχείο Pyrex®, [3]Μαγνητικός αναδευτήρας, [4]Ηλεκτρόδιο μέτρησης pH, [5]pH-μετρο, [6]Σύστημα ελέγχου των συζευγμένων προχοΐδων, [7]Συζευγμένες προχοΐδες, [8] Σύριγγα δειγματοληψίας.

4.3.2 Πειραματική διαδικασία

Το πρώτο βήμα για την προετοιμασία κάθε πειράματος περιλάμβανε την έναρξη λειτουργίας του υδατόλουτρου ώστε ο αντιδραστήρας να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, ($37℃$). Σημαντικό ήταν επίσης τα πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα και τα προτυπα διαλύματα για την παρασκευή αντιδραστηρίων (stock) να βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα ακολουθούσε η βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέσω των διαλυμάτων γνωστού pH (buffer) για ακρίβεια στη μέτρηση pH του υπέρκορου διαλύματος.

Το υπέρκορο διάλυμα σε κάθε πείραμα παρασκευαζόταν στον διπλότοιχο αντιδραστήρα με ταυτόχρονη ανάμειξη διαλυμάτων χλωριούχου ασβέστιου ($CaCl_2$) και δισόξινου φωσφορικού νατρίου (NaH_2PO_4) από ίσους όγκους των 100ml. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο διάλυμα δισόξινου φωσφορικού νατρίου γινόταν προσθήκη χλωριούχου νατρίου (NaCl) 2M για την διατήρηση σταθερής ιοντικής ισχύος του υπέρκορου διαλύματος. Στα πρώτα δέκα λεπτά ανάδευσης του υπέρκορου διαλύματος η τιμή του pH σταθεροποιούταν σε μία τιμή (περίπου ίσο με 4.7) και έπειτα με προσθήκη καυστικού νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 1M καθοριζόταν η αρχική τιμή του pH του πειράματος ίση με 7.4 ± 0.1, η οποία οριζόταν ως τιμή αναφοράς (set point). Στην συνέχεια γινόταν προσθήλη προζυγισμένης ποσότητας κρυσταλλικών φύτρων HAP, ίσης με 10mg (παρόμοια σε κάθε πείραμα). Αμέσως μετά την προσθήκη των φύτρων στο διάλυμα ξεκινούσε η κρυσταλλική ανάπτυξη, η οποία προκαλούσε πτώση του pH, εξαιτίας της απελευθέρωσης κατιόντων υδρογόνου στο διάλυμα. Επειδή η μελέτη της κρυσταλλικής ανάπτυξης έγινε με τη μέθοδο διατήρησης σταθερής σύστασης ενεργοτήτων και pH, (μέθοδος σταθερής σύστασης), η μεταβολή αυτή σηματοδοτούσε και τη ρίψη στο υπέρκορο διάλυμα, κατάλληλης ποσότητας αντιδραστηρίων από τις δύο μηχανικά συζευγμένες σύριγγες.

Αναλυτικότερα οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων τιτλοδότησης για τις σύριγγες Α και Β παρουσιάζονται στη συνέχεια:

Διάλυμα Α:

$$[CaCl_2]_{TA} = C_{eff} + 2 \cdot [CaCl_2]_R \quad (4.1)$$

Διάλυμα Β:

$$[NaCl_2]_{TA} = 2 \cdot [NaCl_2]_R - 2 \cdot C_{eff} \quad (4.2)$$

$$[NaH_2PO_4]_{TA} = \frac{3}{5} \cdot C_{eff} + 2 \cdot [NaH_2PO_4]_R \quad (4.3)$$

$$[NaOH]_{TB} = \frac{7}{5} \cdot C_{eff} + 2 \cdot [NaOH]_R \quad (4.4)$$

Όπου: $C_{eff} = x \cdot [CaCl_2]_R$, με x έναν συντελεστή που καθορίζεται από τη ταχύτητα καταβύθισης και προσδιορίζεται από προηγούμενα πειράματα που έχουν γίνει με δοκιμή και σφάλμα, και δείχνει πόσο πιο πυκνά χρειάζεται να είναι τα διαλύματα στις δύο συζευγμένες προχοΐδες (titrants) ώστε η σύσταση στον διάλυμα εργασίας του αντιδραστήρα να παραμένει σταθερή [1]. Στην περίπτωση των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής το x λήφθηκε ίσο με 10. Με τον δείκτη R δηλώνονται οι συγκεντρώσεις των ενώσεων στο υπέρκορο διάλυμα και με τους δείκτες ΤΑ και ΤΒ οι συγκεντρώσεις των ενώσεων στις αντίστοιχες σύριγγες.

Σε όλη τη διάρκεια κάθε πειράματος λαμβάνονταν δείγματα (του 1ml) από το υπέρκορο διάλυμα και με διήθηση διαχωριζόταν το στερεό από την υδατική φάση. Στη συνέχεια τα δείγματα αναλύονταν ως προς τη συγκέντρωση ασβεστίου (Ca^{+2}) με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) και των φωσφορικών ιόντων (PO_4^{-3}) με φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης (UV/VIS) για να επιβεβαιωθεί η σταθερότητα του υπερκορεσμού.

4.3.3 Υπολογισμός ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης

Προς μελέτη της κινητικής της καταβύθισης, από τα διαγράμματα του προστιθέμενου όγκου των αντιδραστηρίων, για τη διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, συναρτήσει του χρόνου προσδιορίσθηκε ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης του υδροξυαπατίτη στους κρυστάλλους HAP ως εξής:

$$Rate = \frac{\frac{dV}{dt}\left(\frac{ml}{s}\right) \cdot 60\left(\frac{s}{min}\right) \cdot 0.001\left(\frac{L}{ml}\right) \cdot C_{eff}\left(\frac{mol_{Ca}}{L}\right) \cdot \frac{1}{5}\left(\frac{mol_{HAP}}{mol_{Ca}}\right)}{SSA\left(\frac{m^2}{g}\right) \cdot m_{seeds}(g)} \quad (4.5)$$

Όπου:

- $\frac{dV}{dt}$ η κλίση του διαγράμματος προστιθέμενου όγκου διαλυμάτων στον αντιδραστήρα
- C_{eff} η συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου στον διάλυμα εργασίας
- SSA η ειδική επιφάνεια των κρυσταλλικών φύρων HAP $\left(71 \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{g}}\right)$
- m_{seeds} η μάζα των φύτρων HAP

Η κλίση της καμπύλης όγκου-χρόνου για τον υπολογισμό του ρυθμού στο κάθε πείραμα, λήφθηκε στο 5% του ποσοστού κρυστάλλωσης των φύτρων.

Στη συνέχεια υπολογίσθηκε ο σχετικός υπερκορεσμός μέσω του λογισμικού Phreeqc Interactive [70],το οποίο περιέχει βάση δεδομένων που λαμβάνει υπόψη όλες τις χημικές ισορροπίες για την καταβύθιση του φωσφορικού ασβεστίου.

$$SR = 10^{SI} \tag{4.6}$$

και

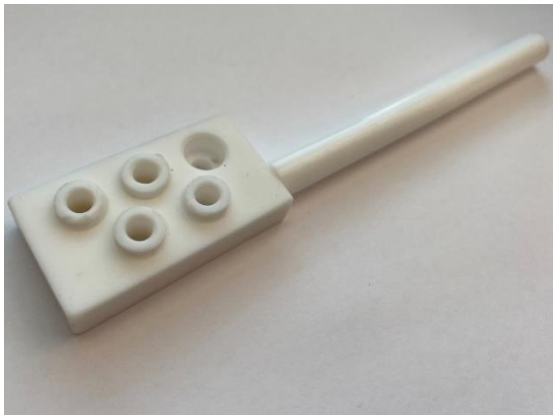
$$\sigma = SR^{1/\mathrm{v}} - 1 \tag{4.7}$$

Όπου:

- SI το supersaturation intex που λαμβάνεται από το λογισμικό Phreeqc
- SR ο υπερκορεσμός
- σ ο σχετικός υπερκορεσμός
- v ο αριθμός των πλεγματικών ιόντων του στερεού που κρυσταλλώνεται και είναι ίσος με 9 στην περίπτωση του υδροξυαπατίτη.

4.4 Ασβεστοποιηση υδροφιλων ενδοφακων PHEMA

Κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε ασβεστοποίηση υδρόφιλων ενδοφακών, οποίοι ήταν κατασκευασμένοι από συνδυασμό του υδροξυαιθυλμεθακρυλικού (poly-HEMA) και του υδρόφιλου ακρυλικού μονομερούς περιεκτικότητας σε νερό 18% κ.β. Τα δοκίμια των ενδοφακών, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είχαν συνολική γεωμετρική επιφάνεια $1.24 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m}^2$ και για κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τρεις ενδοφακοί. Στα υπέρκορα διαλύματα που παρασκευάστηκαν η συγκέντρωση του ολικού ασβεστίου ήταν από $1.68 - 1.72\mathrm{mM}$ με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ολικών φωσφορικών σε αναλογία Ca/P ίση με 1.67 ($\sigma_{HAP} = 9.80 - 9.99$). Η διαδικασία των πειραμάτων που έλαβαν χώρα ήταν παρόμοια με την αντίστοιχη στα πειράματα καταβύθισης φύτρων υδροξυαπατίτη με τη διαφορά ότι το υπόστρωμα, για την έναρξη της πυρηνογένεσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης του HAP, αποτελούταν από τους τρεις υδρόφιλους ενδοφακούς σε συνολικό όγκο διαλύματος 200ml. Σε όλη τη διάρκεια η σύσταση του υπέρκορου διαλύματος ήταν σταθερή όπως και η θερμοκρασία στους $37℃$ και το pH ίσο με 7.40. Η έναρξη κάθε πειράματος γινόταν με την εισαγωγή των ενδοφακών, οι οποίοι ήταν στερεωμένοι σε δειγματοφορέα, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 4.2, που επέτρεπε τη συνεχή επαφή όλων των επιφανειών των ενδοφακών με το διάλυμα. Η εισαγωγή των ενδοφακών στον αντιδραστήρα γινόταν μετά την παρασκευή των υπέρκορων διαλυμάτων.



ΕΙΚΟΝΑ 4.2 Δειγματοφορέας στήριξης των ενδοφακών κατά την εισαγωγή τους στα υπέρορα διαλύματα.

Κατά την έναρξη κάθε πειράματος μετά από μετρήσιμο χρόνο που κυμαινόταν από 30 λεπτά έως 5 ώρες αναλόγως του υπερκορεσμού των διαλυμάτων, ξεκινούσε η κρυσταλλική ανάπτυξη, η οποία ήταν εμφανής λόγω της μείωσης του pH. Η μεταβολή του pH κατά 0.005 μονάδες σηματοδοτούσε προσθήκη κατάλληλου όγκου των αντιδραστηρίων από τις δύο μηχανικά συζευγμένες σύριγγες στο υπέρκορο διάλυμα. Σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων καταγραφόταν τόσο το pH όσο και ο προστιθέμενος όγκος από τις προχοΐδες. Επίσης σε τυχαία χρονικά διαστήματα γινόταν δειγματοληψία, διηθούνταν και στα διηθήματα μετρούνταν οι συγκεντρώσεις ασβεστίου και φωσφορικών με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) και φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης (UV/VIS), αντίστοιχα. Μετά το πέρας κάθε πειράματος, γινόταν διήθηση υπο κενό στο υπέρκορο διάλυμα, ενώ για την μελέτη των εναποθέσεων των ενδοφακών χρησιμοποιήθηκε οπτικό μικροσκόπιο και μικροσκόπιο ηλεκτρονιακής σάρωσης SEM.

Ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης στην επιφάνεια των ενδοφακών προσδιορίστηκε με ανάλογο τρόπο με την κρυσταλλική ανάπτυξης του υδροξυαπατίτη σε φύτρα HAP, με τη διαφορά ότι εκφράζονταν πλέον ως προς την γεωμετρική επιφάνεια των ενδοφακών:

$$Rate = \frac{\frac{dV}{dt}\left(\frac{ml}{s}\right) \cdot 60\left(\frac{s}{min}\right) \cdot 0.001\left(\frac{L}{ml}\right) \cdot \frac{C_{eff}}{5}\left(\frac{mol_{Ca}}{L}\right)}{A\ (m^2)} \qquad (4.8)$$

Όπου:

- $\frac{dV}{dt}$ η κλίση του διαγράμματος προστιθέμενου όγκου διαλυμάτων στον αντιδραστήρα
- C_{eff} η συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου του υπέρκορου διαλύματος
- $A = 3.72 \cdot 10^{-4}\ (m^2)$ η ολική γεωμετρική επιφάνεια των ενδοφακών κάθε πειράματος

4.5 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΦΥΤΡΑ HAP ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ GO

Η τρίτη σειρά πειραμάτων , τα οποία διεξήχθησαν, αφορούσε στην μελέτη της κρυσταλλικής ανάπτυξης υδροξυαπατίτη σε φύτρα HAP με εναπόθεση του GO σε υπέρκορα διαλύματα. Η περιοχή τιμών συγκέντρωσης (ολικού) ασβεστίου στα υπέρκορα διαλύματα ήταν μεταξύ 1.68-1.72mM, και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις (ολικών) φωσφορικών, ήσαν ανάλογες, ώστε ο γραμμομοριακός λόγος Ca/P να ισούται με 1.67, (περιοχή τιμών σχετικού υπερκορεσμού $9.80<\sigma_{HAP}<9.99$). Αρχικά ποσότητα

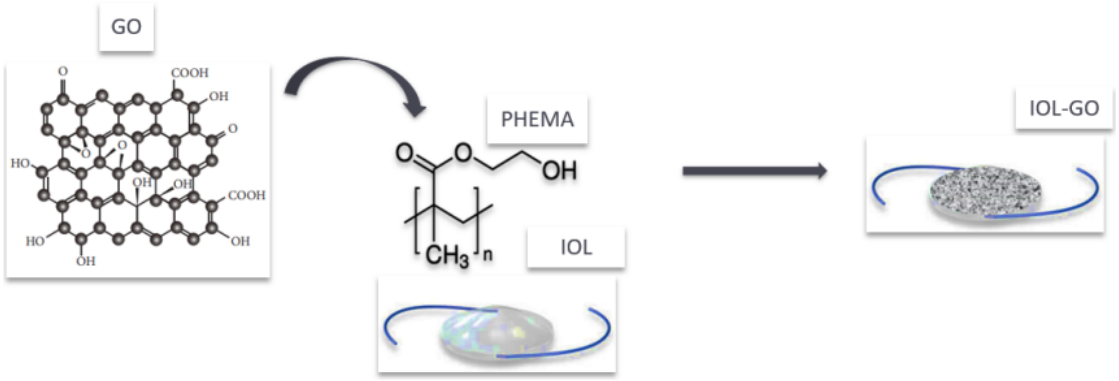
φύτρων HAP παρέμενε σε επαφή υπό ανάδευση με αιώρημα GO σε νερό συγκεντρώσεων $5 \cdot 10^{-4}$ % w/v, 10^{-2} % w/v και $5 \cdot 10^{-2}$ % w/v για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Η ανάκτηση του στερεού γινόταν με διήθηση από ημιούς μεμβράνης, το οποίο ξηραινόταν σε φούρνο στους 70℃ για περίπου 15 λεπτά και έπαιρνε μορφή πούδρας. Στη συνέχεια σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονταν 10mg του στερεού, τα οποία χρησιμοποιούνταν ως υπόστρωμα, το οποίο εισάγοταν στα υπέρκορα διαλύματα. Η διαδικασία των πειραμάτων ήταν ίδια με την αντίστοιχη της πρώτης σειράς (Ενότητα 4.1). Τα πειράματα έγιναν υπό συνθήκες διατήρησης σταθερής σύστασης σε σταθερό pH ίσο με 7.4 και θερμοκρασία 37℃ και η έναρξη των πειραμάτων γινόταν με την προσθήκη του προζυγισμένου στερεού στο υπέρκορο διάλυμα του αντιδραστήρα. Καθ' όλη τη διάρκεια της κρυσταλλικής ανάπτυξης λαμβάνονταν δείγματα από το υπέρκορο διάλυμα και μετά το διαχωρισμό από το στερεό με διήθηση, γινόταν ανάλυση της συγκέντρωσης ασβεστίου και φωσφορικών στο διήθημα.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα σε υπερκορεσμό σ_{HAP}=10.34. Στο ένα με εισαγωγή αιρωρήματος GO συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ % w/v στο υπέρκορο διάλυμα του αντιδραστήρα και στο δεύτερο χωρίς την παρουσία του αιωρήματος GO.

Ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση (4.5) με ειδική επιφάνεια BET ίση με $71 \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{g}}$. Μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας (BET) έδειξαν ότι η εναπόθεση GO δεν επηρεάζει την ειδική επιφάνεια των φύτρων HAP.

4.6 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΣΕ ΥΔΡΟΦΙΛΟΥΣ ΕΝΔΟΦΑΚΟΥΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΥΤΩΝ

Στη συνέχεια της πειραματικής μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις GO σε υδρόφιλους ενδοφακούς PHEMA. Αυτό επιτεύχθηκε με την αιώρηση των ενδοφακών σε διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων ως προς οξείδιο του γραφενίου, υπό ανάδευση στους 37℃. Πιο συγκεκριμένα, οι ενδοφακοί παρέμειναν σε επαφή με αιωρήματα GO σε νερό για 5 έως 7 ημέρες και δοκιμάστηκαν συγκεντρώσεις GO από $2 \cdot 10^{-4}$ έως $3 \cdot 10^{-2}$% w/v $\left(\text{ή } 10 \frac{\mu\mathrm{g}}{\mathrm{L}} - 30 \frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{L}}\right)$. Στη συνέχεια οι ενδοφακοί με το επίστρωμα GO εξετάστηκαν μορφολογικά με χρήση οπτικού μικροσκοπείου και με μικροσκόπιο ηλεκτρονιακής σάρωσης, SEM και επιβεβαιώθηκε η πλήρης επικάλυψη της επιφανείας τους.



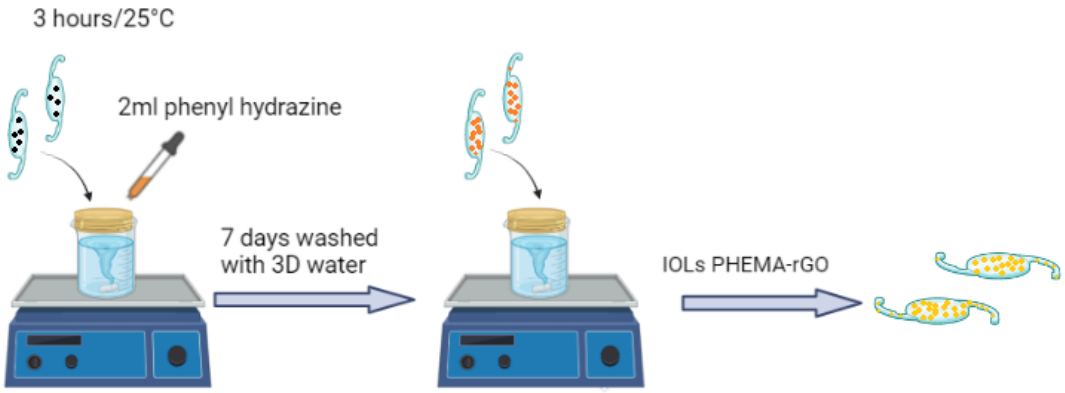
ΕΙΚΟΝΑ 4.3 Απεικόνιση αλληλεπίδρασης PHEMA και GO κατά την επικάλυψη των ενδοφακών.

Οι ενδοφακοί στους οποίους έγινε εναπόθεση με GO μελετήθηκαν στην συνέχεια ως προς την δυνατότητα ασβεστοποίησης του. Για τον λόγο αυτό μελετήθηκε η ασβεστοποίηση σε υπέρκορα

διαλύματα, σε σταθερό υπερκορεσμό, στα οποία εισήχθησαν στα υπέρκορα διαλύματα υδρόφιλοι ενδοφακοί με επικάλυψη GO. Οι τιμές σχετικού υπερκορεσμού των υπερκόρων διαλυμάτων ήταν μεταξύ 9.80 έως 9.99 και η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν παρόμοια με την περιγραφόμενη στην Ενότητα 4.2. Ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης στην επιφάνεια των ενδοφακών υπολογίσθηκε και σε αυτή την περίπτωση μέσω της εξίσωσης 4.8.

4.7 ΑΝΑΓΩΓΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΣΕ ΓΡΑΦΕΝΙΟ (rGO) ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΥΤΩΝ

Στην συνέχεια επιχειρήθηκε η αναγωγή των ήδη επικαλυμένων με GO IOL, με σκοπό τον σχηματισμό στην επιφάνειά τους επιστρώσεως rGO. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο φαινυλυδραζίνη στους 25℃ [71]. Συγκεκριμένα, οι ενδοφακοί βρίσκονταν σε επαφή με διάλυμα φαινυλυδραζίνης υπό ανάδευση για 3 ώρες και για τις επόμενες 7 ημέρες αναδεύονταν σε νερό 3D με σκοπό την έκπλυση τυχόν υπολλειμάτων της φαινυλυδραζίνης. Στην συνέχεια οι ενδοφακοί με το επίστρωμα του rGO, εισήχθησαν σε υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου, προκειμένου να μελετηθεί η δραστικότητά τους ως προς την πυρηνογένεση και κρυσταλλική ανάπτυξη του HAP.

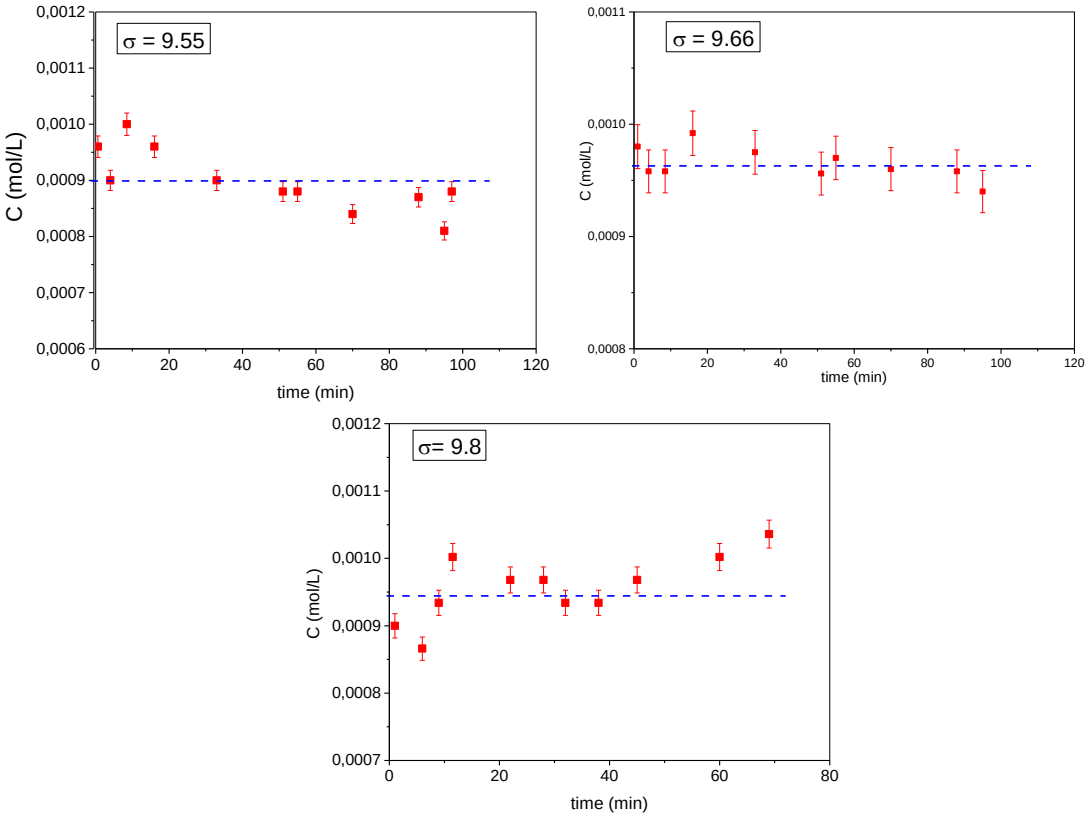


ΕΙΚΟΝΑ 4.4 Πειραματική διαδικασία αναγωγής GO σε rGO.

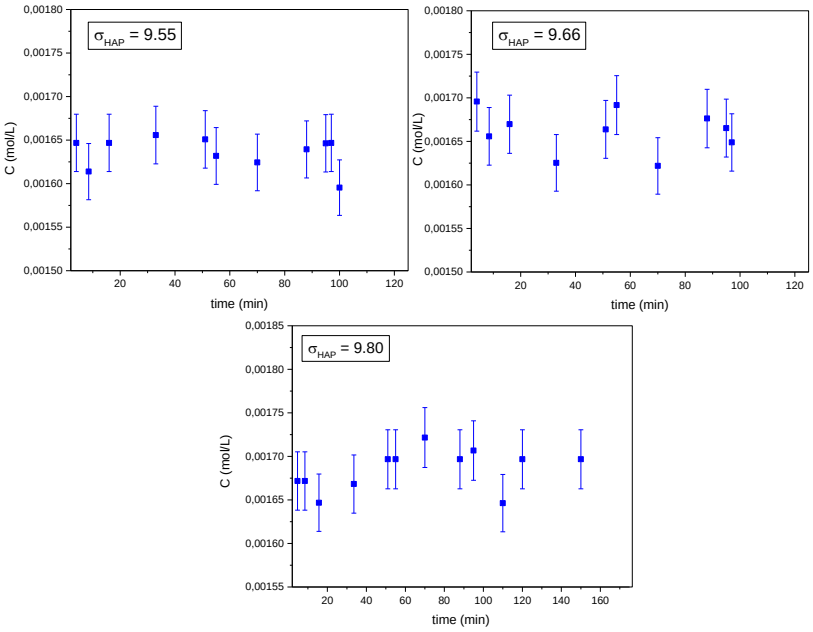
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ ΣΕ ΦΥΤΡΑ ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ

Κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε φύτρα HAP σε υπέρκορα διαλύματα υπολογίστηκε ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης συναρτήσει του σχετικού υπερκορεσμού, σ_{HAP}, στην περιοχή τιμών, 9.55-9.99. Στα Διαγράμματα 5.1 και 5.2, παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά διαγράμματα των συγκεντρώσεων ασβεστίου και φωσφορικών συναρτήσει του χρόνου καθόλη τη διάρκεια της κρυσταλλικής ανάπτυξης του HAP σε σταθερό υπερκορεσμό. Όπως φαίνεται οι συγκεντρώσεις αυτών παρέμεναν σταθερές κατά τη διάρκεια της κρυσταλλικής ανάπτυξης, λόγω των αντιδραστηρίων τιτλοδότητσης, τα οποία προστέθηκαν στο διάλυμα για τη διατήρηση του υπερκορεσμού. Η σταθερότητα της συγκέντρωσης των ιόντων ασβεστίου και φωσφορικών στο διάλυμα καθώς και της τιμής του pH επιβεβαιώνουν τη σταθερή σύσταση των υπέρκορων διαλυμάτων, στα οποία μελετήθηκε η κρυσταλλική ανάπτυξη ττου HAP.

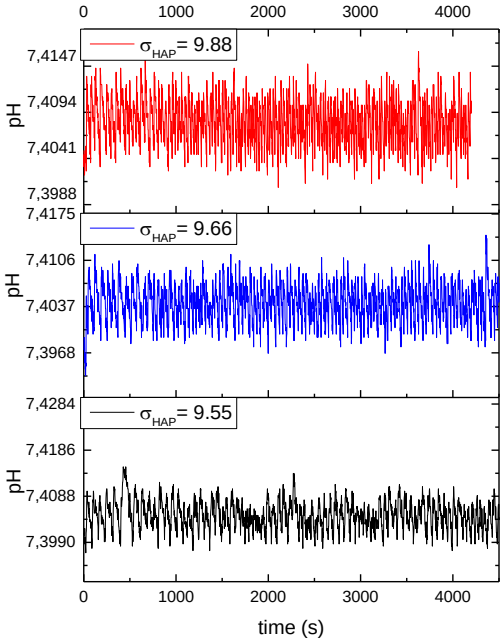


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.1 Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη φύτρων HAP σε σταθερό υπερκορεσμό σ_{HAP}=9.55, 9.66 και 9.8 ϑ=37 °C, pH=7.4, 0.15 M NaCl.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.2 Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης των ιόντων ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη φύτρων HAP σε σταθερό υπερκορεσμό. σ_{HAP}=9.55, 9.66 και 9.8, ϑ=37 °C, pH=7.4, 0.15 M NaCl.

Στο Διάγραμμα 5.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα μεταβολής του pH συναρτήσει του χρόνου για την κρυσταλλική ανάπτυξη φύτρων HAP σε σταθερό υπερκορεσμό



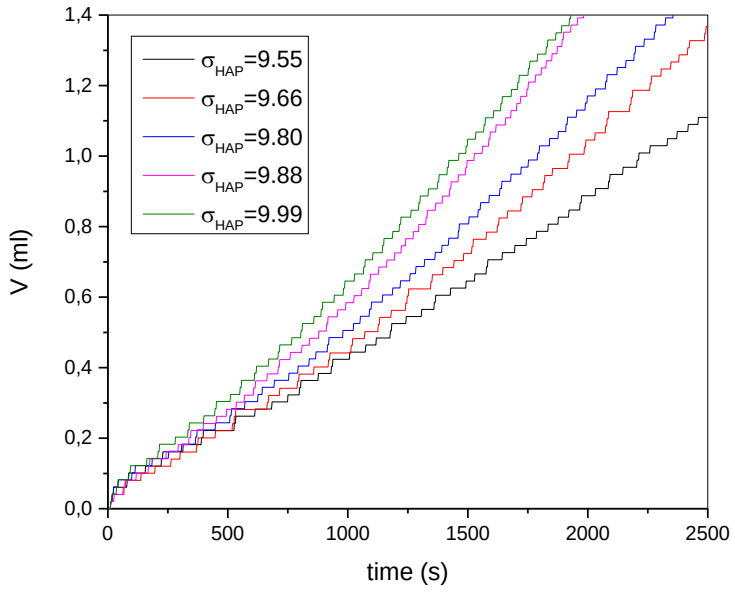
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.3 Μεταβολή της τιμής του pH συναρτήσει του χρόνου για ενδεικτικά πειράματα κρυσταλλικής ανάπτυξης φύτρων HAP σε υπέρκορα διαλύματά του , ϑ= 37 °C, pH 7.4, 0.15M NaCl

Στον Πίνακα 5.1 συνοψίζονται οι πειραματικές συνθήκες, κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε υπέρκορα διαλύματα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε φύτρα HAP του. Αριθμός πειράματος, συγκέντρωση ασβεστίου, συγκέντρωση φωσφορικών, υπερκορεσμός ως προς HAP και σχετικός υπερκορεσμός ως προς HAP . ϑ=37 °C, pH=7.4, 0.15M NaCl, 10 mg φύτρα HAP.

Πείραμα	Ποσότητα HAP (mg)	$[Ca_{ολική}]$ (mM)	$[P_{ολική}]$ (mM)	Υπερκορεσμός $SR_{HAP} \cdot 10^6$	Σχετικός υπερκορεσμός σ_{HAP}
#1	10	1.64	0.98	1.62	9.55
#2		1.66	0.99	1.84	9.66
#3		1.68	1.00	1.99	9.80
#4		1.70	1.02	2.14	9.88
#5		1.72	1.03	2.34	9.99

Από τα διαγράμματα του προστιθέμενου όγκου αντιδραστηρίων στα υπέρκορα διαλύματα, για τη διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 5.4) και συγκεκριμένα από την κλίση τους (dV/dt) υπολογισμένη για ποσοστό κρυστάλλωσης 5% υπολογίστηκε ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης του HAP. Ο ρυθμός υπολογίστηκε στο συγκεκριμένο ποσοστό κρυστάλλωσης των φύτρων HAP (υπολογισμός αρχικής ταχύτητας), λόγω πιθανής μεταβολής της ειδικής επιφάνειας του στερεού με την πρόοδο της κρυσταλλικής ανάπτυξης.

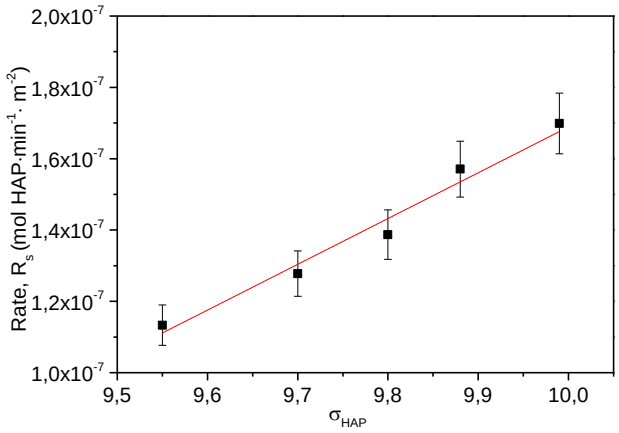


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4 Διάγραμμα προστιθέμενου όγκου αντιδραστηρίων για τη διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, συναρτήσει χρόνου κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη HAP αε κρυσταλλικά φύτρα σε ϑ=37oC, pH =7.4, 0.15M NaCl.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε φύτρα HAP του. Αριθμός πειράματος, σχετικός υπερκορεσμός ως προς HAP, ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης . ϑ=37 °C, pH=7.4, 0.15M NaCl, 10 mg φύτρα HAP.

Πείραμα	Σχετικός Υπερκορεσμός (σ)	Ρυθμός $\left[\frac{10^{-7}\ \mathbf{mol_{HAP}}}{\mathbf{min \cdot m^2}}\right]$
#1	9.55	1.13
#2	9.66	1.28
#3	9.80	1.39
#4	9.88	1.57
#5	9.99	1.7

Ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης αυξανόταν αυξανομένου του σχετικού υπερκορεσμού. Στο Διάγραμμα 5.5, παρουσιάζεται το γράφημα του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης του υδροξυαπατίτη συναρτήσει του σχετικού υπερκορεσμού ως προς HAP.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.5 Ρυθμοί κρυσταλλικής ανάπτυξης συναρτήσει του σχετικού υπερκορεσμού των διαλυμάτων κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη φύτρων HAP σε σταθερό υπερκορεσμό. ϑ=37 oC, pH=7.4, 0.15 M NaCl.

Η προσαρμογή των δεδομένων στην ημιεμπειρική σχέση (5.1), έδειξε ότι n=1, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός καθορίζεται από την διάχυση των δομικών μονάδων στην επιφάνεια των κρυσταλλικών φύτρων.

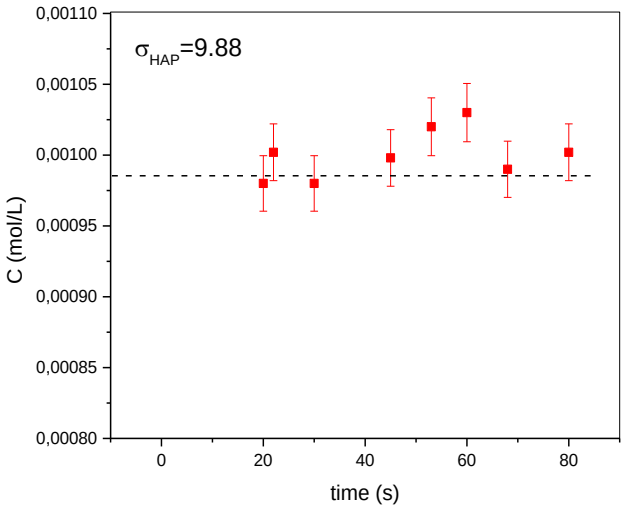
$$R_p = k\sigma_{HAP}^{n} \qquad (5.1)$$

Όπου, k η φαινόμενη σταθερά της κρυσταλλικής ανάπτυξης και n η αντίστοιχη φαινόμενη τάξη.

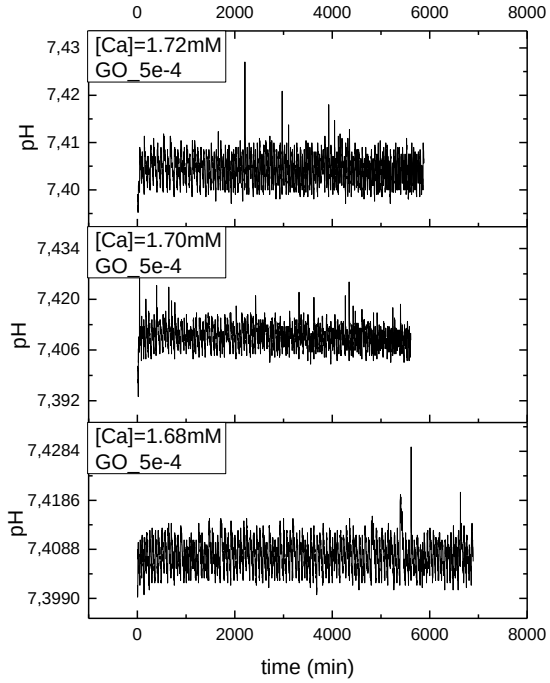
5.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΦΥΤΡΑ HAP ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ GO

Κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη υδροξυαπατίτη σε κρυσταλλικά φύτρα HAP με επικάλυψη GO , σε υπέρκορα διαλύματα υπολογίστηκε ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης συναρτήσει του σχετικού υπερκορεσμού, σ_{HAP}, στην περιοχή τιμών, 9.80-9.99. Οι συγκεντρώσεις των αιωρημάτων GO που επιλέχθηκαν, για τη δημιουργία επικαλύψεως σε φύτρα HAP. ήταν $5 \cdot 10^{-4}$ % w/v, 10^{-2} % w/v και $5 \cdot 10^{-2}$ % w/v. Οι συγκεντρώσεις ολικού ασβεστίου, φωσφορικών και του pH διατηρούνταν

σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της κρυσταλλικής ανάπτυξης, γεγονός που επιβεβαιώνει τη σταθερή τους σύσταση, όπως παρουσιάζεται ενδεικτικά στα γραφήματα των διαγραμμάτων 5.6 και 5.7.



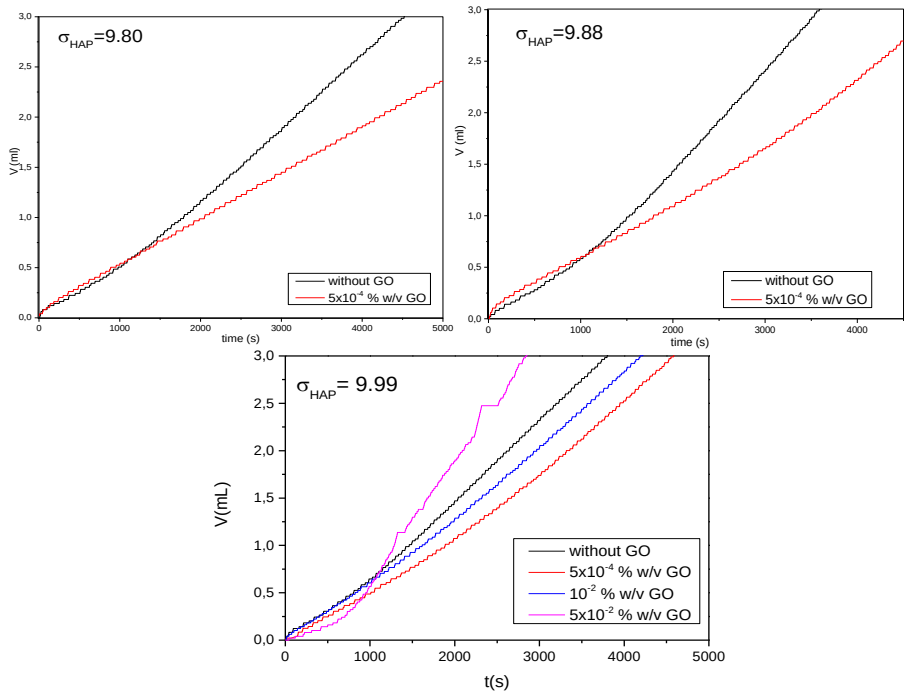
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.6 Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη φύτρων HAP με εναπόθεση GO σε υπερκορεσμό σ=9.88 ; ϑ=37 °C, pH=7.4, 0.15 M NaCl.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.7 Μεταβολή της τιμής του pH συναρτήσει του χρόνου για ενδεικτικά πειράματα κρυσταλλικής ανάπτυξης φύτρων HAP με εναπόθεση GO , ϑ= 37 °C, pH 7.4, 0.15M NaCl

Από τα γραφήματα του προστιθέμενου όγκου αντιδραστηρίων στα υπέρκορα διαλύματα, για τη διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, συναρτήσει του χρόνου, όπως τα παρουσιαζόμενα στο

Διάγραμμα 5.8 υπολογίστηκαν οι τιμές του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης, οι οποίοι εκφράστηκαν ανά μονάδα επιφάνειας HAP και συνοψίζονται στον Πίνακα 5.3.



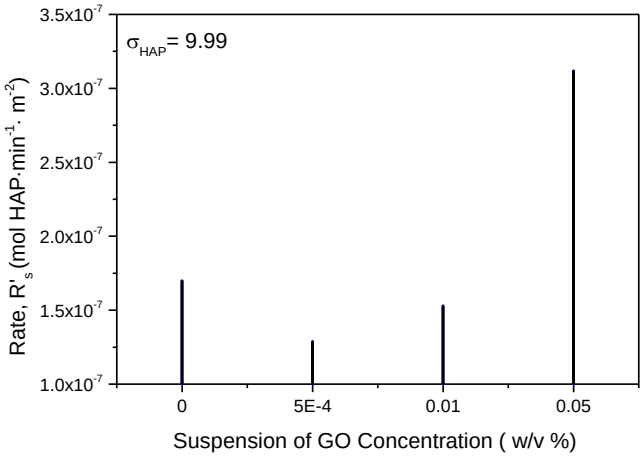
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.8 Διαγράμματα προστιθέμενου όγκου αντιδραστηρίων για τη διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, συναρτήσει χρόνου κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε φύτρα HAP με επικάλυψη GO σε συνθήκες ϑ=37oC, pH=7.4, 0.15M NaCl

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε φύτρα του τα οποία είχαν επικαλυφθεί με GO κατόπιν εξισορροπήσεως με αιωρήματα GO. Αρ. πειράματος, Συγκέντρωση ασβεστίου στα υπέρκορα διαλύματα (η συγκέντρωση φωσφορικών στα υπέρκορα διαλύματα καθοδίζεται από την αναλογία (συγκέντρωση ασβεστίου)/(συγκέντρωση φωσφορικών)=1.67), σχετικός υπερκορεσμός ως προς HAP, συγκέντρωση αιωρημάτων GO για την επικάλυψη των φύτρων του HAP και ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης του HAP σε σταθερό υπερκορεσμό. ϑ=37 °C, pH= 7.4, 0.15M NaCl.

Πείραμα	Συγκέντρωση ασβεστίου /mM	Σχετικός υπερκορεσμός, σ_{HAP}	Συγκέντρωση GO % w/v	Ρυθμός $\left[x\frac{10^{-7}\,\mathrm{mol_{HAP}}}{\mathrm{min\cdot m^2}}\right]$
#1	1.68	9.80	0	1.39
#4			$5\cdot10^{-4}$	1.20
#2	1.70	9.88	0	1.59
#5			$5\cdot10^{-4}$	1.39
#3	1.72	9.99	0	1.42
#6			$5\cdot10^{-4}$	1.30
#7			10^{-2}	1.49
#8			$5\cdot10^{-2}$	3.12

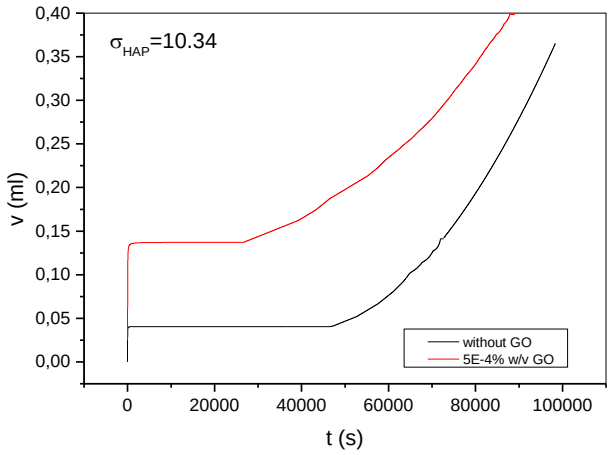
Στο γράφημα του Διαγράμαμτος 5.9 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα των μετρήσεων του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP σε φύτρα του , σε σ_{HAP}= 9.99 με επικάλυψη από υδατικά αιωρήματα GO διαφόρων συγκεντρώσεων σε GO. Όπως φαίνεται το GO για χαμηλές

συγκεντρώσεις στα αιωρήματα όπου αρχικώς είχαν τοποθετηθεί τα φύτρα προς εναπόθεση οξειδίου του γραφενίου, ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης τείνει να μειωθεί. Αντίθετα, στην περίπτωση της υψηλότερης συγκέντρωσης GO, ο ρυθμός που υπολογίστηκε ήταν σχεδόν διπλάσιος σε σχέση με τα πειράματα απουσία οξειδίου του γραφενίου. Η επιταχυντική δράση που παρουσιάζει το GO στην κρυσταλλική ανάπτυξη του HAP, πιθανόν μπορεί να αποδοθεί στις καρβοξυλομάδες που φέρει, οι οποίες ιοντίζονται σε pH=7.40 και ευνοούν την αλληλεπίδραση με τον HAP, ευνοώντας επομένως και την πυρηνογένεσή του.



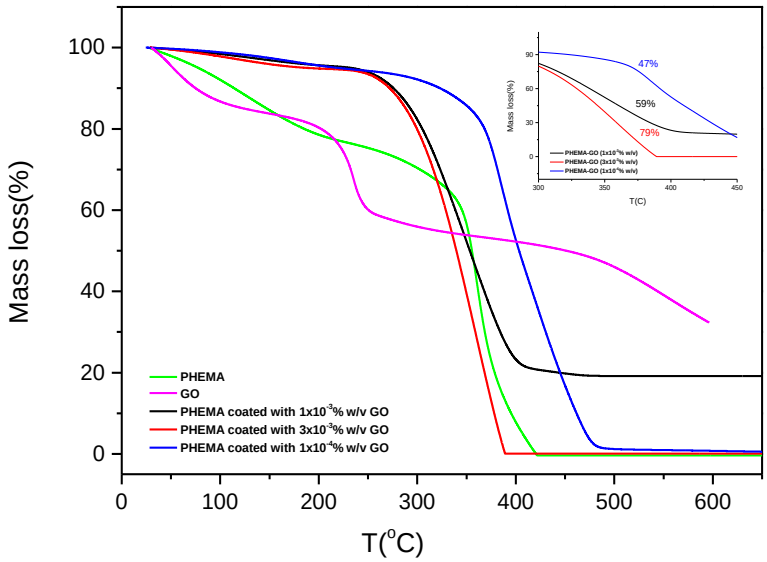
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.9 Ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP με επικάλυψη με GO, συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αιωρημάτων σε GO από τα οποία έγινε η επικάλυψη των φύτρων. σ_{HAP}= 9.99, ϑ=37 °C, pH=7.4, 0.15 NaCl

Σε υψηλή τιμή υπερκορεσμού, σ_{HAP}=10.34 (ολική συγκέντρωση ασβεστίου 1.78mM) η αυθόρμητη καταβύθιση φωσφορικού ασβεστίου έγινε μετά την παροδο χρόνου επαγωγής της τάξεως των 14 ωρών περίπου. Εισαγωγή , έλαβε χώρα 2ml αιρωρήματος GO συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ % w/v στον αντιδραστήρα, είχε ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της έναρξης της αυθόρμητης καταβύθισης μετά από 7.5 ώρες περίπου και με συγκρίσιμο ρυθμό με τον αντίστοιχο απουσία GO , όπως φαίναι στο αντίστοιχο γράφημα στο Στο, Διάγραμμα 5.8, στο οποίο απεικονίζεται ο προστιθέμενος όγκος των αντιδραστηρίων στο υπέρκορο διάλυμα για τη διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, συναρτήσει του χρόνου., Η επιτάχυνση της έναρξης της καταβύθισης HAP από το υπερκορο διάλυμάτου αποτέλεσε επίσης ένδειξη ότι το GO λειτουργεί ως επιταχυντής της πυρηνογένεσης, πιθανώς λόγω της παρουσίας ενεργών κέντρων, τα οποία διευκολύνουν το σχηματισμό του κρίσιμου πυρήνα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.10 Διάγραμμα προστιθέμενου όγκου αντιδραστηρίων για τη διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, συναρτήσει χρόνου για τα πειράματα αυθόρμητης καταβύθισης φωσφορικού ασβεστίου σε ϑ=37oC, pH =7.4, I=0.15M NaCl.

Έγινε θερμοσταθμική ανάλυση υπό ροή αέρα και αζώτου σε δείγματα πολυμερούς PHEMA χωρίς και μετά την εναπόθεση GO, η οποία έγινε από αιωρήματα συγκέντρωσης $10^{-3}, 3 \cdot 10^{-3}, 10^{-4}\%$, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.11.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.11 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) PHEMA πριν και μετά από επεξεργασία σε αιωρήματα GO.

Πιο συγκεκριμένα όπως φαίνεται για το πολυμερές PHEMA, παρατηρήθηκε απώλεια βάρους (περίπου 20%) κάτω απόθερμοκρασία 200℃, γεγονός το οποίο είναι δυνατό να αποδοθεί στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού. Επίσης, παρατηρήθηκε και ένα δεύτερο στάδιο απώλειας βάρους σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 300℃, το οποίο αντιστοιχεί στη μαζική αποσύνθεση των υπολειμμάτων του πολυμερούς.

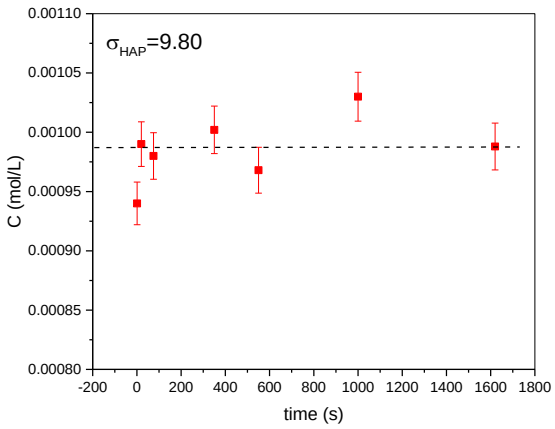
Αντίθετα το GO φαίνεται ότι παρουσιάζει χαμηλή θερμική σταθερότητα με τρία στάδια θερμικής αποσύνθεσης. Η πρώτη απώλεια μάζας ξεκίνησε σε θερμοκρασία μικρότερη των 100℃ (απώλεια

βάρους 15%) και αποδόθηκε στην απομάκρυνση του φυσικώς προσροφημένου νερού. Στη συνέχεια στο θερμοκρασιακό εύρος 300-400℃ (απώλεια βάρους 22%) έλαβε χώρα μία πιο γρήγορη θερμική αποσύνθεση, πιθανώς λόγω της πυρόλυσης των ασταθών δραστικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο (ομάδες καρβοξυλίου, ανυδρίτη ή λακτόνης). Τέλος το τελευταίο στάδιο θερμικής αποσύνθεσης πραγματοποιήθηκε μεταξύ 450-600℃ (απώλεια μάζας περίπου 20%), που αποδόθηκε στη θερμική αποσύνθεση του σκελετού άνθρακα, συγκεκριμένα της απομάκρυνσης πιο σταθερών ομάδων οξυγόνου, όπως φαινόλη, καρβονύλιο, κινόνη.

Επιπρόσθετα, σχετικά με τα δείγματα PHEMA με εναπόθεση GO σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη απώλεια μάζας (79%) για το πολυμερές επεξεργασμένο με την υψηλότερη συγκέντρωση οξειδίου του γραφενίου ($3 \cdot 10^{-3}$% w/v GO) στην περιοχή θερμοκρασιών 300-400℃. Αυτό αποτελεί ένδειξη υψηλότερης συγκέντρωσης καρβοξυλομάδων και/ή λακτόνης σε δείγματα επικαλυμμένα με GO.

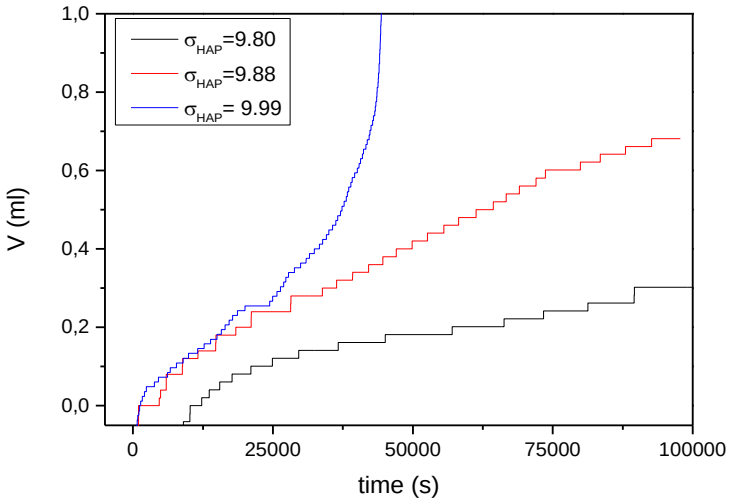
5.3 ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΥΔΡΟΦΙΛΩΝ ΕΝΔΟΦΑΚΩΝ

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μελέτης ασβεστοποίησης υδρόφιλων ενδοφακών σε υπέρκορα διαλύματα σε τιμές σχετικού υπερκορεσμού 9.80 έως 9.99. Η σύσταση των υπέρκορων διαλυμάτων παρέμενε σταθερή σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, όπως παρουσιάζεται ενδεικτικά στο ακόλουθο διάγραμμα, Διάγραμμα 5.11.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.12 Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στα υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου συναρτήσει του χρόνου κατά την ασβεστοποίηση υδρόφιλων ενδοφακών σε σταθερό υπερκορεσμό. σ_{HAP}=9.80 , ϑ=37 °C, pH=7.4, 0.15 M NaCl.

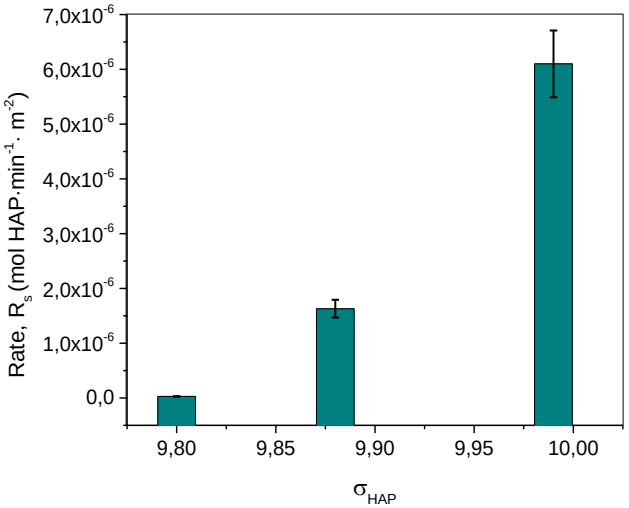
Από τα διαγράμματα του προστιθέμενου όγκου συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 5.12) για την διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, υπολογίσθηκαν οι κλίσεις, dV/dt και από την εξίσωση (4.8), οι αρχικοί ρυθμοί κρυσταλλικής ανάπτυξης, οι οποίοι υπολογίστηκαν, συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4. Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP στους υδρόφιλους ενδοφακούς αυξανόταν αυξανομένου του υπερκορεσμού.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.13 Διάγραμμα προστιθέμενου όγκου για διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού κατά την ασβεστοποίηση ενδοφακών PHEMA. ϑ=37 oC, pH=7.4, 0.15 M NaCl

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε υδρόφιλους ενδοφακούς από υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου. Αριθμός πειράματος, συγκέντρωση ασβεστίου (ολική), σχετικός υπερκορεσμός ως προς HAP και ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP. ϑ=37oC, pH=7.4, I=0.15M NaCl.

Πείραμα	Συγκέντρωση ασβεστίου [mM]	Σχετικός υπερκορεσμός, σ_{HAP}	Ρυθμός ασβεστοποίησης, R $\left[\frac{10^{-6}\mathbf{mol_{HAP}}}{\mathbf{min \cdot m^2}}\right]$
#1	1.68	9.80	0.0287
#2	1.70	9.88	1.63
#3	1.72	9.99	6.10

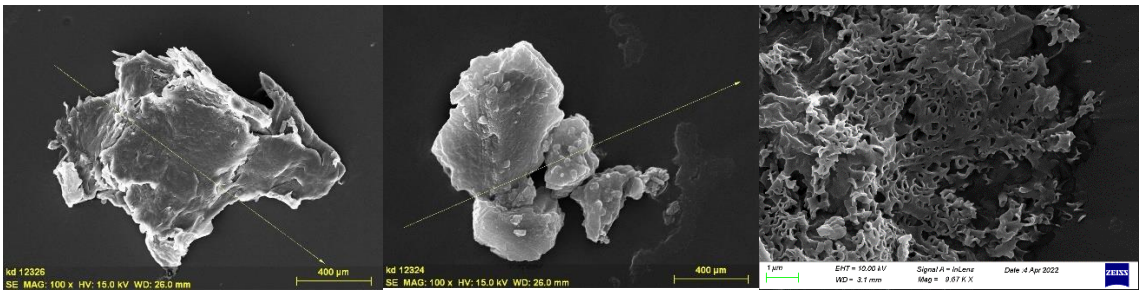


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.14 Ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP σε υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου συναρτήσει του σχετικού υπερκορεσμού ως προς HAP σε σταθερό υπερκορεσμό. ϑ=37 oC, pH=7.4, 0.15 M NaCl.

Μετά το πέρας των πειραμάτων λαμβάνονταν φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου με σκοπό την μελέτης επιφάνειας των ενδοφακών. Μέσω του λογισμικού ImageJ γινόταν ο υπολογισμός της μέσης τιμής του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας με εναποθέσεις HAP. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5. Ενδεικτικές φωτογραφίες φαίνονται στην ΕΙΚΟΝΑ 5.1 και ΕΙΚΟΝΑ 5.2.



ΕΙΚΟΝΑ 5.1 Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου ασβεστοποιημένων υδρόφιλων ενδοφακών PHEMA σε υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου (A)σ_{HAP}=9.80, (B)σ_{HAP}=9.88, (C)σ_{HAP}=9.99.



ΕΙΚΟΝΑ 5.2 Φωτογραφίες ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) ασβεστοποιημένων υδρόφιλων ενδοφακών PHEMA σε υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου. σ_{HAP}=9.80.

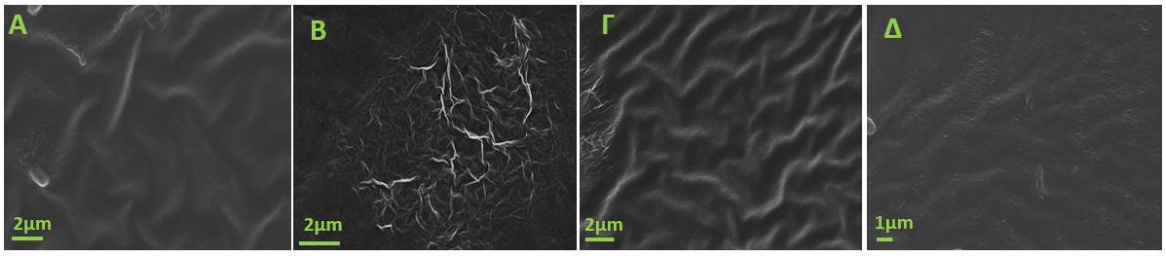
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5 Εναπόθεση HAP σε υδρόφιλους ενδοφακούς από υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου. Αριθμός πειράματος, σχετικός υπερκορεσμός ως προς HAP και ποσοστό επικάλυψης επιφάνειας ενδοφακών.

Πείραμα	Σχετικός υπερκορεσμός, σ_{HAP}	Επικάλυψη επιφάνειας ενδοφακού με HAP%
#1	9.80	10.4
#2	9.88	12.2
#3	9.99	14.2

Όπως φαίνεται αυξανομένου του σχετικού υπερκορεσμού, αυξήθηκε και το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας των ενδοφακών από εναποθέσεις.

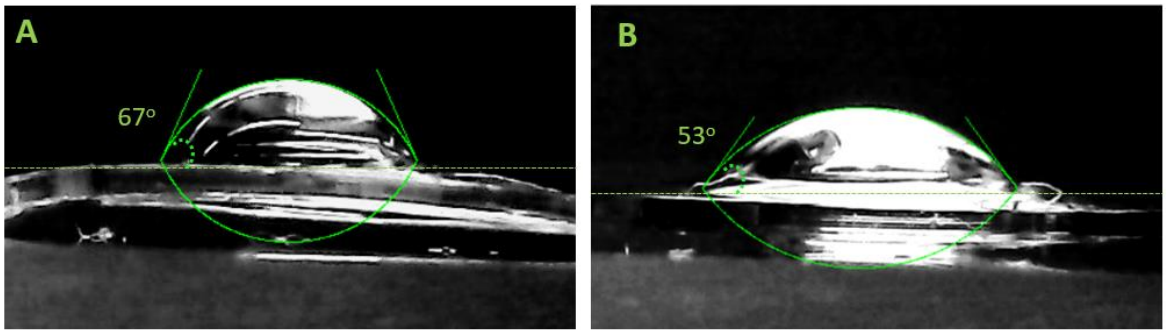
5.4 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΔΟΦΑΚΩΝ ΜΕ GO ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΥΤΩΝ

Στην συνέχεια μελετήθηκε η ασβεστοποίηση υδρόφιλων ενδοφακών στους οποίους είχε εναποτεθεί οξείδιο του γραφενίου από αιωρήματά του. Η μορφολογική εξέταση των IOL με τα αιωρήματα GO ($2 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-4}$% w/v GO) είχε ως αποτέλεσμα την πλήρη επικάλυψη της επιφανείας τους, όπως επιβεβαιώθηκε και από το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM).



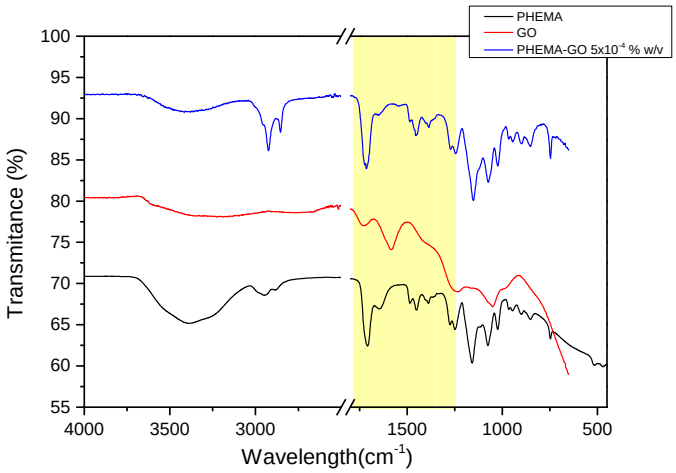
ΕΙΚΟΝΑ 5.3 Φωτογραφίες ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) ενδοφακών έπειτα από επεξεργασία σε αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου (Α) 2·10^{-4} % w/v GO, (Β) 3·10^{-4} % w/v GO και (Γ) 5·10^{-4} % w/v και (Δ) 7·10^{-4} % w/v O.

Επίσης, μετρήθηκε η γωνιά επαφής του υλικού, πριν και μετά την εναπόθεση οξειδίου του γραφενίου στην επιφάνεια του και παρατηρήθηκε μείωση από 67^{o} σε 53^{o}, γεγονός το οποίο υποδεικνύει την αύξηση του υδρόφιλου χαρακτήρα του ενδοφακού, όπως φαίνεται στις παρακάτω ενδεικτικές φωτογραφίες, Εικόνα 5.3, για επικάλυψη ενδοφακού με $3 \cdot 10^{-4}$ % w/v GO.



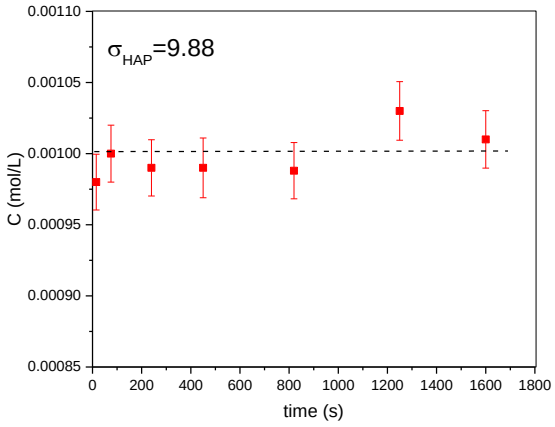
ΕΙΚΟΝΑ 5.4 Γωνίες επαφής ύδατος- ενδοφακών PHEMA πριν (Α) και μετά την εναπόθεση 3·10^{-4} % w/v GO (Β)

Τα δείγματα πολυμερούς PHEMA, GO και PHEMA με επικάλυψη GO από αιωρήματα συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$% w/v μελετήθηκαν με υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης ακτινοβολίας στα φάσματα FTIR για το PHEMA και το GO βρίσκονται σε καλή συμφωνία με αντίστοιχες αναφορές στη βιβλιογραφία [72], [73]. Για το δείγμα πολυμερούς PHEMA με εναπόθεση GO παρατηρήθηκε μία μικρή ζώνη απορρόφησης στα 1642cm^{-1}, η οποία ίσως οφείλεται στην ύπαρξη καρβονυλίων του PHEMA και στην πιθανή αλληλεπίδρασή τους με τις καρβοξυλομάδες του GO. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν δύο ζώνες απορρόφησης στα 2920cm^{-1} και 2858cm^{-1} , οι οποίες υποδεικνύουν την ύπαρξη δεσμών sp^3-s στις ομάδες C-H, γεγονός το οποίο είναι ένδειξη του ότι το προϊόν παρήχθη σε όξινη φάση παρουσία καρβοξυλικού οξέος στη δομή του [74].



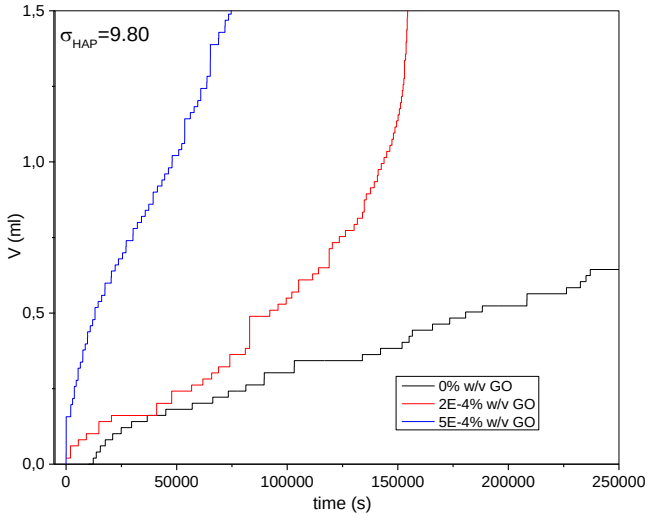
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.15 Φάσματα FTIR του πολυμερούς PHEMA μετά από επεξεργασία σε αιωρήματα GO συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}$ % w/v GO.

Η ασβεστοποίηση αυτών των ενδοφακών, μελετήθηκε σε υπέρκορα ως προς HAP διαλύματα (σ_{HAP} από 9.80 έως 9.99) και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχοι ρυθμοί κρυσταλλικής ανάπτυξης του HAP σε σταθερό υπερκορεσμό. Και σε αυτή την περίπτωση η συγκέντρωση του ασβεστίου και φωσφορικών παρέμεινε σταθερή, όπως φαίνεται στο ενδεικτικό Διάγραμμα 5.13.

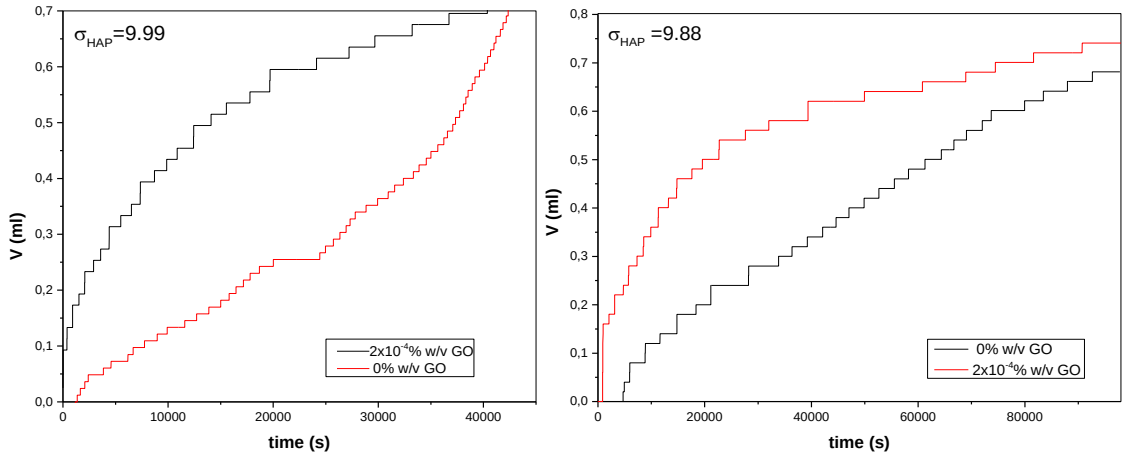


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.16 Ασβεστοποίηση υδρόφιλων ενδοφακών PHEMA με επικάλυψη GO. Μεταβολή της συγκέντρωσης των φωσφορικών συναρτήσει του χρόνου. σ_{HAP}=9.88 , ϑ=37 °C, pH=7.4, 0.15 M NaCl.

Από τα γραφήματα του προστιθέμενου όγκου αντιδραστηρίων τιτλοδότησης στα διαλύματα συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 5.14) για την διατήρηση σταθερού υπερκορεσμού, υπολογίσθηκαν οι ρυθμοί κρυσταλλικής ανάπτυξης.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.17 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού σε υπέρκορα διαλύματα, σε υδρόφιλους ενδοφακούς χωρίς και με επικάλυψη GO. σ_{HAP}=9.80, ϑ=37°C, pH=7.40, 0.15M NaCl.



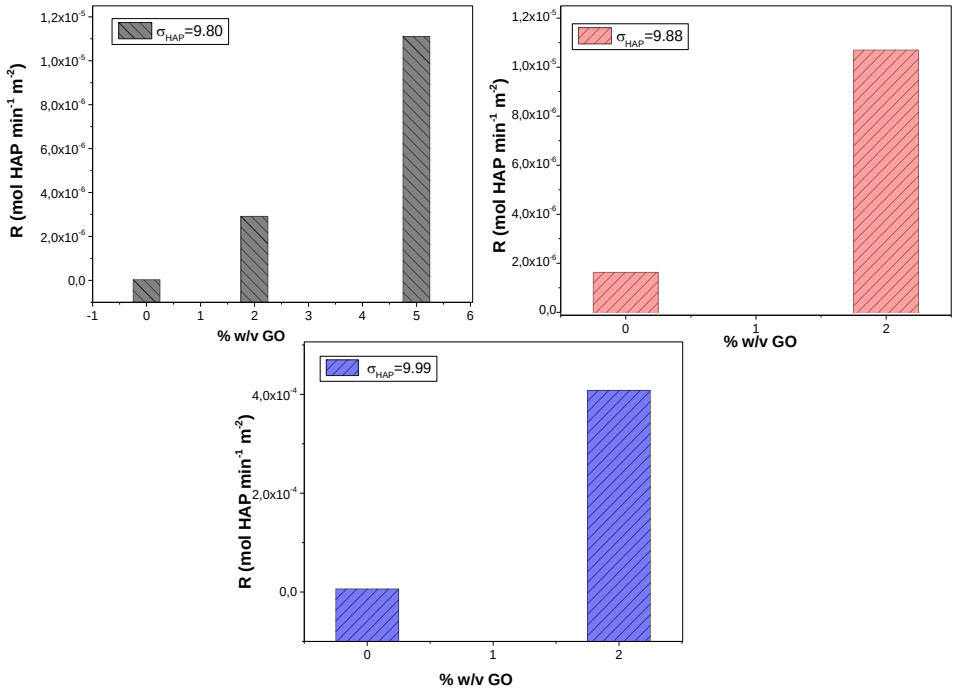
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.18 Κρυσταλλική ανάπτυξη HAP σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού σε υπέρκορα διαλύματα, σε υδρόφιλους ενδοφακούς χωρίς και με επικάλυψη GO. σ_{HAP}=9.88 και 9.99, ϑ=37°C, pH=7.4, 0.15M NaCl.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.6 Συγκέντρωση ασβεστίου (ολική), σχετικός υπερκορεσμός και ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP σε υδρόφιλους ενδοφακούς επικαλυπτόμενους ή μη με οξείδιο του γραφενίου GO. ϑ=37°C, pH=7.4, 0.15M NaCl.

Ολική συγκέντρωση ασβεστίου (mM)	Σχετικός υπερκορεσμός, σ_{HAP}	Συγκέντρωση *GO % w/v / 10⁻⁴*	Ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης, $R_{IOL,GO}$ (10^{-6} ·mol HAP m^{-2} min^{-1})
1.68	9.80	0	0.0287
		2	2.91
		5	11.1
1.70	9.88	0	1.63

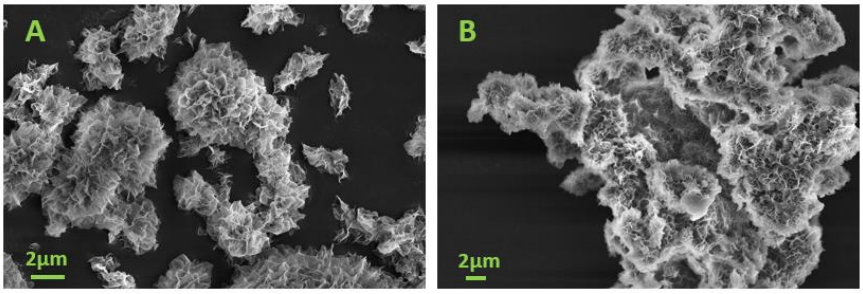
		2	10.7
1.72	9.99	0	6.10
		2	408

Όπως παρατηρήθηκε στην περιοχή τιμών σχετικού υπερκορεσμού, η οποία μελετήθηκε, οι ρυθμοί κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP ήταν υψηλότεροι στην περίπτωση των επικαλυμμένων με οξείδιο του γραφενίου ενδοφακών, ενώ αυξάνονταν αυξανομένης της συγκέντρωσης GO των αιωρημάτων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη επικάλυψη των ενδοφακών με GO.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.19 Συγκριτικό διάγραμμα ρυθμών κρυσταλλικής ανάπτυξης HAP σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού σε υπέρκορα διαλύματα σε υδρόφιλους ενδοφακούς με και χωρίς επικάλυψη με GO. ϑ=37°C, pH=7.4, 0.15M NaCl .

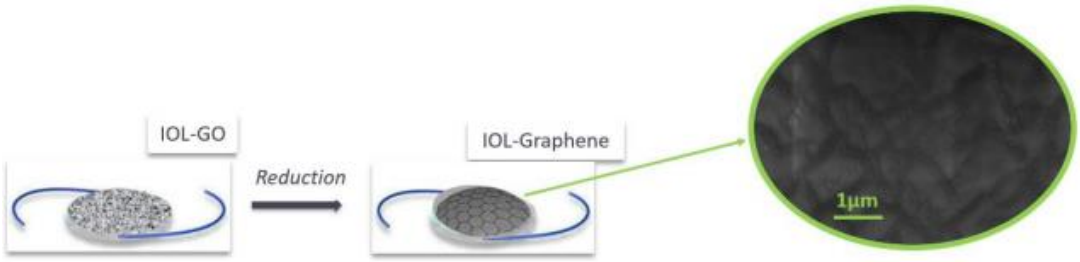
Από τις φωτογραφίες SEM, στις οποίες φαίνεται η μορφολογία της επιφάνειας των ασβεστοποιημένων IOL, σχηματίσθηκε HAP, η μορφολογία του οποίου έδειξε τη δημιουργία φυλλοειδών νανοκρυστάλλων σε όλη την επιφάνεια των IOL, όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται παρακάτω, Εικόνα 5.5.



ΕΙΚΟΝΑ 5.5 Φωτογραφίες ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) ενδοφακών επικαλυμμένους με $2 \cdot 10^{-4}$ % w/v GO έπειτα από πειράματα ασβεστοποίησης σε υπέρκορα διαλύματα φωσφορικού ασβεστίου. (A) σ_{HAP}=9.80 και (B) σ_{HAP}=9.88. ϑ=37°C, pH=7.4, 0.15M NaCl.

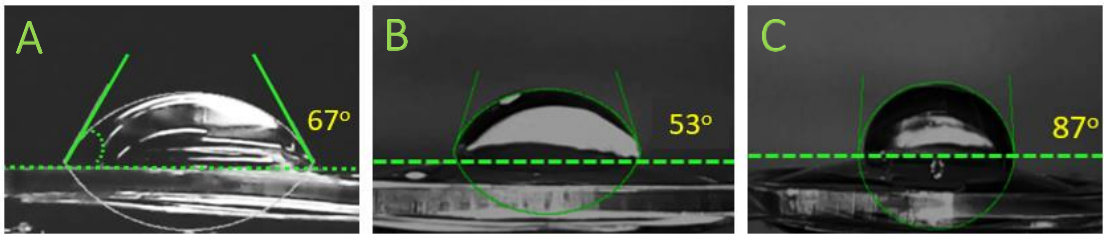
5.5 ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΔΟΦΑΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΟΜΕΝΟΥΣ ΜΕ ΑΝΗΓΜΕΝΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (rGO)

Στην συνέχεια μελετήθηκε η δυνατότητα ασβεστοποίησης ενδοφακών στους οποίους προηγουμένως είχε γίνει εναπόθεση οξειδίου του γραφενίου και είχαν υποβληθεί στην συνέχεια σε αναγωγή με φαινυλιδραζίνη με σκοπό τον σχηματισμό ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO) (Εικόνα 5.6).



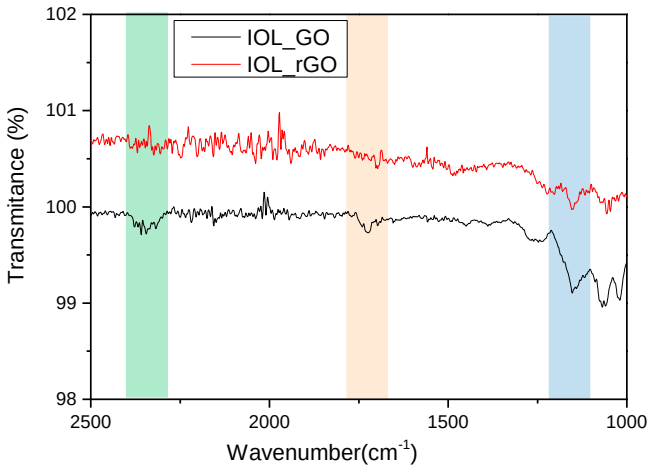
ΕΙΚΟΝΑ 5.6 Σχηματική αναπαράσταση χημικής αναγωγής ενδοφακών επικαλυμμένων GO.

Όπως διαπιστώθηκε από την μέτρηση της γωνίας επαφής, η τροποποίηση αυτή είχε ως αποτέλεσμα να προσδόσει στην επιφάνεια του ενδοφακού υδρόφοβο χαρακτήρα, ο οποίος είχε ως αποτέλεσμα , η επαφής να μετρηθεί ίση με 87°, πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη του υδρόφιλου εδνοφακού (67°), καθώς και σε σύγκριση με την γωνία η οποία μετρήθηκε σε ενδοφακό με επικάλυψη GO (Εικόνα 5.7).



ΕΙΚΟΝΑ 5.7 Γωνίες επαφής ύδατος- ενδοφακών PHEMA πριν (A), μετά την εναπόθεση $3 \cdot 10^{-4}$ % w/v GO (B) και μετά τη διαδικασία αναγωγής με φαινυλιδραζίνη (C).

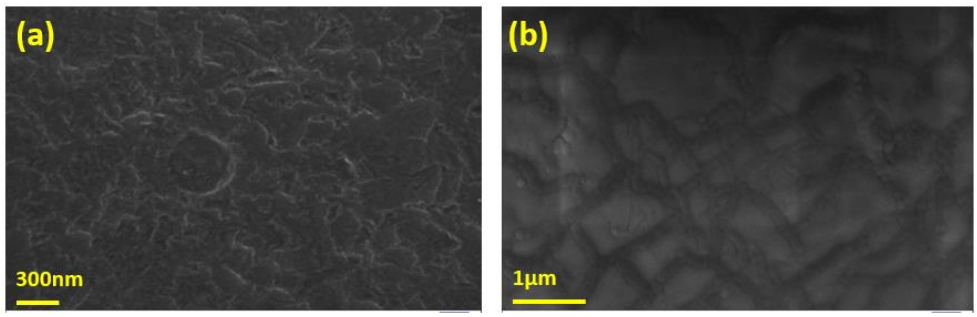
Από τα φάσματα FTIR διαπιστώθηκε η αναγωγή του GO σε rGO. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.20, οι ζώνες απορρόφησης στα 1156cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στη δόνηση του δεσμού C-O, περιορίζονται σημαντικά ενώ περιορίζεται και η ζώνη στα 1706cm^{-1} της δόνησης καρβονυλομάδας (C=O).



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.20 Φάσματα FTIR των ενδοφακών με επικάλυψη οξειδίου του γραφενίου πριν και μετά την αναγωγή με φαινυλυδραζίνη.

Οι συγκεκριμένοι ενδοφακοί στην συνέχεια μελετήθηκαν ως προς την δυνατότητα ασβεστοποίησής τους σε δυο τιμές σχετικού υπερκορεσμού 9.80 και 9.99. Όπως διαπιστώθηκε μετά την εισαγωγή των ενδοφακών στα υπέρκορα διαλύματα δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή ακόμη και μετά από τρεις ημέρες με το pH να παραμένει σταθερό. Αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ενδοφακοί οι οποίοι είχαν στην επιφάνεια τους επικάλυψη από rGO, δεν ασβεστοποιούνται, τουλάχιστον για την περιοχή τιμών υπερκορεσμού ως προς HAP. Η αναγωγή του GO προς rGOστην επιφάνεια των ενδοφακών, πιθανόν είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός υδρόφοβου υμενίου στην επιφάνεια τους. Λόγω της απουσίας καρβοξυλομάδων στην επιφάνειά τους, οι οποίες ευνοούν την ανάπτυξη HAP, δεν έλαβε χώρα ασβεστοποίηση των ενδοφακών.

Οι ενδοφακοί στους οποίους έγινε τροποποίηση επιφάνειας με αναγωγή προς σχηματισμό rGO εξετάστηκαν μορφολογικά με SEM. Τα αποτελέσματα της εξέτασης αυτής παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.8. Παρατηρήθηκε ότι η επιφάνεια αυτών των ενδοφακών μεταβλήθηκε καθώς παρουσιάσθηκαν αλλοιώσεις, οι οποίες πιθανώς οφείλονται στην οξειδωτική δράση της φαινυλιδραζίνης.



ΕΙΚΟΝΑ 5.8 Φωτογραφίες ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) μετά την αναγωγή σε rGO με φαινυλιδραζίνη (a) εναπόθεση από αιώρημα GO σε νερό συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-4}\%$ *w/v GO και (b) εναπόθεση από αιώρημα GO σε νερό συγκέντρωσης* $3 \cdot 10^{-3}\%$ *w/v GO.*

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα, τα οποία συνάγονται από την παραπάνω διπλωματική εργασία συνοψίζονται στα εξής:

- ✓ Κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη του υλικού αναφοράς (φύτρα HAP) λόγω της γραμμικής εξάρτησης του ρυθμού από τον σχετικό υπερκορεσμό, και από την ανεξαρτησία του ρυθμού από το ρυθμό ροής του ρευστού, το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο είναι η διάχυση των δομικών μονάδων στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών του HAP.

- ✓ Κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη HAP, στους κρυσταλλίτες του οποίου είχε εναποτεθεί επίστρωμα GO από αιωρήματά του σε νερό, ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης αυξήθηκε σημαντικά (σχεδόν διπλασιάσθηκε). Η επιταχυντική δράση στην κρυσταλλική ανάπτυξη του HAP, η οποία οφείλεται στην παρουσία επιστρώματος GO, αποδόθηκε στην παρουσία καρβοξυλομάδων του GO, οι οποίες σε pH=7.40 είναι πλήρως ιοντισμένες, ευνοώντας την επιφανειακή συμπλοκοποίηση με κατιόντα Ca^{2+} και την πυρηνογένεση του HAP, λόγω δημιουργίας τοπικά αυξημένου υπερκορεσμού.

- ✓ Οι υδρόφιλοι ενδοφακοί, των οποίων η κινητική ασβεστοποίησης μελετήθηκε σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού, έδειξε ότι αυξανομένου του υπερκορεσμού αυξήθηκε και ο ρυθμός σχηματισμού HAP στην επιφάνειά τους. Αυξανομένου του σχετικού υπερκορεσμού των διαλυμάτων του φωσφορικού ασβεστίου ως προς HAP αυξήθηκε και το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από HAP αναδεικνύοντας τον καταλυτικό ρόλο της επιφάνειας των ενδοφακών στην ασβεστοποίηση.

- ✓ Η επικάλυψη της επιφάνειας των ενδοφακών με GO, με εξισορρόπηση των ενδοφακών σε αιωρήματα GO σε νερό, είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ομοιόμορφων επιστρώσεων GO , οι οποίοι έδειξαν να έχουν πολύ καλή πρόσφυση. Η παρουσία του επιστρώματος του GO στην επιφάνεια των ενδοφακών, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του υδρόφιλου χαρακτήρα των αντίστοιχων επιφανειών και τη συνακόλουθη διευκόλυνση της ασβεστοποίησης των αντίστοιχων επιφανειών. Ο ρυθμός ασβεστοποίησης των ενδοφακών με επικάλυψη GO είχε ως αποτέλεσμα μέχρι και τον διπλασιασμό του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης του HAP, γεγονός το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι οι περισσότερο υδρόφιλες επιφάνειες ασβεστοποιούνται εντονότερα. Ιδιαίτερης σημασίας δε είναι το εύρημα ότι αυξανομένης της ποσότητας της επίστρωσης του GO στους ενδοφακούς, αυξήθηκε και ο αντίστοιχος ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης του HAP. .

- ✓ Χημική αναγωγή των επιστρωμάτων GO στους ενδοφακούς με φαινυλυδραζίνη, σε θερμοκρασία δωματίου είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός υδρόφοβου υμενίου, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα την πλήρη αναστολή της ανάπτυξης HAP σε υπέρκορα διαλύματά του. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις ότι υδρόφοβοι ενδοφακοί δεν ασβεστοποιούνται.

- ✓ Επομένως η τροποποίηση της επιφάνειας των υδρόφιλων ενδοφακών με επίστρωση όπως το rGO διασφαλίζει τόσο την ευκολία χειρισμού και τα λοιπά πλεονεκτήματα των υδρόφιλων ενδοφακών όσο και την απουσία ασβεστοποίησης, συνεπεία του υδρόφοβου χαρακτήρα των

αντιστοίχων επιφανειών. Σαφώς απαιτούνται περισσότερες μετρήσεις ώστε να διασφαλισθεί ότι η επεξεργασία των ενδοφακών δεν επηρεάζει τα οπτικά τους χαρακτηριστικά.

7. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

- Διερεύνηση των οπτικών χαρακτηριστικών των ενδοφακών με επικαλύψεις GO και rGO.
- Μελέτη της αναγωγής των επιστρωμάτων GO στην επιφάνεια των ενδοφακων και με άλλα αναγωγικά μέσα, όπως το ασκορβικό οξύ καθώς και η ασβεστοποίηση τους σε μεγαλύτερη περιοχή τιμών υπερκορεσμού ως προς HAP.
- Προσδιορισμός του ποσοστού επίστρωσης οξειδίου του γραφενίου στους ενδοφακούς με επίστρωση GO.
- Μελέτη επικάλυψης ενδοφακών με ανηγμένο γραφένιο (rGO) σε μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων GO.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Σ. Ροκίδη, 'Βιολογική ασβεστοποίηση φυσικών και τεχνητών ιστών', Πανεπιστήμιο Πατρών Σχολή Πολυτεχνική Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2011. doi: 10.12681/eadd/26578.

[2] Ι. Αναστασοπούλου, Β. Δρίτσα, Θ. Θεοφανίδης, Δ. Υφαντής, και Κ. Υφαντής, *Βιοϋλικά-Εφαρμογές*. 2015.

[3] 'https://www.karabatsas.gr/endofakoi-iol'.

[4] D. G. Vavvas *κ.ά.*, 'Lens regeneration in children', *Nature*, τ. 556, τχ. 7699, σσ. E2–E3, Απριλίου 2018, doi: 10.1038/nature26149.

[5] Ι. Σ. Καλαντζής, 'Ασβεστοποίηση βιοϋλικών/ Σχηματισμός και δυνατότητα αναστροφής', σ. 140.

[6] S. E. O. Manager, 'Cataract Lens Implants – Premium vs Standard Lenses | Fort Lauderdale Eye Institute', 23 Μάρτιος 2016. https://flei.com/cataract-lens-implants-premium-vs-standard-lenses/

[7] S. Čanović, S. Konjevoda, A. Didović Pavičić, και R. Stanić, 'Intraocular Lens (IOL) Materials', στο *Intraocular Lens*, X. Wang και F. M. Ferreri, Επιμ. IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.89985.

[8] S. Kapoor και S. Gupta, 'Basic Science of Intraocular Lens Materials', στο *Intraocular Lens*, X. Wang και F. M. Ferreri, Επιμ. IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.92573.

[9] 'https://www.smahliou.gr/images/epemvaseis/katarrakths/poluestiakoi-endofakoi.jpg'.

[10] 'https://www.sotiriapalioura.gr/images/%CE%B5%CE%B3%CF%87%CE%B5%CE%B9%CF%81%CE%B9%CF%83%CE%B7-%CE%BA%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CF%81%CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%B7-6.jpg'.

[11] S. P. Gartaganis, D. G. Kanellopoulou, E. K. Mela, V. S. Panteli, και P. G. Koutsoukos, 'Opacification of Hydrophilic Acrylic Intraocular Lens Attributable to Calcification: Investigation on Mechanism', *American Journal of Ophthalmology*, τ. 146, τχ. 3, σσ. 395-403.e2, Σεπτεμβρίου 2008, doi: 10.1016/j.ajo.2008.04.032.

[12] Α. Κ. Τζιώλας, 'ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΘΟΛΩΣΗΣ ΕΝΔΟΦΑΚΩΝ'.

[13] P. G. Koutsoukos, P. D. Natsi, P. S. Gartaganis, και S. P. Gartaganis, 'CALCIFICATION OF BIOLOGICAL MATERIALS', σ. 26.

[14] S. P. Gartaganis, P. Prahs, E. D. Lazari, P. S. Gartaganis, H. Helbig, και P. G. Koutsoukos, 'Calcification of Hydrophilic Acrylic Intraocular Lenses With a Hydrophobic Surface: Laboratory Analysis of 6 Cases', *American Journal of Ophthalmology*, τ. 168, σσ. 68–77, Αυγούστου 2016, doi: 10.1016/j.ajo.2016.04.018.

[15] Ε. Δρίμτζιας και E. Drimtzias, 'Πειραματική διερεύνηση της θόλωσης των υδρόφιλων ενδοφθάλμιων φακών', Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Επιστημών Υγείας, Τμήμα Ιατρικής, Κλινική Οφθαλμολογική, 2012. doi: 10.12681/eadd/27438.

[16] C. Rey, 'Calcium Phosphates for Medical Applications.', στο *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems.*, SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA., σσ. 217–251. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: 10.1007/978-1-4615-5517-9

[17] S. Rokidi, D. Mavrilas, και P. G. Koutsoukos, 'Calcification of Biomaterials', στο *Mineral Scales and Deposits*, Elsevier, 2015, σσ. 417–441. doi: 10.1016/B978-0-444-63228-9.00016-4.

[18] Y. Zhu *κ.ά.*, 'Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications', *Adv. Mater.*, τ. 22, τχ. 35, σσ. 3906–3924, Σεπτεμβρίου 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.

[19] W. Zheng, B. Shen, και W. Zhai, 'Surface Functionalization of Graphene with Polymers for Enhanced Properties', στο *New Progress on Graphene Research*, J. R. Gong, Επιμ. InTech, 2013. doi: 10.5772/50490.

[20] N. F. Atta, A. Galal, και E. H. El-Ads, 'Graphene — A Platform for Sensor and Biosensor Applications', στο *Biosensors - Micro and Nanoscale Applications*, T. Rinken, Επιμ. InTech, 2015. doi: 10.5772/60676.

[21] M. K. Kavitha και M. Jaiswal, 'Graphene: A review of optical properties and photonic applications', σ. 24.

[22] C. Chung, Y.-K. Kim, D. Shin, S.-R. Ryoo, B. H. Hong, και D.-H. Min, 'Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide', *Acc. Chem. Res.*, τ. 46, τχ. 10, σσ. 2211–2224, Οκτωβρίου 2013, doi: 10.1021/ar300159f.

[23] S. Park και R. S. Ruoff, 'Chemical methods for the production of graphenes', *Nature Nanotech*, τ. 4, τχ. 4, σσ. 217–224, Απριλίου 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.58.

[24] Amity University Haryana, F. Ahmed, R. K. Brajpuriya, Amity University Haryana, Y. Handa, και Amity University Haryana, 'A review on graphene based solar cells', *Int J Recent Sci Res*, τ. 08, τχ. 05, σσ. 16893–16896, Μαΐου 2017, doi: 10.24327/ijrsr.2017.0805.0239.

[25] Y. Xu και G. Shi, 'Assembly of chemically modified graphene: methods and applications', *J. Mater. Chem.*, τ. 21, τχ. 10, σσ. 3311–3323, 2011, doi: 10.1039/C0JM02319A.

[26] C. Park *κ.ά.*, 'Flexible Sensory Systems: Structural Approaches', *Polymers*, τ. 14, τχ. 6, σ. 1232, Μαρτίου 2022, doi: 10.3390/polym14061232.

[27] G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao, και J. Park, 'Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets', *Carbon*, τ. 47, τχ. 5, σσ. 1359–1364, Απριλίου 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.01.027.

[28] M. Cai, D. Thorpe, D. H. Adamson, και H. C. Schniepp, 'Methods of graphite exfoliation', *J. Mater. Chem.*, τ. 22, τχ. 48, σ. 24992, 2012, doi: 10.1039/c2jm34517j.

[29] S. H. Dave, C. Gong, A. W. Robertson, J. H. Warner, και J. C. Grossman, 'Chemistry and Structure of Graphene Oxide *via* Direct Imaging', *ACS Nano*, τ. 10, τχ. 8, σσ. 7515–7522, Αυγούστου 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b02391.

[30] S. Faraji, N. Nowroozi, A. Nouralishahi, και J. Shabani Shayeh, 'Electrospun poly-caprolactone/graphene oxide/quercetin nanofibrous scaffold for wound dressing: Evaluation of biological and structural properties', *Life Sciences*, τ. 257, σ. 118062, Σεπτεμβρίου 2020, doi: 10.1016/j.lfs.2020.118062.

[31] Y. Zhang *κ.ά.*, 'Cytotoxicity Effects of Graphene and Single-Wall Carbon Nanotubes in Neural Phaeochromocytoma-Derived PC12 Cells', *ACS Nano*, τ. 4, τχ. 6, σσ. 3181–3186, Ιουνίου 2010, doi: 10.1021/nn1007176.

[32] D. C. Minassian, 'Extracapsular cataract extraction compared with small incision surgery by phacoemulsification: a randomised trial', *British Journal of Ophthalmology*, τ. 85, τχ. 7, σσ. 822–829, Ιουλίου 2001, doi: 10.1136/bjo.85.7.822.

[33] Π. Νάτση, '"Βιολογική ασβεστοποίηση: Σχηματισμός και ανάπτυξη ανθρακικού ασβεστίου σε μικροφύκη"', 2021. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: http://hdl.handle.net/10889/14892

[34] Π. Νάτση, 'Μηχανισμοί σχηματισμού καθαλατώσεων παρουσία οργανικών διαλυτών', 2015, [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: http://hdl.handle.net/10889/9453

[35] J. F. Zemaitis και American Institute of Chemical Engineers, Επιμ., *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: theory & application*. New York, N.Y: Design Institute for Physical Property Data sponsored by the American Institute of Chemical Engineers, 1986.

[36] Ε. Κ. Γιαννημάρας, Ευθύμιος Κ., 'Η καταβύθιση του ανθρακικού ασβεστίου σε υδατικά διαλύματα', Πανεπιστήμιο Πατρών Σχολή Πολυτεχνική Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2002. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: https://hdl.handle.net/10889/288

[37] L. A. Bromley, 'Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions', *AIChE J.*, τ. 19, τχ. 2, σσ. 313–320, Μαρτίου 1973, doi: 10.1002/aic.690190216.

[38] Davies C.W., *Ion Association.*, 1st edition. Washington: Butterworths, 1962. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: 10.1126/science.143.3601.37.a

[39] P. Bharmoria, H. Gupta, V. P. Mohandas, P. K. Ghosh, και A. Kumar, 'Temperature Invariance of NaCl Solubility in Water: Inferences from Salt–Water Cluster Behavior of NaCl, KCl, and NH_4Cl', *J. Phys. Chem. B*, τ. 116, τχ. 38, σσ. 11712–11719, Σεπτεμβρίου 2012, doi: 10.1021/jp307261g.

[40] R. C. Miller, R. J. Anderson, J. L. Kassner, και D. E. Hagen, 'Homogeneous nucleation rate measurements for water over a wide range of temperature and nucleation rate', *The Journal of Chemical Physics*, τ. 78, τχ. 6, σσ. 3204–3211, Μαρτίου 1983, doi: 10.1063/1.445236.

[41] Α.-Κ. Κοφινά, 'Ανάκτηση ανόργανων φωσφορικών από υδατικά διαλύματα', Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Πολυτεχνική, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2006. doi: 10.12681/eadd/14164.

[42] H. Heyer, 'Kinetics of Precipitation. VonA. E. Nielsen. International Series of Monographs on Analytical Chemistry. Haupt-Herausg.R. Belcher undL. Gordon. Vol. 18. Pergamon Press, Oxford-London-Edinburgh-New York-Paris-Frankfurt 1964. 1. Aufl., X, 153 S., zahlr. Abb., mehrere Tab., geb. £ 2.0.0.', *Angew. Chem.*, τ. 77, τχ. 16, Αυγούστου 1965, doi: 10.1002/ange.19650771678.

[43] G. L. Gardner, 'Nucleation and crystal growth of calcium oxalate trihydrate', *Journal of Crystal Growth*, τ. 30, τχ. 2, σσ. 158–168, Σεπτεμβρίου 1975, doi: 10.1016/0022-0248(75)90085-8.

[44] S. Fan, X. Gu, X. Zhou, X. Duan, και H. Li, 'Determination of nucleation kinetics from the induction time of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) in DMSO/Water', *Energetic Materials Frontiers*, τ. 2, τχ. 1, σσ. 62–68, Μαρτίου 2021, doi: 10.1016/j.enmf.2020.12.006.

[45] D. Turnbull, *Solid State Physics*, 1st Edition. 1956.

[46] Mullin J.W., *Crystallization*, 4th Edition. Oxford: Butterworths-Heinemann Ltd., 2001.

[47] J. W. Mullin και H.-M. Ang, 'Nucleation characteristics of aqueous nickel ammonium sulphate solutions', *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, τ. 61, σ. 141, 1976, doi: 10.1039/dc9766100141.

[48] O. Söhnel και J. W. Mullin, 'A method for the determination of precipitation induction periods', *Journal of Crystal Growth*, τ. 44, τχ. 4, σσ. 377–382, Νοεμβρίου 1978, doi: 10.1016/0022-0248(78)90002-7.

[49] Christiansen J.A. and Nielsen A.E, 'Kinetic determination of the size of crystal germs', τ. 5, σσ. 674–675, 1951, doi: 10.3891/acta.chem.scand.05-0674.

[50] Söhnel O. and Garside G., *Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications*. London: Butterworths- Heinemann, 1992.

[51] A. S. Myerson, *Handbook of Industrial Crystallization,* 2nd Edition. , ButterworthsHeinemann Ltd:, 2002. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7012-8.X5000-9

[52] M. Matuchová και J. Nýavlt, 'Determination of linear growth rates of crystals (I). Calculation of linear growth rates of individual crystal faces from overall rates', *Krist. Techn.*, τ. 11, τχ. 2, σσ. 149–161, 1976, doi: 10.1002/crat.19760110206.

[53] Gibbs, J. Willard., *Collected Works: Thermodynamics*. New Haven: Yale University Press:, 1948.

[54] C. Wagner, 'Kinetik der Phasenbildung. Von Prof. Dr. M. Volmer. (Bd. IV der Sammlung „Die chemische Reaktion", herausgegeben von K. F. Bonhoeffer.) XII und 220 S. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939. Preis geh. RM. 19,—, geb. RM. 20,—', *Angew. Chem.*, τ. 52, τχ. 30, σσ. 503–504, Ιουλίου 1939, doi: 10.1002/ange.19390523006.

[55] W. Kossel, 'Zur Energetik von Oberflächenvorgängen', *Ann. Phys.*, τ. 413, τχ. 5, σσ. 457–480, 1934, doi: 10.1002/andp.19344130502.

[56] A. Lewis, M. Seckler, H. Kramer, και G. van Rosmalen, *Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2015. doi: 10.1017/CBO9781107280427.

[57] M. Ohara και R. C. Reid, *Modeling Crystal Growth Rates from Solutions*. New Jersey: Prentice-Hall,Englewood Cliffs:, 1973.

[58] W. B. Hillig, 'A derivation of classical two-dimensional nucleation kinetics and the associated crystal growth laws', *Acta Metallurgica*, τ. 14, τχ. 12, σσ. 1868–1869, Δεκεμβρίου 1966, doi: 10.1016/0001-6160(66)90046-0.
[59] Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C., 'The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces', *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, τ. 243, τχ. 866, σσ. 299–358, Ιουνίου 1951, doi: 10.1098/rsta.1951.0006.
[60] G. H. Nancollas και M. M. Reddy, 'The crystallization of calcium carbonate. II. Calcite growth mechanism', *Journal of Colloid and Interface Science*, τ. 37, τχ. 4, σσ. 824–830, Δεκεμβρίου 1971, doi: 10.1016/0021-9797(71)90363-8.
[61] Ives D.J.G., Janz G.J., *Reference Electrodes*. New York: Academic Press:, 1961.
[62] 'Ποιοτική αναβάθμιση στις μετρήσεις pH', *hannagreece*. https://hannagreece.gr/%cf%80%ce%bf%ce%b9%ce%bf%cf%84%ce%b9%ce%ba%ce%ae-%ce%b1%ce%bd%ce%b1%ce%b2%ce%ac%ce%b8%ce%bc%ce%b9%cf%83%ce%b7-%cf%83%cf%84%ce%b9%cf%82-%ce%bc%ce%b5%cf%84%cf%81%ce%ae%cf%83%ce%b5%ce%b9%cf%82-ph/
[63] Maurer G., 'Electrolyte Solutions', στο *Fluid Phase Equilibria*, τ. 13, 1983, σσ. 269–296.
[64] 'page_10.jpg (960×646)'. https://docplayer.gr/docs-images/41/11541488/images/page_10.jpg
[65] 'OCP eClass | Ενόργανη Χημική Ανάλυση (Ε)'. https://ocp.teiath.gr/courses/OINO_UNDER104/
[66] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, και A. M. Asiri, 'Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization', στο *Handbook of Materials Characterization*, S. K. Sharma, Επιμ. Cham: Springer International Publishing, 2018, σσ. 113–145. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_4.
[67] M. R. Mahadeshwara, 'Scanning Electron Microscope - About Tribology'. https://www.tribonet.org/wiki/scanning-electron-microscope/
[68] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1η έκδ. Wiley, 2004. doi: 10.1002/0470011149.
[69] 'https://www.nist.gov/system/files/documents/srm/SP260-53.PDF'.
[70] 'PHREEQC Interactive Version 2.15.0.2697'.
[71] C. K. Chua και M. Pumera, 'Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint', *Chem. Soc. Rev.*, τ. 43, τχ. 1, σσ. 291–312, 2014, doi: 10.1039/C3CS60303B.
[72] T. F. Emiru και D. W. Ayele, 'Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production', *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, τ. 4, τχ. 1, σσ. 74–79, Μαρτίου 2017, doi: 10.1016/j.ejbas.2016.11.002.
[73] T. S. Perova, J. K. Vij, και H. Xu, 'Fourier transform infrared study of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA', *Colloid Polym Sci*, τ. 275, τχ. 4, σσ. 323–332, Απριλίου 1997, doi: 10.1007/s003960050089.
[74] M. Aziz, F. S. Abdul Halim, και J. Jaafar, 'Preparation and Characterization of Graphene Membrane Electrode Assembly', *Jurnal Teknologi*, τ. 69, τχ. 9, Αυγούστου 2014, doi: 10.11113/jt.v69.3388.