



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**Σχολή Χημικών Μηχανικών**

**Τομέας Χημικών Επιστημών**

**Εργαστήριο Οργανικής Χημείας**

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ  
ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΠΡΩΤΙΚΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΚΥΡΙΑΖΗΣ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ 2015**

**Επιβλέπουσα:** Δρ. Αναστασία Δέτση, Επίκουρος Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π). Η ανάθεση του θέματος έγινε από την Δρ. Αναστασία Δέτση, Επίκουρο Καθηγήτρια Ε.Μ.Π, ενώ στην τριμελή εξεταστική επιτροπή συμμετείχαν επίσης η Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Ευαγγελία Παυλάτου και ο Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π, Επαμεινώνδας Βουτσάς.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την επιβλέπουσα της εργασίας Δρ. Αναστασία Δέτση, Επίκουρο Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. για την αστείρευτη διάθεσή της να με καθοδηγήσει και να με βοηθήσει προσφέροντάς μου τις πολύτιμες επιστημονικές της γνώσεις.

Ευχαριστώ βαθύτατα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Ευαγγελία Παυλάτου και τον Αναπλ. Καθηγητή Ε.Μ.Π, Επαμεινώνδα Βουτσά για την κριτική ανάγνωση του κειμένου, τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσαν και την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή της Διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά το Δρ. Αχιλλέα Παπαδόπουλο, για τη βοήθειά του στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Ε.Μ.Π και στο ζήτημα της βιοαποικοδομησιμότητας, καθώς και για την κριτική ανάγνωση της εργασίας και τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις του.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην Ανδρομάχη Τζάνη, υποψήφια διδάκτορα στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Ε.Μ.Π. Η συμβολή της στην διεξαγωγή πειραμάτων και ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν καταλυτική. Έχοντας μεγάλη υπομονή και προσφέροντας την συμπαράστασή της ανά πάσα στιγμή, ήταν παρούσα σε κάθε δυσκολία και κάτι παραπάνω από πρόθυμη στο να συμβάλλει με κάθε δυνατό τρόπο στην επίλυση κάθε δυσκολίας που προέκυπτε. Η προσφορά της σε όλη διαδικασία είναι ανεκτίμητη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Μαρίνα Ρουσσάκη και την υποψήφια διδάκτορα Ελένη Καβέτσου που πρόσφεραν πάντα με μεγάλη προθυμία τη βοήθεια και τις συμβουλές τους. Ευχαριστώ επίσης την κα Ζαμπία Κατσανεβάκη, ΕΕΔΙΠ στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Ε.Μ.Π για τη βοήθειά της κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας

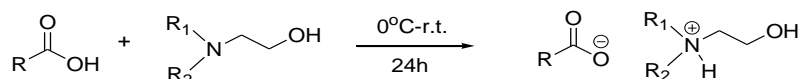


## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αύξηση της περιβαλλοντικής συνείδησης έχει οδηγήσει τους περισσότερους επιστημονικούς κλάδους στην αναζήτηση νέων «πράσινων» τεχνολογιών. Στο πλαίσιο αυτής της αναζήτησης, παρατηρήθηκε αυξανόμενο ενδιαφέρον σε μια νέα ραγδαίως αναπτυσσόμενη κατηγορία νέων υλικών όπως τα Ιοντικά Υγρά.

Τα Ιοντικά Υγρά διαθέτουν σημαντικές ιδιότητες όπως σχεδόν αμελητέα τάση ατμών, μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος υγρής φάσης, θερμική και χημική σταθερότητα κ.α. Έτσι, βάσει πολυάριθμων επιστημονικών μελετών, αποτελούν σημαντικό εργαλείο στην επίτευξη καθαρότερων και φιλικών προς το περιβάλλον διεργασιών βρίσκοντας εφαρμογές σε ένα ευρύ πεδίο όπως στο διαχωρισμό αζεοτροπικών μιγμάτων, ως «πράσινοι» διαλύτες, σε ενζυμικές αντιδράσεις κ.α.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση, ο δομικός χαρακτηρισμός και ο προσδιορισμός ορισμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων δεκαέξι πρωτικών ΙΥ, τέσσερα από τα οποία παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας ΕΜΠ. Για τη σύνθεση επελέχθησαν τέσσερις υποκατεστημένες αιθανολαμίνες και τέσσερα καρβοξυλικά οξέα. Η σύνθεση επετεύχθη μέσω αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίου από τα καρβοξυλικά οξέα στις αμίνες όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



- 1 R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H
- 2 R=R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>
- 3 R=H, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>
- 4 R=R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
- 5 R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H
- 6 R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>
- 7 R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>
- 8 R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
- 9 R=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H
- 10 R=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>
- 11 R=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>
- 12 R=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
- 13 R=n-C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H
- 14 R=n-C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>
- 15 R=n-C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>
- 16 R=n-C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

Ο χαρακτηρισμός έγινε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) πρωτονίου και άνθρακα, σε διαφορετικούς διαλύτες και θερμοκρασίες ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση των παραμέτρων της θερμοκρασίας και του διαλυτικού μέσου στη διαμόρφωση του ΙΥ. Επίσης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και ιξωδομετρία για να προσδιοριστούν φυσικοχημικά χαρακτηριστικά όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T<sub>g</sub>) και το ιξώδες συναρτήσει της θερμοκρασίας.

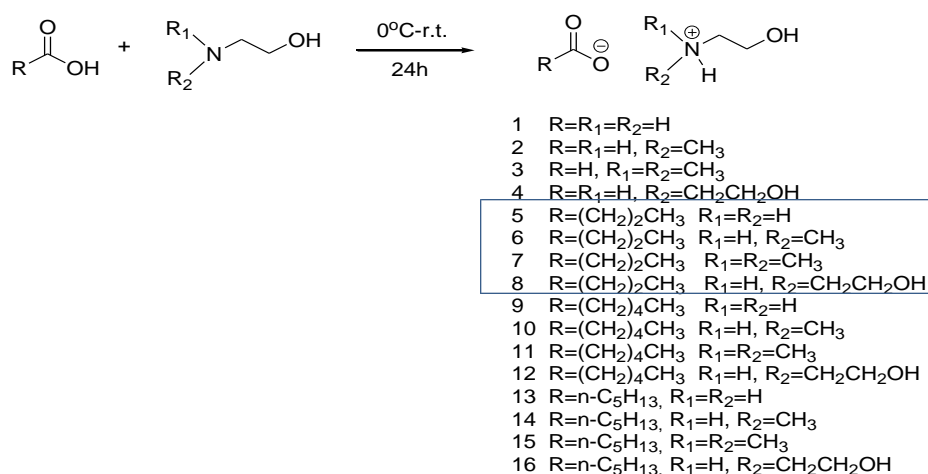
Τέλος, μελετήθηκε η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης των ΙΥ, με εφαρμογή της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού της παραμέτρου BOD<sub>5</sub>, δηλαδή του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς για την αποικοδόμηση, μέσω βιο-οξείδωσης του ΙΥ απουσία φωτός, σε θερμοκρασία 20°C και διάστημα πέντε ημερών.

Λέξεις κλειδιά: Πρωτικά Ιοντικά Υγρά, Πράσινοι Διαλύτες, Ιξώδες, Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, Βιοαποικοδομησιμότητα, Μανομετρική μέθοδος, BOD<sub>5</sub>

## ABSTRACT

In the context of increasing environmental awareness, many branches of science are directed towards research of "green technologies". In that direction, the Ionic Liquids are a rapidly progressing category of new materials. Some of the most important properties of the Ionic Liquids are their low vapor pressure, the liquid state in a wide temperature spectrum and their thermal and chemical stability. Some of the applications of the ILs are the separation of the azeotropic mixtures, as green solvents, in enzymatic reactions etc.

This work focuses on the synthesis, the structural characterization and the determination of physicochemical properties of sixteen protic Ionic Liquids, four of which were synthesized for the first time in the Laboratory of Organic Chemistry NTUA. Four ethalonamines and four carboxylic acids were chosen for the synthesis. The ILs were formed through a proton transfer reaction between the carboxylic acids and amines as shown in the following figure:



The structural characterization of the ILs, was performed using nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), in different solvents and temperatures in order to determine the effect of those two parameters in the formation of ILs.

In addition, DSC analysis and viscometry were conducted to determine important physicochemical characteristics like glass transition temperature (T<sub>g</sub>) and viscosity..

Finally, the biodegradation level of the synthesized ILs was measured, through the determination of the Biochemical Oxygen Demand (BOD) parameter, i.e. the oxygen which is consumed by the microorganisms to degrade the ILs, through bio-oxidation, in the absence of light, at 20°C and in a period five days.

**Key Words :** Ionic Liquids, Green Solvents, viscosity, glass transition temperature, biodegradability, manometric method, BOD<sub>5</sub>.

## Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ.....	10
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	10
1.1.1 Ορισμός .....	10
1.1.2 Σύγκριση ιοντικών υγρών με τηγμένα άλατα .....	12
1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ .....	12
1.3 ΤΥΠΟΙ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	14
1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	16
1.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ .....	18
1.5.1 Σύνθεση .....	18
1.5.2 Καθαρισμός .....	19
1.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ .....	19
1.6.1 Εφαρμογές στην οργανική σύνθεση .....	21
1.6.2 Εφαρμογές σε βιομηχανική κλίμακα .....	25
1.7 ΠΡΩΤΙΚΑ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ .....	28
1.7.1 Ορισμός .....	28
1.7.2 Ιδιότητες Πρωτικών ΙΥ .....	29
1.7.3 Ιδιαίτερες εφαρμογές .....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 -ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ .....	31
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	31
2.2. ΑΝΑΓΚΗ ΓΙΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ «ΠΡΑΣΙΝΟΥ» ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ.....	31
2.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΧΓΟΥ .....	32
2.4. ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD) .....	33
2.5 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ .....	34
2.6 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ VS ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ .....	35
2.7 ΣΧΕΔΙΑΖΟΝΤΑΣ «ΠΡΑΣΙΝΑ» ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΡΩΤΙΚΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	38
3.1 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ.....	38
3.1.1 Τεχνικές Θερμικής Ανάλυσης.....	38
3.1.2 Γενικά Χαρακτηριστικά Τεχνικών Θερμικής Ανάλυσης.....	38
3.1.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) .....	39



3.1.4 Εφαρμογές της Διαφορικής Θερμιδομετρικής Σάρωσης (DSC) για τον χαρακτηρισμό υλικών .....	41
3.2 ΡΕΟΛΟΓΙΑ - ΙΞΩΔΕΣ ΥΛΙΚΩΝ .....	43
3.2.1 Ιξώδες .....	45
3.2.2 Είδη ρευστών βάση ρεολογικής συμπεριφοράς.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	50
4.1 ΣΚΟΠΟΣ .....	50
4.2. ΟΡΓΑΝΑ - ΣΥΣΚΕΥΕΣ .....	50
4.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	51
4.3.1 ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	51
4.3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ.....	54
4.4 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ .....	54
4.4.1 Εισαγωγή.....	54
4.4.2 Αρχή της μεθόδου – περιγραφή συσκευής .....	55
4.4.3. Μεθοδολογία μέτρησης BOD <sub>5</sub> : .....	59
4.4.4 Υπολογισμοί .....	60
4.5 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC).....	62
4.6 ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΞΩΔΟΥΣ.....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	63
5.1 ΈΛΕΓΧΟΣ ΑΝΑΜΙΞΙΜΟΤΗΤΑΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΜΕ Η <sub>2</sub> O ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ..	63
5.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ.....	63
5.2.1 Χαρακτηρισμός δομής ιοντικών υγρών με φασματοσκοπία NMR.....	63
5.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	68
5.3.1 Παράμετρος BOD <sub>5</sub> .....	68
5.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ (DSC).....	70
5.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΞΩΔΟΥΣ.....	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	82
6.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	82
6.2 ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	84
6.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ (DSC).....	85
6.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΞΩΔΟΥΣ.....	86
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	87
ΠΑΡΑΤΗΜΑ.....	92
Φάσματα NMR .....	92

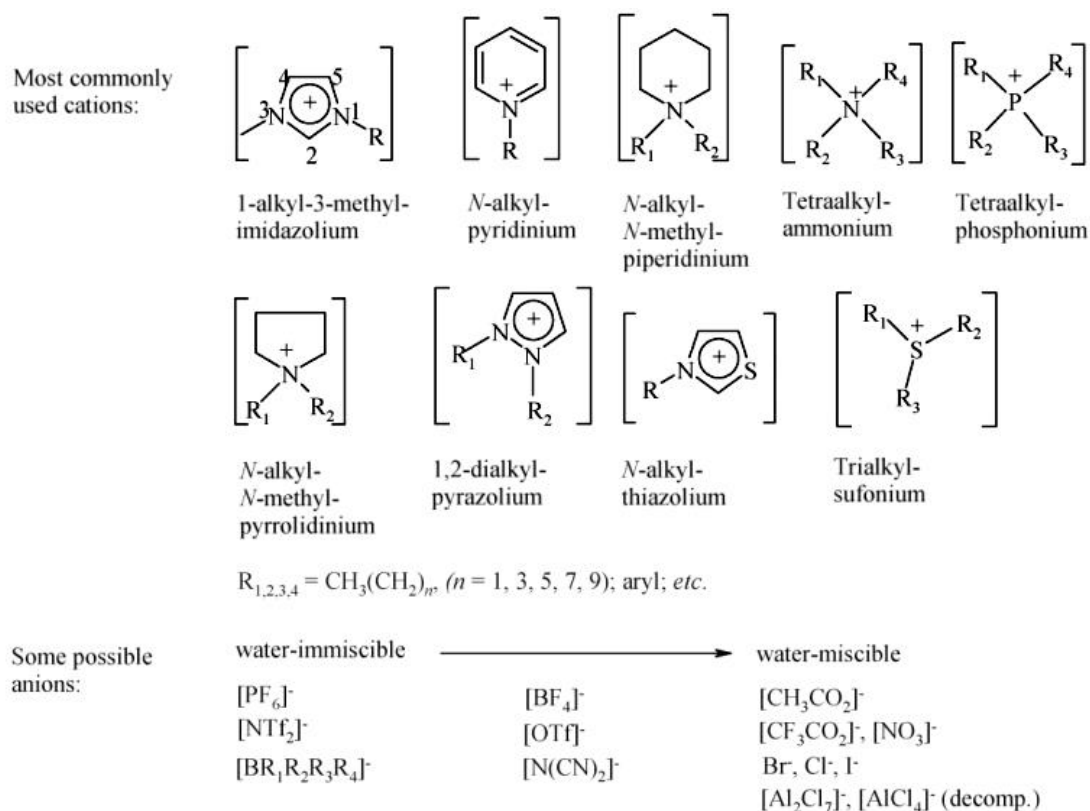
Διαγράμματα DSC .....	102
Διαγράμματα Ιξώδων .....	108

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

## 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1.1 Ορισμός

Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ), είναι ενώσεις οργανικών αλάτων τα οποία βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασία μικρότερη των 100°C. Μάλιστα, πολλά από αυτά, βρίσκονται σε υγρή φάση ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Απαρτίζονται από ένα οργανικό κατιόν και ένα οργανικό ή ανόργανο ανιόν τα οποία τείνουν να μειώσουν την ενέργεια πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος και ως αποτέλεσμα χαμηλώνουν το σημείο τήξης.[1][2] Τα κυριότερα κατιόντα και ανιόντα που συναντώνται στα ΙΥ παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 1.1).



**Εικόνα 1.1:** Ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα και ανιόντα για το σχηματισμό ιοντικών υγρών

Η σύνθεση της πλειοψηφίας των ΙΥ γίνεται με μονοσθενή ιόντα. Η ασυμμετρία των δομών των ιόντων που επιλέγονται, οι ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και η μικρή τάση σύνδεσης με τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα, είναι παράγοντες που συντελούν στην διατήρηση των ΙΥ σε υγρή φάση σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό εύρος, συμπεριλαμβανόμενης και της θερμοκρασίας δωματίου. Με

όλα τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι με την κατάλληλη επιλογή ανιόντων και κατιόντων, μπορεί να προκύψει μια μεγάλης έκτασης βιβλιοθήκη ιοντικών υγρών με ποικίλες ιδιότητες.

Τα ΙΥ, σε ένα μεγάλο μέρος της βιβλιογραφίας που αφορά τους διαλύτες, χαρακτηρίζονται ως σχεδιασμένοι διαλύτες (designer solvents). Ο όρος αυτός προκύπτει από την μεγάλη ποικιλία φυσικοχημικών ιδιοτήτων που προκύπτουν ανάλογα με την επιλογή των κατιόντων και ανιόντων που τα απαρτίζουν και συνεπώς την ευκολία με την οποία μπορούν να προσαρμοστούν στις διαφορετικές ανάγκες ποικίλων εφαρμογών στη βιομηχανία. Έτσι, ιδιότητες όπως το ιξώδες, η πυκνότητα, το σημείο τήξης, ο υδροφοβικός χαρακτήρας μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν με αλλαγές στην δομή των αρχικών ιόντων.[3] Παραδείγματος χάριν, στα ιμιδαζολικά ΙΥ, δηλαδή αυτά που έχουν ως κατιόν το ιμιδαζόλιο, μεταβολές στο μήκος της αλκυλικής αλυσίδας και της συμμετρίας του κατιόντος επιφέρουν τη μείωση του σημείου τήξης. Μια άλλη ιδιότητα που επηρεάζεται σημαντικά από την αλλαγή των ανιόντων των ΙΥ είναι η αναμειξιμότητά τους με Το νερό η οποία και αλλάζει ανάλογα με την υδρόφοβη ή υδρόφιλη φύση του ανιόντος.[1]

Στις μέρες μας, το ενδιαφέρον προς πράσινες βιομηχανίες είναι αυξανόμενο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εφαρμόζονται νέες πολιτικές για την μείωση ρύπων και επομένως την προστασία του περιβάλλοντος. Σε αυτά τα πλαίσια υπάρχει μεγάλη ανάγκη κατάργησης των πτητικών οργανικών διαλυτών και η αντικατάστασή τους με νέους, φιλικούς προς το περιβάλλον διαλύτες. Πολλές επιστημονικές μελέτες δείχνουν ότι τα ΙΥ βάσει των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους μπορούν να αποτελέσουν σημαντική εναλλακτική λύση για τους ρυπογόνους οργανικούς διαλύτες.

Γνωρίζοντας ότι για την σύνθεση των περισσότερων εμπορικά διαθέσιμων ΙΥ, όπως τα ιμιδαζολικά, χρησιμοποιούνται συνθετικά χημικά ως πρώτες ύλες, προϊόντα επεξεργασίας πετρελαίου, αυξάνεται το ενδιαφέρον για πράσινες εναλλακτικές στη σύνθεση των ιοντικών υγρών. Επίσης, η χρήση του πετρελαίου ως πρώτη ύλη μειώνεται καθώς αποτελεί παράγοντα περιβαλλοντικής ρύπανσης, η τιμή του αυξάνεται και έτσι δημιουργείται, από οικολογικής και οικονομικής πλευράς, η ανάγκη για μη τοξικά, βιοαποικοδομήσιμα και βιοανανεώσιμα υλικά για την σύνθεση ΙΥ. [4]

### 1.1.2 Σύγκριση ιοντικών υγρών με τηγμένα άλατα

Πολλές φορές τα ιοντικά υγρά συγχέονται με τα τηγμένα άλατα και γι' αυτόν το λόγο είναι χρήσιμο να διασαφηνιστούν οι δύο αυτοί όροι. Τα ΙΥ όσο και τα τηγμένα άλατα, αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα όμως διαφέρουν στα θερμοκρασιακά εύρη που τα συναντούμε σε υγρή κατάσταση. ΙΥ θεωρούνται τα υγρά άλατα που παραμένουν σε αυτή τη φάση ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Τα τηγμένα άλατα είναι όρος που χαρακτηρίζει τους υγρούς ηλεκτρολύτες που αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα και περιγράφουν συνήθως τήγματα ιοντικών κρυστάλλων.[5]

Στα τηγμένα άλατα η διαφορά όγκου μεταξύ κρυσταλλικής και υγρής κατάστασης είναι μικρή (μέχρι 15%) και οι αποστάσεις μεταξύ ιόντων στις δύο καταστάσεις είναι παρόμοιες. Οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ ιόντων είναι υπεύθυνες για αυτή την στατική συμπεριφορά. Επίσης, προκαλούν το σχηματισμό ζευγών και συστάδων ιόντων κατά την τήξη, οι οποίες δημιουργούν την τάση για σχηματισμό κρυστάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η διαφορά με τα ΙΥ, είναι ότι παρόλο που υπάρχουν αντίστοιχες δυνάμεις σε αυτά, υπάρχουν επιπλέον μοριακές ασυμμετρίες ενός τουλάχιστον ιόντος, οι οποίες δεν επιτρέπουν στις ηλεκτροστατικές έλξεις να προκαλέσουν κρυστάλλωση. Η δεύτερη βασική διαφορά, είναι η παρουσία δεσμών υδρογόνου μεταξύ κατιόντος και ανιόντος οι οποίοι προσδίδουν κατεύθυνση στις δομικές μονάδες των ΙΥ. Συνοπτικά, τα τηγμένα άλατα σχηματίζονται με ιοντικούς δεσμούς, ενώ τα ΙΥ έχουν δομές που δημιουργούνται και επηρεάζονται κυρίως από τους δεσμούς υδρογόνου.[6][7] Η υγρή κατάσταση των ΙΥ σε θερμοκρασία δωματίου, οφείλεται στις ασθενείς αλληλεπιδράσεις των δομών τους ενώ στα τηγμένα άλατα υπάρχουν αλληλεπιδράσεις φορτίων.

## 1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα εμφανίζεται η πρώτη ένωση που μπορεί να χαρακτηριστεί ως ΙΥ. Αυτή η υγρής φάσης ένωση, εμφανίστηκε σε αντιδράσεις Friedel-Crafts και ονομάστηκε «κόκκινο έλαιο». Η ανάπτυξη όμως των ιοντικών υγρών άρχισε το 1914 όταν ο Paul Walden έκανε την πρώτη του αναφορά σε τηγμένα άλατα σε θερμοκρασία δωματίου[8]. Η αντίδραση από την οποία προέκυψε το τηγμένο άλας το οποίο μελέτησε ο Walden, πραγματοποιήθηκε από εξουδετέρωση αιθυλαμίνης με πυκνό νιτρικό οξύ και το άλας που προέκυψε ήταν νιτρικού αιθυλαμμωνίου ( $[C_2H_5NH_3^+][NO_3^-]$ ). Οι Hurley και Weir διαπίστωσαν αργότερα ότι τα ΙΥ, τηγμένα άλατα όπως ονομάζονταν τότε, μπορούν να παρασκευασθούν με ανάμειξη και θέρμανση 1-αιθυλοπυριδινίου-γλωριδίου και

χλωριούχου αργιλίου.[9] Οι Osteryoung και Hussey την δεκαετία '70-80 έκαναν εκτεταμένη έρευνα πάνω στα ΙΥ που τώρα ονομάζονται πρώτης γενιάς, τα οποία είναι βασισμένα σε  $AlCl_3$ , και τότε ο Hussey δημοσίευσε την πρώτη έρευνα πάνω στα τηγμένα άλατα.[10]-[12]

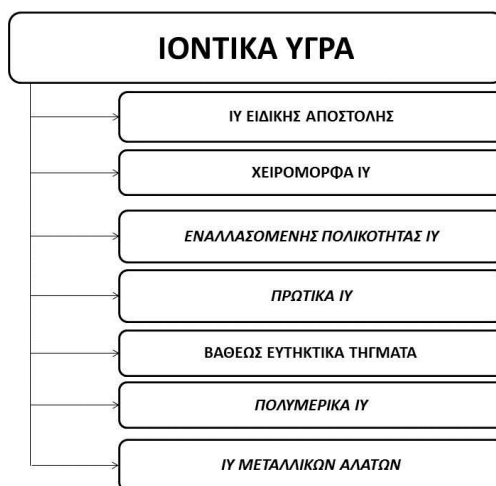
Ωστόσο τα ΙΥ άργησαν να εξελιχθούν και να βρίσκουν εφαρμογές στην βιομηχανία. Κυριότερη αιτία για αυτό, ήταν η δυσκολία στην παρασκευή τους λόγω του υγροσκοπικού τους χαρακτήρα που απαιτούσε παρασκευή υπό αδρανές συνθήκες. Χαρακτηριστικό της ομάδας των συστημάτων με τριχλωριούχο αργίλιο είναι ότι, ανάλογα με το γραμμομοριακό κλάσμα του τριχλωριούχου αργιλίου, το ιοντικό υγρό είναι όξινου χαρακτήρα για  $X(AlCl_3) > 0.51$ , βασικού χαρακτήρα για  $X(AlCl_3) < 0.5$  ή ουδέτερο για  $X(AlCl_3) = 0.5$  (κατά τον ορισμό της οξύτητας και της βασικότητας κατά Franklin και κάποιες φορές κατά Lewis). Το μεγαλύτερο όμως πρόβλημα που προκαλείται από τον υγροσκοπικό χαρακτήρα των ΙΥ, είναι ότι η παρουσία ακόμα και ιχνών νερού προκαλεί αποσύνθεση των ΙΥ. Έτσι, η υγρασία αποτελούσε σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα και έπρεπε να αφαιρείται σε διάφορα στάδια της διεργασίας παραγωγής είτε με χημικά είτε με φυσικά μέσα. Επίσης, απαραίτητη ήταν η διατήρηση των αδρανών συνθηκών κατά την παρασκευή, αποθήκευση και χρήση των ΙΥ. Συνεπώς, το ενδιαφέρον σχετικά με τη σύνθεση των ΙΥ, στράφηκε στην υπερπήδηση αυτών των μειονεκτημάτων. Έτσι, έπειτα από συνεχή έρευνα, εμφανίστηκαν τα ΙΥ δεύτερης γενιάς, τα οποία είναι σταθερά σε νερό και αέρα, και έτσι, αυξήθηκε το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη και εφαρμογή τους.[13][14]

Οι Wilkes και Zaworotko κατάφεραν το 1992 να συνθέσουν το πρώτο, σταθερό στην αέρα και την υγρασία, ΙΥ, με βάση το κατιόν 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο και ανιόν είτε το  $BF_4^-$  είτε το  $PF_6^-$ . Τα κυριότερα χαρακτηριστικά αυτών των ΙΥ (δεύτερης γενιάς) σε αντίθεση με τα ΙΥ πρώτης γενιάς, είναι ότι παρασκευάζονται και αποθηκεύονται με ασφάλεια χωρίς να απαιτούνται αδρανείς συνθήκες. Το πρόβλημα όμως, και συνεπώς η νέα πρόκληση που συναντάται στα ΙΥ δεύτερης γενιάς, είναι ότι παρά την σταθερότητά τους στο νερό, η χρόνια έκθεσή τους σε υγρασία προκαλεί αλλαγές στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Έτσι η έρευνα στράφηκε σε χρήση υδροφοβικών ανιόντων ενώ αργότερα χρησιμοποιήθηκαν νέες τάξεις κατιόντων με βάση το φωσφώνιο και το πυρολιδίνιο.[15]

Τα τελευταία χρόνια έκαναν την εμφάνισή τους τα τρίτης γενιάς ΙΥ. Αυτά βασίζονται σε περισσότερο υδρόφοβα και σταθερά ανιόντα. Τα κατιόντα τους είναι βιοαποικοδομήσιμα και παρουσιάζουν χαμηλότερη τοξικότητα [16]. Δεδομένου ότι η παρούσα εργασία αφορά στη σύνθεση ΙΥ τρίτης γενιάς θα υπάρξει εκτεταμένη αναφορά σε αυτά στα επόμενα κεφάλαια.

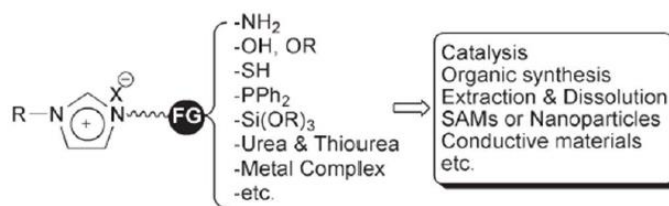
### 1.3 ΤΥΠΟΙ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι κατηγοριοποίησης των ΙΥ ανάλογα με τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους. Μπορεί για παράδειγμα να γίνει η κατηγοριοποίησή τους ως υδρόφιλα και υδρόφοβα, με βάση δηλαδή την αναμειξιμότητά τους με το νερό. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 1.2) παρουσιάζονται οι κυριότερες κατηγοριοποιήσεις των ΙΥ.



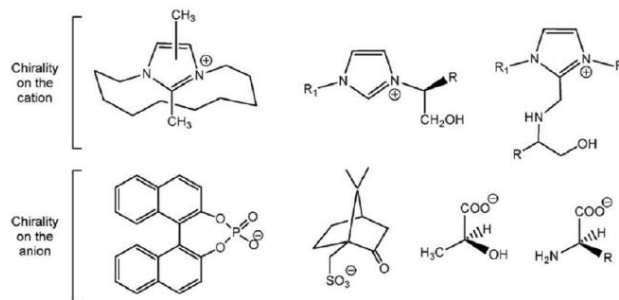
Εικόνα 1.2: Συνήθης διαχωρισμός των ΙΥ σε κατηγορίες

Τα **ΙΥ ΕΙΔΙΚΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΗΣ (task specific)** ή **ΠΟΛΥΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΙΥ (multifunctional)** είναι αυτά που σχεδιάζονται και αργότερα συντίθενται με σκοπό να κατέχουν συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες. Σχηματίζονται κυρίως με προσαρμογή ειδικών λειτουργικών ομάδων στο κατιόν (π.χ. στο ιμιδαζόλιο) οι οποίες μπορεί να δρουν ως συνδεδεμένα μέσα και μέσα στήριξης για σταθερές και ανακυκλούμενες ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις μετάλλων μετάπτωσης, αλλά και ως παράγοντες προστασίας και διαλύτες για τη σταθεροποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων (Σχήμα 1.3).[17]



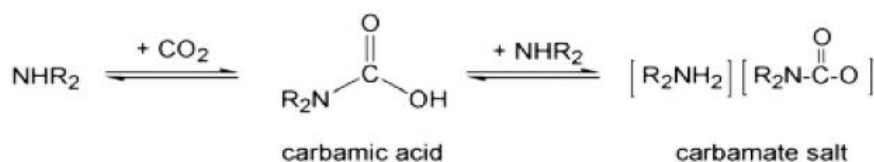
Εικόνα 1.3 : Ειδικά διαμορφωμένα άλατα ιμιδαζολίου για πολυλειτουργικά ΙΥ

Τα **ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΑ ΙΥ** αποτελούν υποκατηγορία των ΙΥ ειδικής αποστολής, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στην ασύμμετρη κατάλυση και στις φασματομετρικές και χρωματογραφικές αναλυτικές μεθόδους. Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι το χειρόμορφο κέντρο στο κατιόν ή ανιόν του μορίου ή και στα δύο (Σχήμα 1.1). [18]



**Σχήμα 1.1 :** Παραδείγματα χειρόμορφων ΙΥ

Τα **ΕΝΑΛΛΑΣΟΜΕΝΗΣ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑΣ ΙΥ** έχουν την ιδιότητα ισορροπίας μεταξύ υψηλής και χαμηλής πολικότητας ανάλογα με τις συνθήκες (Σχήμα 1.2). Είναι ιδιαίτερα χρήσιμα όταν υπάρχει απαίτηση διαφορετικής πολικότητας σε διάφορα στάδια της διεργασίας. Πρόσφατα έχουν δημιουργηθεί SPS ΙΥ με χρήση δευτεροταγών αμινών με δυνατότητα αντιστρέψιμης μετατροπής της πολικότητας τους όταν εκτίθενται σε CO<sub>2</sub>. [18]



**Σχήμα 1.2:** Αντίδραση ιοντικών υγρών εναλλασσόμενης πολικότητας

Τα **ΙΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ** δεν επηρεάζονται από αέρα και υγρασία, έχουν μεγάλο ιξώδες και συμπεριφέρονται σαν ισχυρά οξέα. Αν και είναι λιγότερο εξελιγμένα, η χρήση τους για την ακινητοποίηση καταλυτών τα θέτει κατάλληλα για την χρήση τους στην παρασκευή νανοϋλικών και σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές. [19]

Τα **ΠΡΩΤΙΚΑ ΙΥ**. Είναι μια ακόμη ομάδα ιοντικών υγρών με κυριότερο χαρακτηριστικό τους την παρουσία ενός εύκολα ανταλλάξιμου υδρογόνου. Χρησιμοποιούνται συχνά ως όξινοι καταλύτες και διαλύτες καθώς και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των καλών προοπτικών που εμφανίζουν ως δότες ηλεκτρονίων στη χημεία καυσίμων και πετρελαίου. Συντίθενται με αντιδράσεις εξουδετέρωσης με απευθείας μεταφορά πρωτονίων από ένα οξύ κατά Bronsted σε μια βάση και η πλειοψηφία τους έχουν χαμηλά σημεία τήξης και υψηλή αγωγιμότητα. [17]

Τα **ΒΑΘΕΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΑ ΤΗΓΜΑΤΑ**, είναι ΙΥ τα οποία σχηματίζονται από συνδυασμό καρβοξυλικών οξέων με διάφορα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα. Συμπεριφέρονται ως διαλύτες και προκύπτουν από μηχανική ανάμειξη δύο διαφορετικών συστατικών. Κατά την διαδικασία δεν παράγονται παραπροϊόντα και έχουν μεγάλη



απόδοση. Η δομή του καρβοξυλικού οξέως είναι αυτή που επηρεάζει κυρίως τις φυσικές ιδιότητες αυτών. Η φάση των μιγμάτων μπορεί να μοντελοποιηθεί με την αλλαγή του γραμμομοριακού κλάσματος του καρβοξυλικού οξέως στο μίγμα.[21]

Τέλος, τα **ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΙΥ** αποτελούν έναν ειδικό τύπο πολυμερών ηλεκτρολυτών οι οποίοι φέρουν κάποιο ιοντικό υγρό σε κάθε μια από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες τους. Έτσι, τα κατιονικά και ανιονικά κέντρα περιορίζονται στις επαναλαμβανόμενες μονάδες της αλυσίδας του πολυμερούς. Παρόλο ότι τα ΙΥ που ενσωματώνονται στα πολυμερή βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου πριν την ενσωμάτωση, τα πολυμερή που τα περιέχουν είναι συνήθως στερεά. Η διαφορά τους όμως από τους συνήθεις στερεούς πολύ-ηλεκτρολύτες είναι ότι παρουσιάζουν αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. [22]

## 1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η διαδικασία κατηγοριοποίησης των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών των ΙΥ είναι αρκετά δύσκολη. Αυτό οφείλεται στην ποικιλομορφία που παρουσιάζουν τα ΙΥ με τον μεγάλο αριθμό ανιόντων και κατιόντων που μπορούν να συνδυαστούν για να προκύψει το κάθε ΙΥ. Ποικιλομορφία, η οποία επιτρέπει στον εκάστοτε ερευνητή να σχεδιάσει τις ιδιότητες που επιθυμεί επιλέγοντας τα κατάλληλα ιόντα για τη σύνθεση των ΙΥ. Αυτό είναι και ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματά της χρήσης των ιοντικών υγρών έναντι των συμβατικών οργανικών διαλυτών.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται κάποιες από τις κυριότερες χαρακτηριστικές ιδιότητες των ΙΥ:

**Σημείο Τήξης:** Εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των ιόντων. Η ασυμμετρία των μεγάλων κατιόντων αλλά και η αύξηση του μεγέθους των ανιόντων έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του σημείου τήξης. Τα περισσότερα ΙΥ έχουν σημείο τήξης κάτω των 100°C, ιδιότητα εξάλλου που τα χαρακτηρίζει.[23][24]

**Πυκνότητα:** Συνήθεις τιμές πυκνότητας των ΙΥ είναι από 1 μέχρι 1,6 g·cm<sup>-3</sup>, τιμές μεγαλύτερες από τους οργανικούς διαλύτες και το νερό. Η πυκνότητα μειώνεται με την αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας στο κατιόν.[25]

**Ιξώδες:** Σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνεται από 10 mPa s έως και 500 mPa s. Είναι συνήθως υψηλότερο των κοινών μοριακών διαλυτών και γενικά τα ιξώδη των ΙΥ τίνουν να ελαττώνονται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. [26]

**Αγωγιμότητα:** Στα ΙΥ η τιμή της είναι συνήθως από 0,1 σε 20 mS cm<sup>-1</sup>. Η αγωγιμότητα των ΙΥ είναι σχετικά χαμηλή δεδομένου ότι απαρτίζονται από ιόντα,

αυτό συμβαίνει λόγω του ότι η κινητικότητα του μέσου παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο. Τα μεγάλα ασύμμετρα ιόντα κάποιων ΙΥ έχουν χαμηλή κινητικότητα, κάτι που οδηγεί σε χαμηλότερες αγωγιμότητες. Παρατηρείται επίσης ότι τα ιμιδαζολικής βάσης ΙΥ έχουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τα αμμωνιακής βάσης.[27]

**Ηλεκτροχημικό παράθυρο:** Στα ΙΥ έχει εύρος 4,1-5 V. Η συγκεκριμένη τιμή καθορίζει την ηλεκτροχημική σταθερότητα των διαλυτών. Στα ΙΥ είναι ίσο ή ελαφρώς μεγαλύτερο από αυτό των συμβατικών οργανικών διαλυτών και σημαντικά μεγαλύτερο των υδατικών ηλεκτρολυτών. Αυτή η ιδιότητα έχει συνεισφέρει στην ηλεκτραπόθεση μετάλλων και ημιαγωγών σε θερμοκρασία δωματίου με χρήση ΙΥ υποκαθιστώντας τη χρήση υγρών αλάτων υψηλής θερμοκρασίας. [26]

**Θερμική σταθερότητα:** Είναι θερμικά σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες που φτάνουν μέχρι τους 450°C. Η ιδιότητα τους όμως αυτή δεν ισχύει για μακροπρόθεσμη έκθεση σε αυτές όπου και αποσυντίθενται. Η χρήση τους όμως σε εφαρμογές με υψηλές θερμικές απαιτήσεις είναι επιτρεπτές αφού το θερμοκρασιακό όριο είναι πολύ υψηλό.[24]

**Τάση ατμών:** Τα περισσότερα ΙΥ έχουν αμελητέα τάση ατμών. Για την ιδιότητα αυτή, ευθύνεται κυρίως η ίδια η ιοντική φύση των ιοντικών υγρών. Αυτή είναι που και τα διαφοροποιεί επίσης από τους μοριακούς διαλύτες. Η έλλειψη πτητικότητας των ΙΥ καθιστά δυνατή την εφαρμογή τους σε συστήματα υπερκρίσιμα ρευστά, οδηγώντας σε διαδικασίες που συνδυάζουν δύο περιβαλλοντικά φιλικά μέσα.[28]

**Ευφλεκτότητα:** Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος τα ΙΥ δεν είναι εύφλεκτα. Γεγονός που συνδέεται με την μη πτητική ιδιότητα τους. Ωστόσο, όταν χρησιμοποιούνται σε καύση, καίγονται με συμπεριφορά καυσίμων εξαιρετικού ενεργειακού περιεχομένου και μπορούν να αντικαταστήσουν την υδραζίνη και τα παράγωγά της. [29]

**Διαλυτότητα:** Τα ΙΥ είναι πολικοί διαλύτες. Η κατάλληλη επιλογή ιόντων προσφέρει την δυνατότητα σχεδιασμού του βαθμού πολικότητας τους. Με την αλλαγή του ανιόντος μπορεί να ρυθμιστεί η αναμιξιμότητα του με το νερό και από τελείως αναμίξιμο να μετατραπεί σε τελείως αδιάλυτο, ενώ αντίστοιχα με την υποκατάσταση του κατιόντος τροποποιείται η λιποφιλικότητά του.[30]

**Πολικότητα:** Με τον όρο αυτό, περιγράφεται συνήθως η συμπεριφορά διαλύτη-διαλυμένης ουσίας. Η πολικότητα των ΙΥ έχει προσδιοριστεί με διάφορες μεθόδους και τεχνικές όπως χρωματογραφίες, φάσματα απορρόφησης, φάσματα φθορισμού, μετρήσεις του δείκτη διάθλασης κ.α.[23]

**Επιφανειακή τάση:** Τα ιοντικά υγρά διαθέτουν μέτριας τάξης επιφανειακή τάση συγκρινόμενα με τους κοινούς οργανικούς διαλύτες. Είναι επίσης γνωστό ότι η

επιφανειακή τους τάση είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους της ανθρακικής τους αλυσίδας. [31] [30]

**Τοξικότητα:** Η τοξικότητα των ΙΥ, είναι ένας παράγοντας που άρχισε να απασχολεί ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια και βρίσκεται ακόμη σε στάδιο διερεύνησης. Αιτία της αναζήτησης της πιθανής τοξικής φύσης των ΙΥ είναι το γεγονός ότι με την χρήση τους στην βιομηχανία, σημαντικές ποσότητες αυτών καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον και μπορούν εν δυνάμει να αποτελέσουν αιτία μόλυνσης. [32]

**Βιοαποικοδομησιμότητα:** Με την αύξηση της βιομηχανικής χρήσης και το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για πράσινες διεργασίες στις βιομηχανίες, η βιοαποικοδομησιμότητα αποτελεί βασικό επιθυμητό χαρακτηριστικό των ΙΥ και συνδέεται άμεσα με την τοξικότητα αυτών. Αποτελεί δε αντικείμενο έρευνας για πολλούς ερευνητές.

## 1.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

### 1.5.1 Σύνθεση

Οι μέθοδοι παρασκευής των ιοντικών υγρών ποικίλουν. Αυτό που θα καθορίσει την επιλογή της μεθόδου σύνθεσης, είναι ο τύπος του επιθυμητού ΙΥ. Παρακάτω παρουσιάζονται οι πιο συνήθεις μέθοδοι.

**Μετάθεση:** Συνηθέστερος τρόπος παραγωγής ΙΥ. Πραγματοποιείται με αντίδραση μετάθεσης ανιόντων ενός αλογονιδίου και του επιθυμητού κατιόντος.

**Σύνθεση απουσία αλογόνου:** Ως αποτέλεσμα της μεταθετικής ανταλλαγής ανιόντων προκύπτουν αλογονομένα παραπροϊόντα. Αυτά είναι δύσκολο να διαχωριστούν και μπορούν να αλλάξουν τις φυσικές ιδιότητες των ΙΥ που σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να συμβεί ακόμα και απενεργοποίηση καταλυτών.

**Μεταφορά πρωτονίου:** Με αυτή την μέθοδο γίνεται η σύνθεση των πρωτικών ΙΥ. Πραγματοποιείται αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου από ένα οξύ κατά Bronsted σε μία βάση κατά Bronsted σε στοιχειομετρική αναλογία απουσία σχηματισμού παραπροϊόντα. Στις περιπτώσεις αυτές μπορεί να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου μεταξύ οξέος – βάσης.

Η διάρκεια αντίδρασης στις κλασσικές μεθόδους θέρμανσης και το σύστημα αναρροής είναι μεγάλες και πολλές φορές απαιτείται περίσσεια αντιδρώντων. Για τον λόγο αυτό εφαρμόζονται και ερευνούνται νέες, μη συμβατικές μέθοδοι όπως

αυτή των μικροκυμάτων που μειώνουν τον χρόνο αντίδρασης και οδηγούν σε καθαρότερα προϊόντα.

### 1.5.2 Καθαρισμός

Η καθαρότητα των ιοντικών υγρών είναι ένας πολύ βασικός παράγοντας προς μελέτη ο οποίος, όπως είναι φυσικό, μπορεί να γίνει κρίσιμος αναλόγως την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το ΙΥ. Στη συνέχεια, παρατίθενται κάποιες μέθοδοι καθαρισμού των ΙΥ:

**Απόσταξη:** Με αυτήν απομακρύνονται πιθανόν πτητικές ακαθαρσίες από το ΙΥ. Η απόσταξη του ίδιου του ΙΥ δεν είναι δυνατή λόγω της πολύ χαμηλής τάσης ατμών. Ο καθαρισμός των αντιδρώντων πριν την σύνθεση είναι καλύτερη λύση από την προσπάθεια καθαρισμού μετά την σύνθεση.

**Ανάδευση με χρήση άνθρακα:** Χρησιμοποιείται κυρίως στην απομάκρυνση ακαθαρσιών που προκαλούν χρωματισμό των ΙΥ. Γίνεται ανάδευση των ΙΥ με ενεργό άνθρακα και στη συνέχεια πραγματοποιείται ροή αυτού μέσα από στήλη ουδέτερης ή όξινης αλουμίνας.

**Πλύση με νερό και ξήρανση:** Πραγματοποιείται εκπλύση του ΙΥ με νερό και μετά ξήρανση αυτού υπό κενό, για τα μη αναμίξιμα με το νερό ΙΥ και για τα αναμίξιμα πραγματοποιείται διήθηση μέσω silica gel που ακολουθείται από έκλυση με υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου.[33]

**Θέρμανση υπό κενό:** Με αυτήν απομακρύνονται οι κοινοί διαλύτες ενώ για την απομάκρυνση του νερού/υγρασίας, το οποίο θεωρείται ακαθαρσία, προτείνεται η θέρμανση με ανάδευση για 2-3 ώρες.

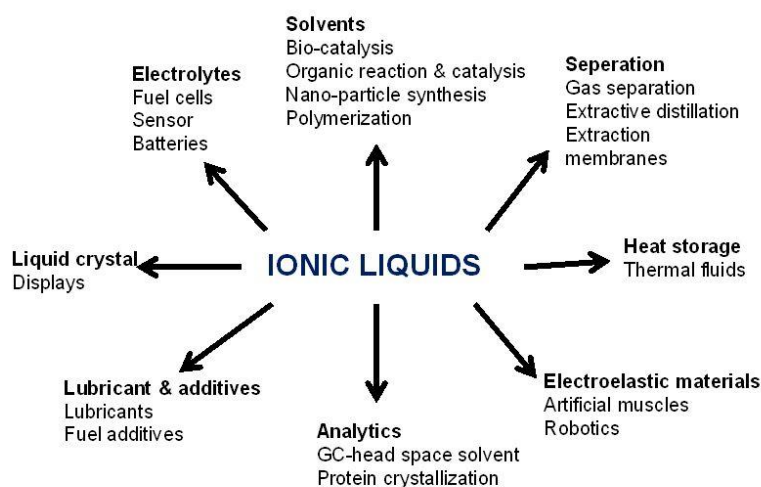
**Ανακρυστάλλωση:** Χρησιμοποιείται για την επίτευξη υψηλής ποιότητας καθαρισμού του τελικού προϊόντος.[34]

Ωστόσο, επειδή σε κάποιες περιπτώσεις ιοντικών υγρών, είναι πιθανό ο καθαρισμός να είναι ανέφικτος, και επειδή στην πράσινη χημεία η πρόληψη είναι αποτελεσματικότερη από την αντιμετώπιση του προβλήματος, η βελτίωση των συνθηκών σύνθεσης είναι καθοριστικής σημασίας για την καθαρότητα των ΙΥ.

## 1.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Οι πιθανοί συνδυασμοί ανιόντων και κατιόντων, όπως έχει προαναφερθεί, είναι πολυάριθμοι και συνεπώς δίνεται η δυνατότητα σύνθεσης μια μεγάλης βιβλιοθήκης νέων ΙΥ με κατάλληλα σχεδιασμένες ιδιότητες. Επομένως, είναι

προφανές ότι τα ΙΥ, μπορούν να βρουν εφαρμογές σε ένα πολύ ευρύ επιστημονικό πεδίο (Εικόνα 1.3)



**Εικόνα 1.3:** κυριότερες εφαρμογές ΙΥ

Παρακάτω παρατίθενται συνοπτικά μερικές χαρακτηριστικές ιδιότητες ΙΥ καθώς και τα αντίστοιχα πλεονεκτήματα χρήσης τους [35]:

- Το μεγάλο εύρος ρευστότητάς παρέχει πρωτοφανείς δυνατότητες κινητικού ελέγχου.
- Η πολύ μικρή ή και σχεδόν μηδαμινή τάση ατμών, τα καθιστά φιλικότερους προς το περιβάλλον διαλύτες, άξιους υποκαταστάτες των οργανικών πτητικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημική βιομηχανία.
- Η υψηλή θερμική τους σταθερότητα, επιτρέπει τη χρήση τους ως διαλύτες ή και καταλύτες για την πραγματοποίηση αντιδράσεων σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Έχουν την ικανότητα να διαλυτοποιούν ποικίλα οργανικά, ανόργανα, οργανομεταλλικά και πολυμερή συστατικά.
- Η ικανότητα τους να διαλυτοποιούν αέρια όπως  $H_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$  και  $CO_2$ , επιτρέπει τη χρήση τους σε αντιδράσεις που εμπεριέχουν αέρια υποστρώματα.
- Η υψηλή χημική τους σταθερότητα, επιτρέπει την αποθήκευσή τους για μεγάλα χρονικά διαστήματα.
- Η ιοντική τους φύση, επιτρέπει την προσαρμογή και σχεδιασμό των ιδιοτήτων τους μέσω κατάλληλης επιλογής των ιόντων που τα αποτελούν.

Τα ΙΥ ως πράσινοι διαλύτες συχνά χρησιμοποιούνται σε χημικές αντιδράσεις ως διαλύτες και καταλύτες όπως για παράδειγμα στις αντιδράσεις Domino Knoevenagel- Michael. Χρησιμεύουν σε βιομηχανικές εφαρμογές ως

διαλύτες για απομάκρυνσης μεταλλικών ιόντων, αποθείωσης καυσίμων και ελαχιστοποίησης εκπομπών CO<sub>2</sub> και SO<sub>2</sub>. Μια καινοτόμος εφαρμογή είναι η χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα στο διαχωρισμό αζεοτροπικών μιγμάτων. Έτσι, τα ΙΥ βρίσκουν χρήση στην εκχυλιστική απόσταση, με σκοπό τη σκιαγράφιση της ισορροπίας ατμού-υγρού και τελικά τη βελτίωση του διαχωρισμού της αιθανόλης με το νερό αποφεύγοντας το αζεοτροπικό τους μίγμα.

Μία από τις πιο πρόσφατες και ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες εφαρμογές τους αποτελεί η χρήση τους ως λιπαντικών ή ως πρόσθετων σε λιπαντικά κ.α. [16] Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται και το αυξανόμενο ενδιαφέρον στη χρήση των ΙΥ ως μέσα για την βιοκαταλυτική οξείδωση σε ενζυμικές αντιδράσεις.

### 1.6.1 Εφαρμογές στην οργανική σύνθεση

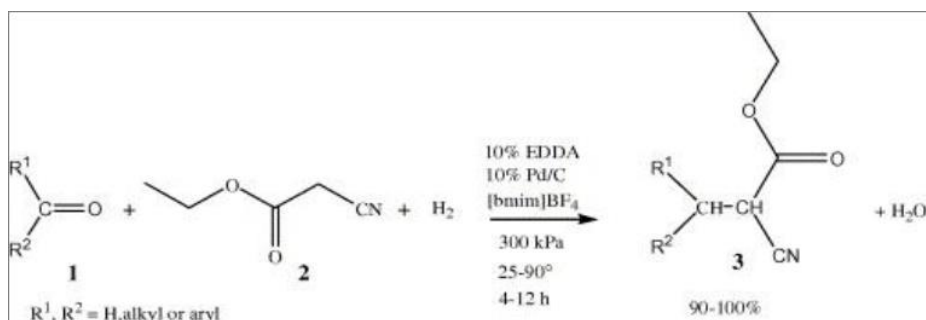
Το αρχικό ενδιαφέρον των ερευνητών προς τα ΙΥ ως διαλύτες, ήταν τα χλωροαργιλικά ΙΥ. Το πλεονέκτημα αυτών των ΙΥ, που ώθησε και στη χρήση τους ως εναλλακτικούς διαλύτες, ήταν η ισχυρή διαλυτική τους ικανότητα. Βασικό όμως μειονεκτήματός αποτέλεσε η ευαισθησία τους στην υγρασία και σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις με ορισμένες συχνά εμφανιζόμενες λειτουργικές ομάδες.

Με την πάροδο του χρόνου και τη συνεχή έρευνα στο σχεδιασμό και τη σύνθεση νέων ΙΥ, τα χλωροαργιλικά ΙΥ αντικαταστάθηκαν με νέας γενιάς ΙΥσταθερά στο νερό.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται συνοπτικά κάποιες από τις βασικότερες οργανικές αντιδράσεις στις οποίες χρησιμοποιούνται πλέον τα ΙΥ ως διαλύτες και καταλύτες.

#### **Αντίδραση Συμπύκνωσης Knoevenagel:**

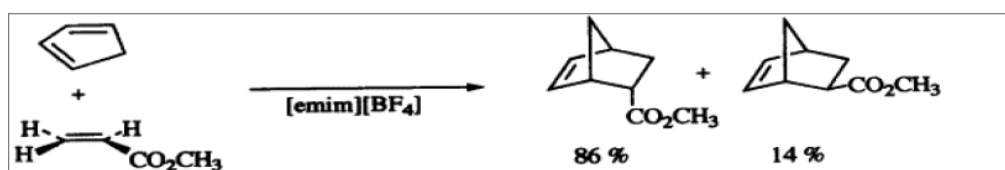
Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης Knoevenagel συγκαταλέγονται στις συνηθέστερες αντιδράσεις για τον σχηματισμό δεσμών άνθρακα-άνθρακα (Σχήμα 1.3). Αυτές οι συμπυκνώσεις πραγματοποιούνται μεταξύ αλδεΐδων ή κετονών και ενώσεων ενεργού μεθυλενίου με αμμωνία ή κάποια άλλη αμίνη ως καταλύτη, σε οργανικούς διαλύτες. Καταλύονται κυρίως παρουσία βάσης και παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά παραπροϊόντων. Η χρήση των πρωτικών ΙΥ ως διαλύτες αλλά και καταλύτες έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς φαίνεται να είναι αποτελεσματική δίνοντας καλές αποδόσεις και προϊόντα υψηλής καθαρότητας σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους.[36]



Σχήμα 1.3: Αντίδραση Knoevenagel

### Αντίδραση Diels – Alder:

Η Αντίδραση Diels – Alder είναι η πρώτη οργανική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε με χρήση πρωτικού ΙΥ ως διαλύτη (Σχήμα 1.4). Η εκλεκτικότητα και ο ρυθμός της συγκεκριμένης αντίδρασης όταν πραγματοποιήθηκαν σε πρωτικά ΙΥ ήταν χαμηλές σε σχέση με το νερό. Παρόλα αυτά η πραγματοποίηση της αντίδρασης απέδειξε ότι τέτοιου είδους αντιδράσεις ήταν εφικτές στα πρωτικά ΙΥ. Αργότερα η εφαρμογή της σε πρωτικά ιμιδαζολικά ΙΥ έδωσε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.[37]



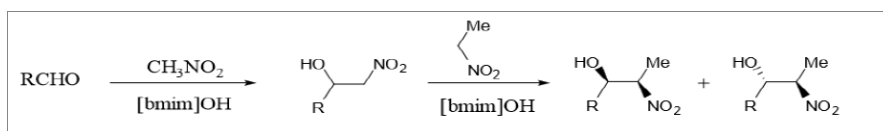
Σχήμα 1.4: Σχήμα Αντίδραση Diels - Alder

### Αλκυλίωση:

Η Αντιδράσεις αλκυλίωσης πραγματοποιήθηκαν αρχικά σε ιμιδαζολικά απρωτικά ΙΥ, οι αποδόσεις τους ήταν αρκετά χαμηλές και έτσι ενδιαφέρον παρουσιάζει η περαιτέρω μελέτη της. Η χρήση ΙΥ στην συγκεκριμένη αντίδραση είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον δεδομένου ότι παλαιότερα χρησιμοποιούνταν διπολικό απρωτικό διαλύτες όπως το DMF.[38]

### Αντίδραση Henry:

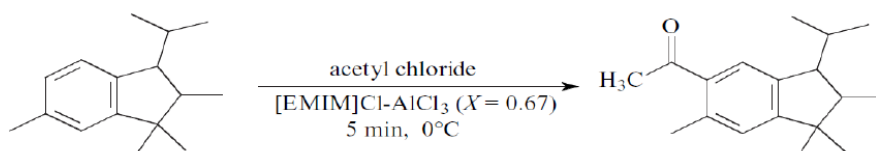
Με την αντίδραση Henry σχηματίζονται δεσμοί άνθρακα – άνθρακα μεταξύ νιτροαλκανίων και καρβονυλικών ενώσεων για την παραγωγή 2 – νιτροαλκοολών (Σχήμα 1.5). Πραγματοποιούνται σε βασικές ενώσεις γουανιδίνης και παρουσιάζουν πολύ καλά αποτελέσματα. Με κατάλληλα σχεδιασμένα ΙΥ μπορούν να φτάσουν σε εξίσου καλές αποδόσεις που φτάνουν μέχρι και 73%.[39]



**Σχήμα 1.5:** Αντίδραση Henry

### Αντίδραση Friedel-Crafts:

Η Αντίδραση Friedel-Crafts έχει μεγάλη βιομηχανική σημασία (Σχήμα 1.6). Οι ακυλιώσεις καταλύονται από ισχυρά οξέα και σχετίζονται με μαζική κατανάλωση χλωριούχου τρισθενούς αργιλίου. Παρουσιάζουν πολλά προβλήματα κατά την διεξαγωγή τους επειδή τα προϊόντα της αντίδρασης είναι δραστικότερα των αντιδρώντων. Οι εκλεκτικότητες και οι ρυθμοί αυτών των αντιδράσεων σε ιοντικά υγρά είναι συγκρίσιμες με τις καλύτερες τιμές που αποδίδονται από τις παραδοσιακές ακυλιώσεις.[40]



**Σχήμα 1.6:** Αντίδραση Friedel – Crafts

### Υδρογόνωση:

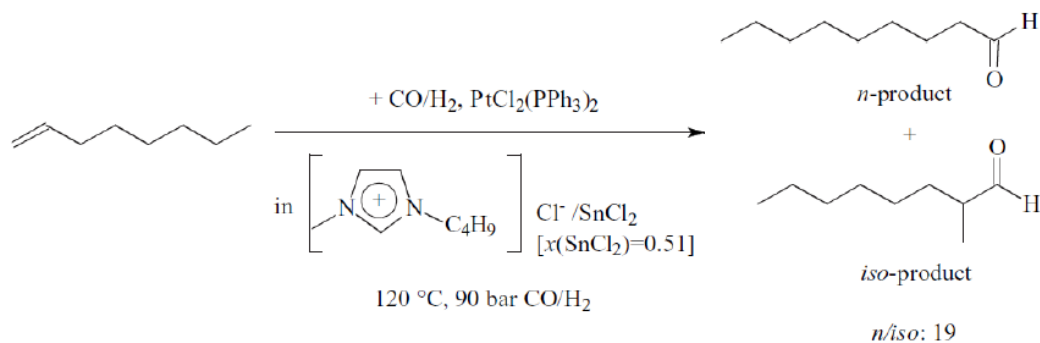
Η χρήση των ΙΥ στις αντιδράσεις υδρογόνωσης παρουσιάζει μεγάλες αποδόσεις, σημαντική αύξηση στην ταχύτητα της αντίδρασης και επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη με μηδαμινές απώλειες. Η διαθεσιμότητα των ΙΥ ικανών να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες, η διαλυτότητα των αλκενίων και η διαθεσιμότητα του υδρογόνου σε αυτά φαίνεται να είναι αρκετά για την επίτευξη ικανοποιητικών αποδόσεων.[41]

### Υδροφορμυλίωση:

Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος σε αυτή την αντίδραση είναι η διφασική κατάλυση. Αυτή παρουσιάζει πολύ καλά αποτελέσματα στον διαχωρισμό του καταλύτη και στην επαναχρησιμοποίηση του (Σχήμα 1.7). [42]

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας αποτελεί η υδροφορμυλίωση αιθυλενίου σε διφασικό σύστημα ιοντικού υγρού με καταλύτη λευκόχρσο που διευκολύνει την απομόνωση του προϊόντος και την ανάκτηση του καταλύτη χωρίς απώλεια ενεργότητας. Άλλες αντίστοιχες περιπτώσεις είναι η υδροφορμυλίωση του εξανίου, του πεντανίου, του οκτανίου και του μέθυλο-3-πεντυλεστέρα.[43]

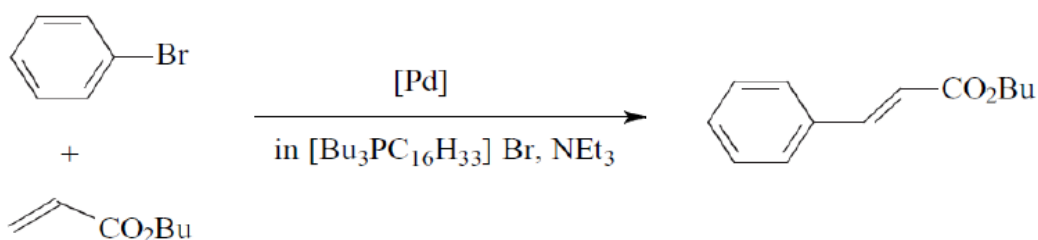




**Σχήμα 1.7:** Υδροφορμλίωση

### Αντίδραση Heck:

Στις Αντιδράσεις Heck, χρησιμοποιείται το παλλάδιο ως καταλύτης (Σχήμα 1.8). Η αστάθεια του παλλαδίου συχνά προκαλεί προβλήματα στις αντιδράσεις αυτές. Σύμφωνα με τους ερευνητές η παρουσία ΙΥ επιδρά σταθεροποιητικά στον καταλύτη παλλαδίου, διευκολύνει την απομόνωση του και παρουσιάζει πολύ καλές αποδόσεις.[44]

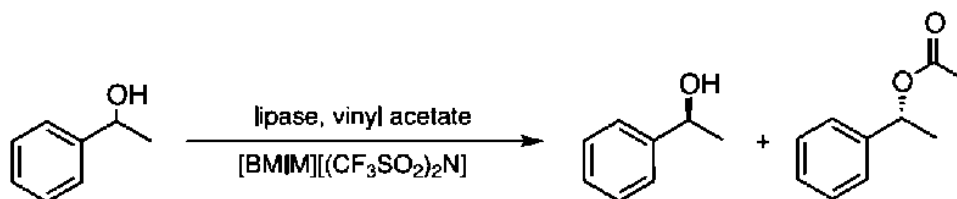


**Σχήμα 1.8:** Αντίδραση Heck

Εκτός από τις προαναφερόμενες αντιδράσεις μπορούν να αναφερθούν επίσης οι: η σύζευξη Suzuki, η σύζευξη Trost-Tsujii, η εστεροποίηση, αντιδράσεις οξείδωσης, διμερισμού, η μετάθεση με δημιουργία δακτυλίου κ.α.

### Βιο-κατάλυση:

Οι ενζυμικές αντιδράσεις σε ΙΥ, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τον τελευταίο καιρό. Ένζυμα όπως η θερμολυσίνη, παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα καλό ρυθμό αντίδρασης σε σχέση με τις ενζυμικές αντιδράσεις στους οργανικούς διαλύτες (Σχήμα 1.9). Η λιπάση είναι βιοκαταλύτης χρησιμοποιούμενος σε οργανικές αντιδράσεις με ιοντικά υγρά. Παρουσιάζουν καλή εναντιο-εκλεκτικότητα και τα ανιόντα επιδρούν σημαντικά στην έκβαση της αντίδρασης.[45]



Σχήμα 1.9: Ενζυμική αντίδραση βιο-κατάλυσης

### Εφαρμογές σε αντιδράσεις πολυμερισμού:

Πέρα από της προαναφερθέντες χρήσεις των ιοντικών υγρών σε αντιδράσεις σχηματισμού δεσμών άνθρακα, η πιο χρήσιμη αντίδραση σχηματισμού δεσμών C-C είναι ο πολυμερισμός προσθήκης. Ο πολυμερισμός προσθήκης, χρησιμοποιείται για την παραγωγή διάφορων πολυμερών σε πολλές εφαρμογές όπως επικαλύψεις, απορρυπαντικά, κόλλες, πλαστικά κ.α. Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας σε αυτού του είδους τις αντιδράσεις, αποτελεί το ιξώδες. Τα ΙΥ που διαθέτουν αρκετά υψηλότερο ιξώδες από τους συμβατικούς διαλύτες δυσκολεύουν την διαδικασία. Παρά τη φαινομενική δυσκολία, οι μελέτες για τη χρήση τους σε αντιδράσεις πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, πολυμερισμούς Ziegler – Natta, πολυμερισμούς μετάθεσης, κατιονικούς πολυμερισμούς κ.α. έχει δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

### 1.6.2 Εφαρμογές σε βιομηχανική κλίμακα

Η ανάπτυξη καθαρότερων καθώς και οικονομικά αλλά και λειτουργικά βιώσιμων διεργασιών στη βιομηχανία είναι επιτακτική. Η ευρεία χρήση κοινών πτητικών και τοξικών οργανικών διαλυτών σε πολυάριθμες διεργασίες στη βιομηχανία, αποτελεί ένα από τα κύρια προβλήματα στα οποία πρέπει να δοθεί λύση.

Τα ΙΥ, φαίνεται να κερδίζουν έδαφος σε αυτό τον τομέα καθώς διαθέτουν πολύτιμες ιδιότητες και μπορούν πολλές φορές να αντικαταστήσουν επάξια τους κοινούς οργανικούς διαλύτες.

Παρακάτω παρατίθενται μερικές από τις εφαρμογές των ΙΥ στη βιομηχανία εκμεταλλευόμενοι κάθε φορά διαφορετικές ιδιότητές τους.

### Ρευστά μεταφοράς θερμότητας:

Τα ρευστά μεταφοράς θερμότητας χρησιμεύουν σε πολλά συστήματα μεταξύ των οποίων είναι τα συστήματα ψύξης και των ηλιακών συστημάτων

συλλογής ενέργειας. Κυριότερα χαρακτηριστικά των ουσιών που χρησιμοποιούνται είναι το σημείο ψύξης, η θερμική σταθερότητα, το χαμηλό κόστος, η χαμηλή τάση ατμών, η σταθερότητα κατά την αποθήκευσή κ.α. Η διαφορά των ΙΥ από τις συνήθως χρησιμοποιούμενες ουσίες είναι η θερμική σταθερότητα και η μεγάλες τιμές θερμοχωρητικότητάς τους. Το κόστος όμως και οι περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις πρέπει να μελετηθούν περαιτέρω. [46][47]

#### **Διαχωρισμός αζεότροπων μιγμάτων:**

Σε αυτή τη δύσκολη διεργασία απόσταξης τα ΙΥ έχουν δείξει θετικά αποτελέσματα. Αυτά ως μη πτητικοί διαλύτες εμφανίζουν πλεονέκτημα έναντι των συμβατικών μέσων. Το υψηλό σημείο ζέσεως και η θερμική σταθερότητα συμβάλλουν στην ελάχιστη μόλυνση του αποστάγματος. Με τους μεγάλους εύρους συνδυασμούς τα ειδικά σχεδιασμένα για αυτή την εφαρμογή ΙΥ εμφανίζουν μεγάλη εκλεκτικότητα. Ένα τεράστιο πλεονέκτημα τους επίσης είναι η αναγέννηση τους μετά τον διαχωρισμό που πραγματοποιείται με διαφόρους τρόπους όπως εξάτμιση, ξήρανση, ή κρυστάλλωση. Μερικά από τα συστήματα που παρουσιάζουν καλά αποτελέσματα είναι τα ακετόνης/μεθανόλης, THF/νερού, μεθυλοκυκλοεξανίου/τολουενίου και τέλος τα αιθανόλης/νερού στα οποία τα αποτελέσματα είναι εξαιρετικά.[48]

#### **Λιπαντικά:**

Η χαμηλή πτητικότητα, η υψηλή θερμική σταθερότητα και η ρευστότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες καθιστά τα ΙΥ ιδανικά για χρήση τους ως λιπαντικά. Συγκεκριμένα έρευνες στα ΙΥ [C6MIM][BF4] και [C6EtIM][BF4] έδειξαν άριστη συμπεριφορά για μείωση τριβής και φθοράς σε επιφάνειες χάλυβα/χάλυβα, χάλυβα/αλουμινίου, χάλυβα/χαλκού, πυριτικών επιφανειών κ.α.[49]

#### **Ηλεκτρολύτες:**

Αυτά τα νέα υλικά έχουν ενισχυμένη μηχανική αντοχή και βελτιωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, που τους επιτρέπει να έχουν πιθανές εφαρμογές ως τμήματα ηλεκτρονικών συσκευών. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολυμερή ηλεκτρολυτικά συστήματα, όπου διαδραματίζουν το ρόλο του μεταφορέα φορτίων. Τέλος, αρκετά πρόσφατα ερευνήθηκε και η χρήση τους ως ηλεκτρολύτες σε συνδυασμό με ηλεκτρόδια νανοσωλήνων άνθρακα όπου παρατηρήθηκαν ευρύτερα ηλεκτροχημικά παράθυρα, αλλά και στη σύνθεση μαλακών υλικών βασισμένων σε νανοσωλήνες άνθρακα.[50],[51]

#### **Καταλύτες σε διμερισμούς αλκανίων:**

Ήδη από το 1998 το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (Institut français du pétrole, IFP) μέσω της θυγατρικής του εταιρίας Axens, εισήγαγε μια βιομηχανική

διεργασία, την Difasol. Αυτή χρησιμοποιεί ΙΥ για την παραγωγή ισοκτενίων από βουτενίου. Η διεργασία Difasol είναι μια συνεχής διεργασία διμερισμού βουτενίου, δύο υγρών φάσεων που πραγματοποιείται μεταξύ -15 έως 0°C. Η διάλυση του καταλύτη σε ΙΥ έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες αποδόσεις και καλύτερη εκλεκτικότητα προϊόντος, επίσης στην Difasol καταναλώνεται μικρότερη ποσότητα καταλύτη σε σύγκριση με προηγούμενες διεργασίες.[52]

### **Διεργασία Basil:**

Πολλές χημικές διεργασίες παράγουν οξέα ως παραπροϊόντα και συνηθέστερα υδροχλωρικό οξύ. Σε αυτές τις περιπτώσεις πρέπει το οξύ να δεσμεύεται για να μην δημιουργήσει αποσύνθεση ή παράπλευρες αντιδράσεις, πράγμα που συνήθως πραγματοποιείται με την προσθήκη κάποιων αμινών για να δημιουργηθεί τελικά ένα άλας αμμωνίου το οποίο απομακρύνεται με υδατική εκχύλιση. Στην περίπτωση όμως μιγμάτων ευαίσθητων στο νερό σχηματίζεται μια πυκνή αδιάλυτη πάστα.

Η εταιρία BASF αντιμετώπισε, με πολύ καλά αποτελέσματα, το πρόβλημα αυτό στην παραγωγή αλκοξυ-φαινυλο-φωσφωνών χρησιμοποιώντας 1-μεθυλο-ιμιδαζόλιο αντί τριαιθυλαμίνης για την δέσμευση του HCl ως χλωριούχου μεθυλιμιδαζολίου. Στο τέλος της αντίδρασης υπάρχουν δύο υγρές φάσεις που μπορούν να διαχωριστούν με ευκολία.[53]

### **Διεργασίες διαχωρισμού αερίων**

Τα ΙΥ που έχουν υγροσκοπικές ιδιότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση υγρασίας από μίγματα αερίων. Επιπλέον η διαλυτότητα των αερίων στα ΙΥ είναι μεγάλη πράγμα που ενισχύει την εφαρμογή αυτή. Η ικανότητα δε την σύνθεσης ΙΥ με συνδυασμό ορισμένων ιόντων και υποκαταστατών μπορεί να μεταβάλλει την διαλυτότητα διαφόρων αερίων σε αυτά. Έτσι αυτά μπορούν να εφαρμοστούν σε διεργασίες διαχωρισμού και καθαρισμού αερίων. [54]

### **Διαλύτες σε διεργασίες καθαρισμού**

Η πολύ καλή συμπεριφορά των ΙΥ ως διαλύτες για μεγάλο αριθμό πολικών και μη ενώσεων, τα καθιστά πολύ αποτελεσματικούς καθαριστικούς διαλύτες, ιδιαίτερα για μεγάλους εξοπλισμούς ασυνεχών διεργασιών. Η μη πτητική φύση όμως των ΙΥ καθιστά δύσκολη την απομάκρυνση τους αφού αυτά μένουν ως υπολείμματα στα τοιχώματα οπότε και είναι αναγκαία η έκπλυση τους με νερό. [55]

### **Χρωματογραφικές εφαρμογές**

Τα ΙΥ είναι ιδανικά για επιστρώσεις σταθερών φάσεων στην αέρια χρωματογραφία. Το ιξώδες και η ικανότητα διαβροχής τους είναι οι ιδιότητες που τα καθιστούν ιδανικά. Ειδικά τα χειρόμορφα ΙΥ δείχνουν να διαχωρίζουν

αποτελεσματικά πολλών ειδών διαλύματα που μπορεί να περιλαμβάνουν αλκοόλες, διόλες, αλκοξειδία, σουλφοξειδία, εποξειδία και ακετυλιωμένες αμίνες. Παρ' όλο που τα ΙΥ δεν εμφανίζουν υψηλή αποτελεσματικότητα στην υγρή χρωματογραφία, οι μελέτες συνεχίζονται.[56][57]

Μερικές εταιρίες που έχουν προσαρμόσει στις διεργασίες τους τα ΙΥ είναι:

- Η Degussa σε διεργασίες υδροπυριτιλίωσης, παραγωγής προσθέτων για βαφές και μπαταριών λιθίου
- Η IoLiTech σε διεργασίες καθαρισμού επιφανειών
- Η BP σε διαφορες πετροχημικές διεργασίες (π.χ. Διαλύτες σε αρωματικές αλκυλιώσεις)
- Η ExxonMobil στη διφασική καταλυόμενη καρβονυλίωση
- Η Chevron σε διεργασίες απομάκρυνσης CO<sub>2</sub> από ρεύματα αερίων

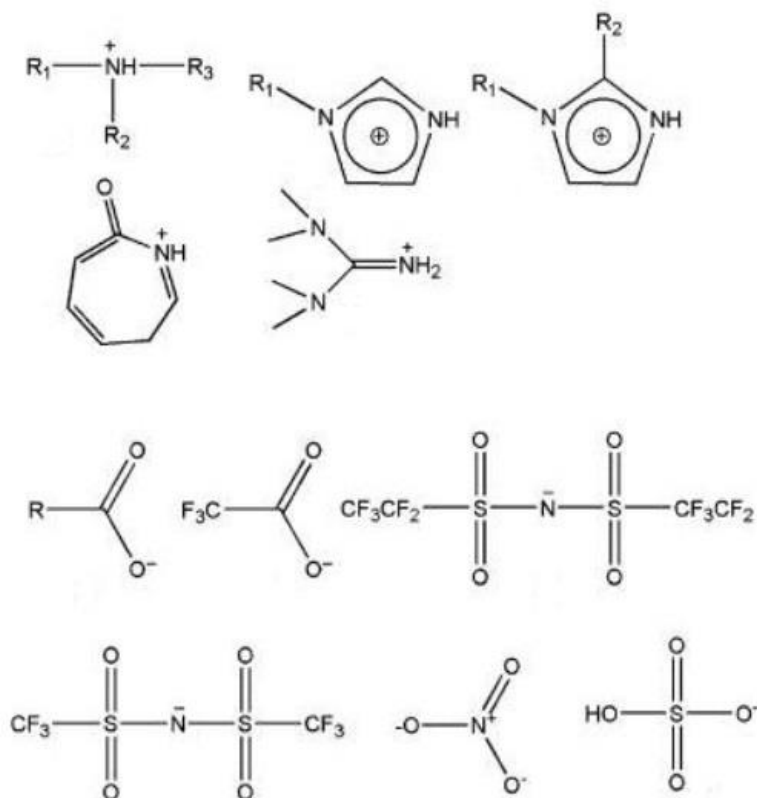
## 1.7 ΠΡΩΤΙΚΑ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

### 1.7.1 Ορισμός

Τα πρωτικά ΙΥ, αποτελούν ειδική κατηγορία ιοντικών υγρών. Σχηματίζονται με τον συνδυασμό ενός οξέως και μιας βάσης κατά Bronsted. Το κυριότερο χαρακτηριστικό τους είναι η μεταφορά πρωτονίου από το οξύ στην βάση. Έτσι ένα τμήμα αυτών δρα ως δότης και ένα που δρα ως δέκτης πρωτονίου. Η ύπαρξη των τμημάτων αυτών έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό δικτύων δεσμών υδρογόνου.

Τα βασικότερα πλεονεκτήματά τους είναι το χαμηλό κόστος, και έλλειψη παραγωγής παραπροϊόντων κατά την σύνθεση. Ένα από τα πιο γνωστά πρωτικά ΙΥ που έχει ερευνηθεί εκτενώς είναι το νιτρικό-αιθυλαμμώνιο (EAN).[58]

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται τα βασικότερα ιόντα για την σύνθεση πρωτικών ΙΥ (Σχήμα 1.10).



**Σχήμα 1.10:** Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα και ανιόντα για το σχηματισμό πρωτικών ΙΥ

### 1.7.2 Ιδιότητες Πρωτικών ΙΥ

**Η τάση ατμών** των περισσότερων πρωτικών ΙΥ είναι μη αμελητέα. Όμως το αρνητικό αυτό χαρακτηριστικό παραβλέπεται λόγω των καλών τους αποδόσεων στις διάφορες εφαρμογές αυτών.

**Είναι εύκολα αποστάξιμα.** Με απλή μεταφορά πρωτονίων από το κατιόν στο ανιόν επανεμφανίζονται τα αρχικά ουδέτερα αντιδρώντα και με απλή συμπύκνωση το πρωτικό ΙΥ επανασχηματίζεται. Απαραίτητη προαπαίτηση όμως είναι να μην συμβεί αποσύνθεση των ΙΥ πριν τον βρασμό. [59]

**Χαμηλές τιμές ιξώδους.** Οι περισσότερες εφαρμογές εκμεταλλεύονται την ιδιότητα χαμηλής τιμής ιξώδους των πρωτικών ΙΥ. Το ιξώδες μαζί με την αγωγιμότητα αντανakλώνται στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) και δείχνουν ότι τα πρωτικά ΙΥ εμφανίζουν ευθραυστότητα. Με άλλα λόγια η αύξηση της θερμοκρασίας τους έχει ως αποτέλεσμα την μεγάλη μείωση του ιξώδους τους. Η μείωση αυτή ακολουθεί την εξίσωση Arrhenius. [60]

**Θερμοκρασία αποικοδόμησης.** Διαφέρει ανάλογα με τη δομή των ΙΥ. Κυμαίνεται μεταξύ  $120^\circ\text{C}$ - $360^\circ\text{C}$ .

**Πολικότητα.** Εμφανίζουν υψηλή πολικότητα. Μάλιστα, οι πολικότητες των ΙΥ που συντίθενται με δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες είναι συγκρίσιμες με αυτές του νερού.

### 1.7.3 Ιδιαίτερες εφαρμογές

Τα πρωτικά ΙΥ έχουν έναν αριθμό ξεχωριστών ιδιοτήτων βασικότερες των οποίων είναι η πολική τους φύση και η ικανότητα τους στην δημιουργία δεσμών υδρογόνου δίνοντας ή λαμβάνοντας πρωτόνια. Οι χρήσεις που αναφέρονται παρακάτω είναι μόνο μια αναφορά σε μερικές από τις ιδιαίτερές τους, συγκριτικά με τα υπόλοιπα ΙΥ, εφαρμογές.

Τα πρωτικά ΙΥ, είναι χρήσιμοι αγώγιμοι ηλεκτρολύτες σε ηλεκτροχημικά συστήματα. Επίσης είναι ηλεκτρολύτες με δυνατότητα μεταφοράς πρωτονίων σε συστήματα πολυμερικών μεμβρανών. Το πρόβλημα της πόλωσης του ηλεκτροδίου οξυγόνου που εμφανίζεται συνήθως σε κυψέλες καυσίμου και έχει ως συνέπεια την μείωση της αποτελεσματικότητας, μπορεί να ξεπεραστεί σε ικανοποιητικό βαθμό με την χρήση πρωτικών ιοντικών υγρών.

Η ικανότητα των πρωτικών ΙΥ να δημιουργούν προστατευτικά φιλμ όταν αντιδρούν με ελεύθερες μεταλλικές επιφάνειες με σχετικά ταχύς ρυθμούς, τα καθιστά καλύτερα λιπαντικά από τα μη πρωτικά ΙΥ.[61]

Μια ειδική ομάδα πρωτικών ΙΥ έχει συμβάλει στην δημιουργία εκρηκτικών και προωθητικών μέσων. Αυτά είναι τα ΙΥ με βάση το νιτρικό-αλκυλ-αμμώνιο και σε συγκεκριμένες συνθήκες πραγματοποιούν ιδιαίτερα εκρηκτικές εξώθερμες αποσυνθέσεις.[62]

Είναι καλοί διαλύτες για τασιενεργά αμφίφυλα μόρια λόγω του μεγάλου ελέγχου πάνω στις διακριτές φάσεις που δημιουργούνται από τους σχηματισμούς επιφανειοδραστικών ουσιών.

Με την στροφή προς πιο πράσινες βιομηχανίες η νέα πρόκληση στην σύνθεση ιοντικών υγρών είναι η αποικοδομησιμότητα τους. Τα πρωτικά ΙΥ δεν είναι εξαίρεση. Έτσι, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για την χρήση οξέων με διάφορες ιδιότητες, που βρίσκονται σε αφθονία όπως είναι τα ναφθενικά οξέα τα οποία είναι παράγωγα της πετροχημικής βιομηχανίας.

Εμφανίζουν πολύ καλή απόδοση στις διεργασίες διαχωρισμού αζεοτροπικών μιγμάτων. Ιδιαίτερα στο σύστημα αιθανόλης-νερού με την χρήση ΙΥ, παρουσιάζουν πολύ καλή συμπεριφορά, εξουδετερώνοντας το αζεότροπο. Αυτό καθιστά τα ΙΥ ως πολλά υποσχόμενα για τις διεργασίες απόσταξης ορυκτών καυσίμων.[63]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 -ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ

### 2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ΙΥ, είναι υλικά που έχουν προκαλέσει εντόνως το ενδιαφέρον την επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια και θεωρούνται πολλά υποσχόμενα. Όμως, το μεγάλο εύρος των πιθανών εφαρμογών τους, γεννά ερωτήματα για τις επιπτώσεις της χρήσης αυτών στο περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Η περιβαλλοντική ρύπανση και η τοξικότητα είναι ζητήματα που δεν επιτρέπουν σφάλματα. Επομένως, ο προσδιορισμός της βιολογικής και τοξικής συμπεριφοράς τους, παρουσιάζει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον.

### 2.2. ΑΝΑΓΚΗ ΓΙΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ «ΠΡΑΣΙΝΟΥ» ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ

Τα ΙΥ παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον με τις πολλαπλές χρήσεις τους. Παρ' όλα αυτά, η γνώση για την τοξικότητα και την βιοαποικοδομησιμότητά τους είναι περιορισμένη. Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων αυτών είναι μεγάλης σημασίας αφού τα ΙΥ παρουσιάζονται ως «πράσινοι» διαλύτες.[64]

Αν και η χρήση των ΙΥ θα βοηθούσε στην μείωση της ρύπανσης του αέρα, εφόσον όπως και έχει προαναφερθεί η τάση ατμών των ενώσεων αυτών, θεωρείται σχεδόν αμελητέα, εντούτοις, η υδατοδιαλυτότητά τους δεν είναι πάντα αμελητέα, άρα η απόρριψή τους σε υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα ενδέχεται να επιφέρει προβλήματα. Ο έλεγχος της βιοαποικοδομησιμότητάς τους μπορεί να αποτελέσει και ένα προκαταρκτικό στοιχείο σχετικά με την τοξικότητα τους αφού η δυσκολία βιοαποικοδόμησης μπορεί να οφείλεται και στην τοξική τους επίδραση στους μικροοργανισμούς. Επίσης, κάθε ΙΥ το οποίο δεν χαρακτηρίζεται από δυνατότητα βιοαποικοδόμησης παρουσιάζει μεγαλύτερες πιθανότητες βιοσυσσώρευσης.[65],[66]

Στο κεφάλαιο αυτό, θα γίνει μια παρουσίαση των διάφορων τρόπων προσδιορισμού και μελέτης του πράσινου χαρακτήρα των ΙΥ. Πρωτίστως όμως, αξίζει να προσδιοριστούν κάποιοι βασικοί ορισμοί [67]:

Βιοαποικοδόμηση: μετατροπή ή διάσπαση της ουσίας που γίνεται από τη δράση φυσικών μικροοργανισμών όπως βακτήρια, μύκητες ή άλγη.

Δυνητικά βιοαποικοδομήσιμο: μια κατηγοριοποίηση των χημικών ενώσεων που έχουν υποβληθεί σε σειρά εξετάσεων για έλεγχο της ευκολίας βιοαποικοδόμησής τους. Οι ενώσεις αυτής της κατηγορίας αποικοδομούνται γρήγορα και ολοκληρωτικά σε υδατινό περιβάλλον κάτω από αερόβιες συνθήκες.



Απόλυτη βιοαποικοδόμηση: χαρακτηρίζεται το επίπεδο της βιοαποικοδόμησης που επιτυγχάνεται όταν η υπό εξέταση ουσία χρησιμοποιείται πλήρως από τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα την παραγωγή CO<sub>2</sub>, νερού, ανόργανων αλάτων και νέου τύπου μικροβιακών κυτταρικών συστατικών (βιομάζα).

Βιοσυσσώρευση: σταδιακή συσσώρευση ενός χημικού συστατικού με την πάροδο του χρόνου σε ένα ζωντανό οργανισμό.

DOC (Dissolved Organic Carbon): είναι η ποσότητα του οργανικού άνθρακα που βρίσκεται σε διαλυτή μορφή ή διαφορετικά, διέρχεται από φίλτρο 0,45μm ή παραμένει ως υπερκείμενο μετά τη φυγοκέντριση.

TOC (Total Organic Carbon): είναι ο ολικός οργανικός άνθρακας (άθροισμα του οργανικού άνθρακα που είναι είτε σε διαλυτή είτε σε αιωρούμενη μορφή).

COD (Chemical Oxygen Demand): είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξείδωση της υπό εξέταση ουσίας από ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Το COD είναι μετρούμενη ποσότητα η οποία δεν εξαρτάται ούτε από την ικανότητα βιοαποικοδόμησης των μικροοργανισμών ούτε από τη γνώση της χημικής σύστασης και δομής των οργανικών μορίων που υπάρχουν σε ένα απόβλητο. Η τιμή αυτή αναφέρεται στη συνολική απαίτηση σε οξυγόνο χωρίς να μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ των βιοαποικοδομήσιμων ή μη τμημάτων που περιέχονται σε μια ένωση. Για αυτό και η τιμή του COD είναι πάντα μεγαλύτερη από την τιμή του BOD.

BOD (Biological Oxygen Demand): είναι η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για την πλήρη βιοχημική οξείδωση των περιεχόμενων οργανικών ουσιών στα υγρά απόβλητα.

### 2.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΧΓΟΥ

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι προσδιορισμού της βιοαποικοδομησιμότητας. Οι πιο συνηθισμένες είναι η DOC Die-Away test, η μέθοδος Εξέλιξης του CO<sub>2</sub> (τροποποιημένη εξέταση Sturm), η μέθοδος Κλειστού Δοχείου (Closed Bottle test), η μέθοδος 5-day BOD test, η μέθοδος Υπερκείμενης Φάσης CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> headspace test), η μανομετρική μέθοδος (Manometric respirometry) και η μέθοδος Αερόβιας Ανοργανοποίησης στην επιφάνεια νερού (OECD 309).[66]

Η βιοαποικοδόμηση σε κάθε μέθοδο βασίζεται σε παρόμοια αρχή ελέγχου με προσδιορισμό παραμέτρων όπως ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC), η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και η κατανάλωση οξυγόνου. Οι μετρήσεις αυτών των παραμέτρων λαμβάνονται σε συχνά χρονικά διαστήματα, προκειμένου να εντοπιστεί η αρχή και το τέλος της βιοαποικοδόμησης. Ανάλογα με την

πτητικότητα, τη διαλυτότητα και την ροφητική ικανότητα κάθε ένωσης προσδιορίζεται και η κατάλληλη μέθοδος. Η διάρκεια των ελέγχων ποικίλει και εξαρτάται από το χρονικό διάστημα που απαιτείται έτσι ώστε η καμπύλη βιοαποικοδόμησης να σταθεροποιηθεί σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο. Σε περίπτωση η σταθεροποίηση δεν εμφανισθεί μετά από 28 ημέρες, η εξεταζόμενη ένωση δεν μπορεί να θεωρηθεί δυνητικά βιοαποικοδομήσιμη.

**Πίνακας 2.1 :** Συνήθεις μέθοδοι προσδιορισμού της βιοαποικοδομησιμότητας

Μέθοδος	Παράμετρος Ελέγχου	Καταλληλότητα για ενώσεις που είναι :		
		Ελάχιστα διαλυτές	Πτητικές	Προσροφητικές
DOC Die-Away test	Dissolved organic carbon	-	-	±
CO <sub>2</sub> evolution	CO <sub>2</sub> evolution	+	-	+
Closed bottle	Dissolved oxygen	±	+	+
Modified OECD screening	Dissolved organic carbon	-	-	±
Manometric respirometry	Oxygen consumption	+	±	+
CO <sub>2</sub> headspace test	CO <sub>2</sub> evolution	+	+	+
OECD 309	14C labelling	±	+	+

Στο πλαίσιο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε η μανομετρική μέθοδος μέτρησης του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου BOD.

Για τη μέτρηση του παράγοντα BOD, το δείγμα τοποθετείται σε μια γυάλινη σκουρόχρωμη φιάλη και αναδεύεται ισχυρά ώστε το περιεχόμενό της να εμπλουτιστεί με οξυγόνο. Στη συνέχεια σφραγίζεται και διατηρείται υπό ανάδευση στο σκοτάδι και σταθερή θερμοκρασία 20°C. Μετά την πάροδο του χρόνου μέτρησης, υπολογίζεται μανομετρικά η διαφορά πίεσης που υπάρχει στη φιάλη από την κατανάλωση οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς προκειμένου αυτοί να επιβιώσουν και να αποικοδομήσουν το οργανικό φορτίο του δείγματος.

## 2.4. ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)

Το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD), είναι η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για την πλήρη βιοχημική οξείδωση των περιεχόμενων οργανικών ουσιών στα υγρά απόβλητα. Η ταχύτητα της βιολογικής αυτής οξείδωσης εξαρτάται από το είδος της οργανικής ύλης που περιέχεται στο προς εξέταση δείγμα. Ορισμένες οργανικές ουσίες

βιοαποικοδομούνται εύκολα ενώ άλλες καθόλου. Επίσης, οι προσμίξεις τοξικών ουσιών καταστρέφει τους μικροοργανισμούς και παρεμποδίζει τον παραπάνω προσδιορισμό.

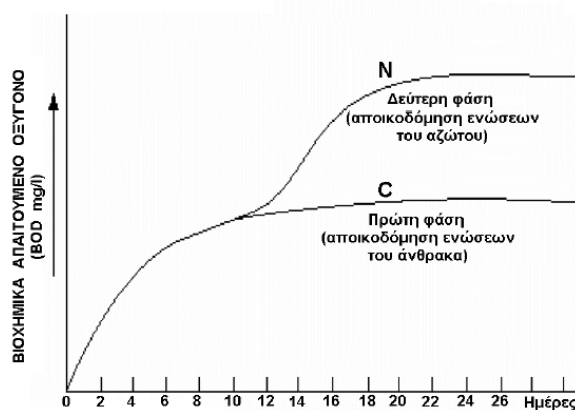
Ο προσδιορισμός του BOD, είναι μια από τις παλαιότερες και η πιο συχνά εφαρμοζόμενη έως σήμερα μέθοδος για την εκτίμηση της οργανικής κυρίως ρύπανσης από λύματα ή υγρά βιομηχανικά απόβλητα σε φυσικούς αποδέκτες, το σχεδιασμό και τον έλεγχο συστημάτων βιολογικού καθαρισμού λυμάτων και αποβλήτων κ.α.

Οι οργανικές ενώσεις κατά την διάσπασή τους παράγουν ενδιάμεσες ενώσεις ή παραπροϊόντα όπως διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) και νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Η βιοαποικοδόμηση των οργανικών ουσιών γίνεται σε δύο στάδια:

Οξειδωση του οργανικού άνθρακα προς ενδιάμεσα οργανικά προϊόντα και τελικά διοξείδιο του άνθρακα. Σε θερμοκρασία  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , αρχίζει αμέσως και ολοκληρώνεται μέσα σε 20 περίπου ημέρες.

Νιτροποίηση δηλαδή οξείδωση μορφών αζώτου. Σε θερμοκρασία  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , αρχίζει μετά την πάροδο 7 ημερών και διαρκεί πολύ περισσότερο χρόνο.



**Σχήμα 2.1 :** Τα δύο στάδια της βιολογικής αποικοδόμησης των οργανικών ενώσεων

## 2.5 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Πολλές ιδιότητες ΙΥ και οι επιπτώσεις τους σε ζωντανούς οργανισμούς και κυρίως σε υδρόβιους βρίσκονται υπό μελέτη. Τα άλγη αποτελούν ιδανικό είδος αφού έχουν σύντομο κύκλο ζωής και ανταποκρίνονται γρήγορα στις

περιβαλλοντικές αλλαγές πράγμα που τα καθιστά ιδανικά για τοξικολογικές μελέτες. Τα πρώτα δεδομένα έχουν δείξει ότι η τοξικότητα αυξάνει με την πολυπλοκότητα του μορίου της οργανικής ένωσης. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται με βάση την ικανότητα μεγάλων αλκυλικών αλυσίδων να ενσωματώνονται στις πολικές κεφαλές του στρώματος φωσφολιπιδίων των μεμβρανών προκαλώντας πολική νάρκωση (polar narcosis) του κυττάρου ή οργανισμού.[69]

Ενδεικτικά, μπορούν να παρουσιαστούν τα ιμιδαζολικά ΙΥ παρουσιάζουν μεγάλη τοξικότητα. Για αυτήν ευθύνεται κυρίως το κατιονικό μέρος ενώ το ανιονικό φαίνεται να μην επηρεάζει την τοξικότητα. Ενώ αντίθετα, τα πρωτικά ΙΥ με αμμωνιακά κατιόντα εμφανίζουν τόσο μικρά ποσοστά τοξικότητας που βρίσκονται χαμηλότερα από τα όρια της Ε.Ε. και άρα κρίνονται ως μη τοξικά.[70]

Στις περισσότερες βιοδοκιμές, η τοξικότητα αναφέρεται ως LC50 ή EC50 , δηλαδή αντιστοιχεί στη θανατηφόρα ή αποτελεσματική συγκέντρωση που επιδρά στο 50% του πληθυσμού. Όσο μικρότερος είναι ο δείκτης LC50 ή EC50 τόσο πιο τοξικό είναι το συστατικό, διότι θα απαιτηθεί μικρότερη συγκέντρωσή του προκειμένου να επηρεάσει δυσμενώς το 50% του εξεταζόμενου πληθυσμού.

## 2.6 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ VS ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ

Οι μακροχρόνιες έρευνες και αναλύσεις βιοαποικοδομησιμότητας φυτοφαρμάκων, επιφανειοδραστικών ουσιών και άλλων ρύπων έχουν καταφέρει να εντοπίσουν τα μοριακά χαρακτηριστικά που επιβραδύνουν την βιοαποικοδόμηση κάποιων ενώσεων οδηγώντας τους έτσι στην παραμονή τους στο περιβάλλον για πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι επίμονοι οργανικοί ρύποι (persistent organic pollutants, POPs) συνήθως περιέχουν αλογόνα (κυρίως χλώριο και φθόριο), διακλαδόμενες αλυσίδες (με έμφαση στις ενώσεις που περιέχουν τεταρτοταγείς άνθρακες), τριτοταγείς αμίνες, πολυκυκλικά και ετεροκυκλικά συστήματα. [71]

Η πρόκληση λοιπόν είναι να γίνει ο κατάλληλος σχεδιασμός των βιοαποικοδομήσιμων ΙΥ προκειμένου να βρεθεί η χρυσή τομή μεταξύ σταθερότητας του διαλύτη και ικανότητας βιοαποικοδόμησης αυτού αφού πολλές φορές οι ομάδες που βελτιώνουν την βιοαποικοδομησιμότητα ενός ΙΥ μπορεί να περιορίζουν τις πρακτικές του εφαρμογές. Ένα παράδειγμα είναι τα κατιόντα πυριδινίου ενώ έχουν καλή βιοαποικοδομησιμότητα είναι ακατάλληλα για αντιδράσεις υδρογόνωσης, λόγω της χαμηλής δραστηριότητας του καταλύτη και σε ορισμένες περιπτώσεις της ευπάθειας του πυριδινικού δακτυλίου σε αναγωγή. Τα ιμιδαζολικά ΙΥ αποτελούν την πιο κοινή επιλογή για τις αντιδράσεις υδρογόνωσης, παρά την μειωμένη ικανότητα βιοαποικοδόμησής τους, και αυτό γιατί παρουσιάζουν υψηλή

απόδοση και καλή σταθερότητα του δακτυλίου τους ακόμα και σε υψηλές πιέσεις.[72],[73]

Σε άλλες εφαρμογές, όπως αυτές στην βιοτεχνολογία, η μη βιοαποικοδομησιμότητα αποτελεί απαίτηση. Μετά από μελέτες, οι ερευνητές κατέληξαν πως η τοξικότητα και η βιοαποικοδομησιμότητα των χημικών ουσιών από μικροβιακά κύτταρα πρέπει να εξετάζονται καταρχάς σε ενεργό ιλύ, διότι τα μικροβιακά στελέχη που βρίσκονται σε αυτή είναι προσαρμοσμένα στην παρουσία τοξικών προσμείξεων και ξενοβιοτικών ουσιών. Επίσης, το ευρύ καταβολικό φάσμα της ενεργού ιλύος περιλαμβάνει την εν δυνάμει βιοαποικοδομησιμότητα των ΙΥ. Παρ' όλα αυτά, αν μια βιολογική διαδικασία έχει προγραμματιστεί να πραγματοποιηθεί με μια καθαρή καλλιέργεια, οι δοκιμές τοξικότητας και βιοαποικοδομησιμότητας πρέπει να εκτελούνται και με τους ειδικούς αυτούς μικροοργανισμούς.[74]

## 2.7 ΣΧΕΔΙΑΖΟΝΤΑΣ «ΠΡΑΣΙΝΑ» ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

Δεδομένου ότι η επιλογή των ανιόντων και των κατιόντων βρίσκεται στην κρίση του ερευνητή, με το συνυπολογισμό κάποιων χαρακτηριστικών παραμέτρων, θα μπορούσαμε να αυξήσουμε και τη βιοαποικοδομησιμότητα των Ιοντικών Υγρών.

Έτσι, κατά τον σχεδιασμό, πρέπει να ακολουθούνται οι παρακάτω βασικές παράμετροι [75]:

- Οι ευθύγραμμες ανθρακικές αλυσίδες αυξάνουν την βιοαποικοδομησιμότητα σε σύγκριση με τις διακλαδισμένες.
- Η τοξικότητα συχνά αυξάνει με αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας.
- Οι χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, όπως η εστερομάδα ή η υδροξυλομάδα, στην πλευρική αλυσίδα του κατιόντος όχι μόνο μειώνουν τη μικροβιακή τοξικότητα, αλλά επίσης αυξάνουν το ρυθμό βιοαποικοδόμησης.
- Οι αιθέρες ως υποκαταστάτες μειώνουν τη βακτηριακή τοξικότητα.
- Η εστερομάδα στην 1 και 3 θέση του κατιόντος πυριδινίου μπορεί να βελτιώσει την βιοαποικοδόμηση.

Ένας ακόμα παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά το σχεδιασμό ενός νέου «πράσινου» ΙΥ, είναι τα προϊόντα της βιοαποικοδόμησης να είναι λιγότερο ή έστω το ίδιο τοξικά με την αρχική ένωση. Προς αυτή την κατεύθυνση έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες προσδιορισμού των πιο πιθανών μεταβολικών οδών μερικών συχνά χρησιμοποιούμενων κατιόντων όπως του 1-βουτυλ-

μεθυλιμιδαζολίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, κατά τα πρώτα στάδια βιοαποικοδόμησης παρατηρείται ο σχηματισμός υδροξυλομάδων, καρβονυλομάδων ή καρβοξυλομάδων κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και οι τιμές EC50 στα προϊόντα της βιοαποικοδόμησης είναι σημαντικά λιγότερο τοξικά (έως και τρεις φορές) σε σύγκριση με το αρχικό κατιόν.[76]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΡΩΤΙΚΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

### 3.1 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

#### 3.1.1 Τεχνικές Θερμικής Ανάλυσης

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται στην μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Με αυτές μετρούνται οι ιδιότητες των υλικών που μεταβάλλονται με την αλλαγή θερμοκρασίας και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως τεχνικές χαρακτηρισμού και φυσικών μετρήσεων (παρά τεχνικές χημικής ανάλυσης).

Οι κυριότερες τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι:

- *Η διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis, DTA)* στην οποία μετράται η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του δοκιμίου και μιας θερμοκρασιακής αναφοράς.
- *Η θερμοβαρυντική ανάλυση (thermogravimetry, TG)* στην οποία μετράται η μεταβολή μάζας δοκιμίου.
- *Η θερμομηχανική ανάλυση (thermomechanical analysis, TMA)*, μετρώνται οι μεταβολές στις διαστάσεις του δοκιμίου.
- *Η δυναμική θερμομηχανική ανάλυση (dynamical thermomechanical analysis, DTMA) ή δυναμική μηχανική ανάλυση (dynamical mechanical analysis, DMA)* κατά την οποία μετρώνται οι δυναμικές μηχανικές ιδιότητες του δείγματος σε σταθερή συχνότητα φόρτισης.

Η γενική αρχή λειτουργίας των τεχνικών θερμικής ανάλυσης γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο: το δείγμα τοποθετείται σε έναν φούρνο η θερμοκρασία του οποίου μεταβάλλεται με τον χρόνο με προκαθορισμένο τρόπο (π.χ. ρυθμός αύξησης/μείωσης θερμοκρασίας). Η ατμόσφαιρα στο φούρνο ελέγχεται και αισθητήρας ανιχνεύει τις μεταβολές της υπό μελέτη ιδιότητας και προμηθεύει ένα ψηφιακό σήμα. Το σήμα ενισχύεται, στη συνέχεια συλλέγεται και τυγχάνει επεξεργασίας σε ένα σύστημα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων, μαζί με την πληροφορία θερμοκρασίας τους δείγματος.[77]

#### 3.1.2 Γενικά Χαρακτηριστικά Τεχνικών Θερμικής Ανάλυσης

Τα γενικά χαρακτηριστικά των τεχνικών θερμικής ανάλυσης καθώς και τα πλεονεκτήματά τους έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης είναι:

- *Η απλότητα* στις πειραματικές διατάξεις και στην ανάλυση πειραματικών δεδομένων

- Η ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και τα διάφορα προγράμματα μεταβολής θερμοκρασίας
- Η φυσική μορφή του δείγματος είτε το σχήμα του δεν έχει περιορισμούς (στερεό, υγρό κ.τ.λ.)
- Η μικρή ποσότητα δείγματος που απαιτείται
- Η ατμόσφαιρα μπορεί να επιλεγεί και να μεταβληθεί εύκολα
- Ο χρόνος μέτρησης ποικίλλει από μερικά λεπτά μέχρι αρκετές ώρες ανάλογα με το πρόγραμμα μεταβολής θερμότητας

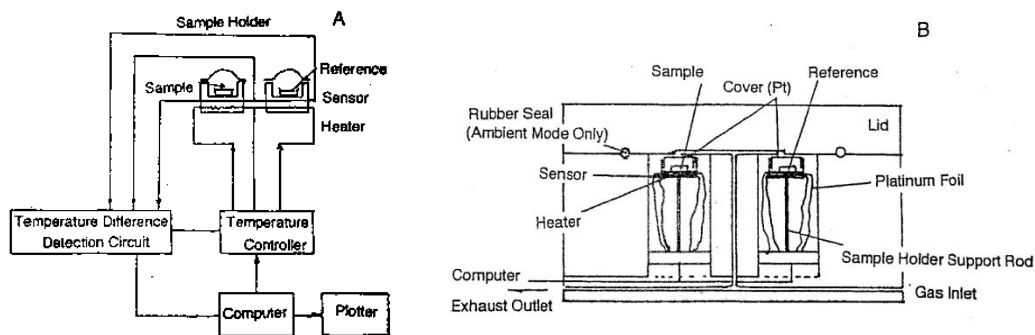
Η θερμοκρασία τους δείγματος μετράται με ένα θερμοστοιχείο το οποίο βρίσκεται στην ελάχιστη δυνατή απόσταση από το δείγμα. Σε ειδικά πειράματα το θερμοστοιχείο τοποθετείται στο εσωτερικό του δοκιμίου για την μέτρηση της διαφοράς μεταξύ της επιφάνειας και το εσωτερικό του δείγματος.

Ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης του δείγματος είναι μια σημαντική παράμετρος σε όλες τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Μεγάλοι ρυθμοί θέρμανσης ή ψύξης έχουν ως συνέπεια την αύξηση της διαφοράς μεταξύ της ονομαστικής και της πραγματικής θερμοκρασίας του δείγματος και την αύξηση της βαθμίδας θερμοκρασίας στο εσωτερικό του δείγματος. Οι ρυθμοί θέρμανσης ή ψύξης που προτιμούνται συνήθως είναι της τάξης του 1-10K/min.[77]

### 3.1.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

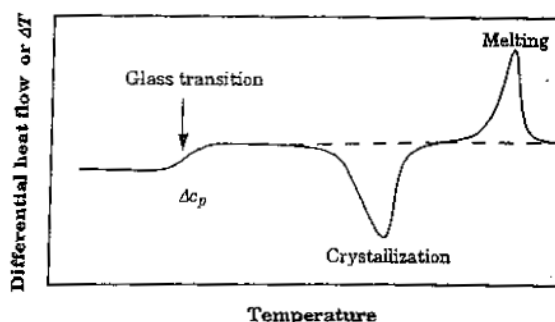
Ο όρος DSC χρησιμοποιείται για την περιγραφή τεχνικών και διατάξεων που μετρούν άμεσα διαφορές θερμότητας μεταξύ ενός αδρανούς υλικού αναφοράς και του δείγματος αξιοποιώντας την αρχή της αντιστάθμισης ισχύος. Στην διάταξη της συγκεκριμένης τεχνικής υπάρχουν μια κυψελίδα με το δείγμα και μια κυψελίδα με το υλικό αναφοράς και οι θερμοκρασίες των δύο κυψελών μετρώνται χωριστά με δύο θερμοστοιχεία στη βάση κάθε κυψελίδας. Η διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T$  χρησιμοποιείται ως σήμα εισόδου σε μια μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας που κρατά ίσες τις δύο θερμοκρασίες αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ είναι το σήμα που μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος ή του χρόνου που αντιστοιχεί άμεσα στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα στη διεργασία που μελετάται, η αρχή της αντιστάθμισης ισχύος, που χρησιμοποιείται εδώ, έχει ως συνέπεια μεγάλη ευαισθησία της διάταξης (τάξης 1-10mg) και αμελητέα μικρή σταθερά χρόνου (μερικά s) λόγω της μικρής μονάδας θέρμανσης που χρησιμοποιείται.[77]





**Εικόνα 3.1:** Μπλοκ διάγραμμα (A) και σχηματικό διάγραμμα (B) μιας διάταξης DSC βασισμένης στην αρχή της αντιστάθμισης ισχύος. [78]

Η περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας μιας διάταξης DSC βασισμένης στην αντιστάθμιση ισχύος είναι συνήθως μεταξύ 110K και 1000K. Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι μεταξύ 0.3 και 320K/min όπου οι ρυθμοί μεγαλύτεροι των 50-60K/min δεν είναι αξιόπιστοι λόγω της σημαντικής διαφοράς που αναμένεται τότε μεταξύ της ονομαστικής και της πραγματικής θερμοκρασίας του δείγματος. Είναι όμως σύνηθες να προτιμάται ταχεία ψύξη με το μέγιστο δυνατό ρυθμό (320K/min) για να διατηρηθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα δοκίμιο σε υψηλή θερμοκρασία και να μελετηθούν στη συνέχεια με τη διαδικασία θέρμανσης στη διάταξη DSC. Η εικόνα 3.2 δείχνει το θερμόγραμμα που λαμβάνεται με μια διάταξη DSC βασισμένη στην αντιστάθμιση ισχύος, για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Η σύμβαση που έχει επιλεγεί είναι να παρουσιάζονται ενδόθερμες διεργασίες με κορυφές προς τα πάνω. Στην περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης απαιτείται αύξηση της παρεχόμενης ισχύος στο δείγμα για να παραμείνει η θερμοκρασία του δοκιμίου ίση με αυτή του υλικού αναφοράς. Η διαφορά μεταξύ των δύο οριζόντιων γραμμών μετά και πριν την υαλώδη μετάπτωση είναι ανάλογη της διαφοράς μεταξύ της ειδικής θερμότητας στην ελαστική και υαλώδη φάση. [77]



**Εικόνα 3.2:** Θερμόγραμμα DSC σε ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει υαλώδη μετάπτωση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας.[79]

Στην περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης εκλύεται θερμότητα από το δείγμα και για το λόγο αυτό η ροή θερμότητας προς το δείγμα είναι στην περιοχή αυτή μικρότερη από τη ροή

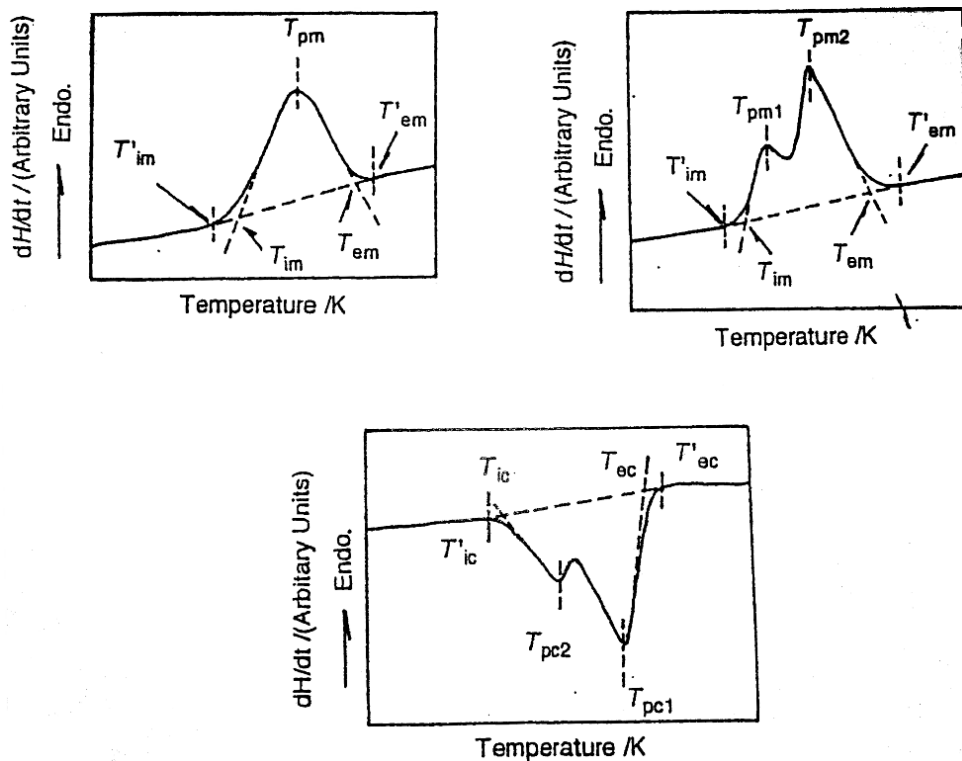
θερμότητας προς το υλικό αναφοράς. Με ολοκλήρωση της διαφοράς παρεχόμενης ισχύος στο χρόνο λαμβάνεται η ενθαλπία κρυστάλλωσης. Στην περιοχή τήξης της κρυστάλλικότητας, που είναι ενδόθερμη διαδικασία, απαιτείται μεγαλύτερη παροχή ισχύος στο δείγμα σε σύγκριση με το υλικό αναφοράς και η επιφάνεια κάτω από την καρυφή τήξης δίνει την ενθαλπία τήξης.[77]

### **3.1.4 Εφαρμογές της Διαφορικής Θερμιδομετρικής Σάρωσης (DSC) για τον χαρακτηρισμό υλικών**

Με την μελέτη των θερμογραμμάτων μπορούν να ερμηνευτούν διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες. Στην παρούσα εργασία μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η τήξη και κρυστάλλωση (αλλαγές φάσης πρώτης τάξης) και το σημείο υαλώδους μετάπτωσης.

#### **3.1.4.1 Τήξη και Κρυστάλλωση**

Σε θερμογράμματα DSC η τήξη και η κρυστάλλωση, που είναι θερμοδυναμικές αλλαγές φάσης, αποτυπώνονται ως ενδόθερμες και εξώθερμες αντίστοιχα. Αυτό ισχύει και για αλλαγές φάσης πρώτης τάξης μεταξύ διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών. Η εικόνα 3.3 δείχνει πως ορίζονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης σε θερμογράμματα DSC. Οι δείκτες  $m$  και  $c$  υποδεικνύουν τήξη και κρυστάλλωση. Οι δείκτες  $i$ ,  $p$  και  $e$  αναφέρονται στις θερμοκρασίες έναρξης, κορυφής και λήξης αντίστοιχα. Η θερμοκρασία έναρξης  $T_m$  είναι η θερμοκρασία στην οποία το θερμογράμμα αρχίζει να αποκλίνει από την ευθεία γραμμή βάσης του οργάνου. Η θερμοκρασία  $T_{im}$  ορίζεται από την τομή της προέκτασης της εφαπτόμενης με τη μέγιστη κλίση ανόδου και της προέκτασης της γραμμής βάσης του οργάνου. Αντίστοιχα ισχύουν και για θερμοκρασίες λήξης, καθώς και για τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες στα θερμογράμματα με τις διπλές κορυφές. Μια διπλή κορυφή τήξης μπορεί να οφείλεται στην παρουσία δύο ειδών κρυσταλλικών διαφορετικής ποιότητας κρυστάλλωσης, οι πιο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης είναι βέβαια αυτές των κορυφών.[77]



**Εικόνα 3.3:** ορισμός χαρακτηριστικών θερμοκρασιών τήξης και κρυστάλλωσης σε θερμογράμματα DSC τήξης, τήξης με δύο κορυφές, κρυστάλλωσης με δύο κορυφές.[78]

Οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης εξαρτώνται συχνά από τη θερμική προϊστορία του δείγματος, ιδιαίτερα σε πολυμερή, και συχνά μελετώνται συναρτήσει της προϊστορίας αυτής (π.χ. θερμική κατεργασία, ανόπτηση, γήρανση). Όταν επιθυμείται η διαγραφή της (άγνωστης) θερμικής προϊστορίας και να μελετηθεί το παρθενικό δείγμα (με προκαθορισμένη θερμική προϊστορία) μπορεί να ακολουθηθεί η εξής διαδικασία. Θερμαίνεται το δείγμα από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι 30-50K πάνω από τη θερμοκρασία τήξης με 10K/min, το διατηρούμε σε αυτή τη θερμοκρασία περίπου 10 min και στη συνέχεια το ψύχουμε με 10K/min μέχρι 50K κάτω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Για την μέτρηση, που γίνεται στη συνέχεια, η θερμική προϊστορία είναι αυτή που επιβάλαμε, δηλαδή μια πρότυπη.

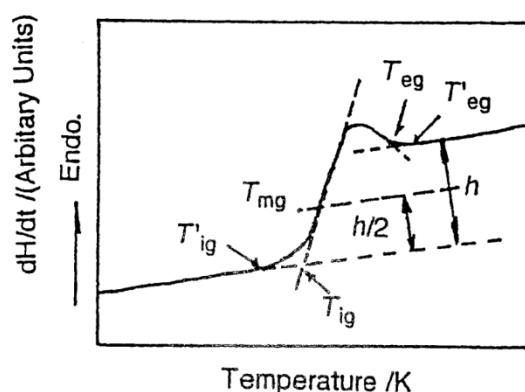
Ο υπολογισμός της ενθαλπίας μετάβασης  $\Delta H$  γίνεται συνήθως από την επιφάνεια κάτω από την κορυφή μετάβασης του θερμογράμματος DSC. Η μέθοδος που συνήθως χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του  $\Delta H$  από την επιφάνεια κορυφής DSC βασίζεται στη βαθμονόμηση της διάταξης με πρότυπα υλικά αναφοράς με θερμοκρασίες τήξης που καλύπτουν μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και γνωστές ενθαλπίες τήξης.[77]

#### 3.1.4.2 Υαλώδης μετάπτωση και χαλάρωση ενθαλπίας

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μετράται με τεχνικές διασταλομετρίας, DTA, DSC, TMA και DMA, η μεταβολή της ειδικής θερμότητας κατά τη μετάβαση με τεχνικές DMA. Σε διακλαδωμένα πολυμερή περιορίζεται σημαντικά η κινητικότητα των κύριων αλυσιδών, με αποτέλεσμα η τεχνική DSC να είναι λιγότερο ευαίσθητη σε τέτοια συστήματα.

Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  ορίζεται ως η θερμοκρασία τομής των ευθύγραμμων προεκτάσεων του ειδικού όγκου στην υαλώδη και στην ελαστική φάση. Η θερμοκρασία αυτή εξαρτάται από τον ρυθμό θέρμανσης και μετατοπίζεται ελαφρά προς υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Η εικόνα 3.4 δείχνει ένα θερμογράμμα DSC στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης, στο οποίο ορίζονται διάφορες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, κατ' αναλογία προς τα θερμογράμματα τήξης και κρυστάλλωσης του σχήματος 3.4.

Η υαλώδης μετάβαση είναι μια κινητική αλλαγή φάσης με ορισμένα χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης δευτέρας τάξης. Ο κινητικός της χαρακτήρας συνεπάγεται ότι το σύστημα δεν είναι κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας στην υαλώδη φάση και χαλαρώνει με τον χρόνο. Για τον λόγο αυτό η ενθαλπία στην υαλώδη κατάσταση μειώνεται με το χρόνο όταν το δείγμα παραμένει σε θερμοκρασία μικρότερη της  $T_g$ . Το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως χαλάρωση ενθαλπίας, ενώ οι αλλαγές που επιτελούνται στη δομή και στις ιδιότητες δικαιολογούν άλλους συνώνυμους όρους: δομική χαλάρωση και φυσική γήρανση.[77]



**Εικόνα 3.4:** Θερμογράμμα DSC υαλώδους μετάπτωσης και οι ορισμοί χαρακτηριστικών θερμοκρασιών του.[78]

### 3.2 ΡΕΟΛΟΓΙΑ - ΙΞΩΔΕΣ ΥΛΙΚΩΝ

Η ικανότητα συλλογής δεδομένων για το ιξώδες υλικών προσφέρει στους ερευνητές σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το εκάστοτε εξεταζόμενο υλικό. Η γνώση των ρεολογικών χαρακτηριστικών ενός υλικού είναι χρήσιμη σε βιομηχανικές εφαρμογές για την πρόβλεψη της ικανότητας άντλησης ή έγχυσης τους καθώς και την απόδοσή τους σε διεργασίες εμβάπτισης και επικάλυψης ή απλούστερα την ευκολία με την οποία μπορεί να γίνει η χρήση και η επεξεργασία κάθε υλικού.

Η σχέση μεταξύ ρεολογίας και άλλων ιδιοτήτων των υλικών, καθιστά την μέτρηση του ιξώδους ως την πιο εύκολη διαδικασία, με μεγάλη ευαισθησία, για την ανίχνευση αλλαγών στο χρώμα, την πυκνότητα, την σταθερότητα και άλλων

ιδιοτήτων των υλικών. Οι ρεολογικές σχέσεις βοηθούν στην κατανόηση της λειτουργίας των ρευστών και στην προσπάθεια ελέγχου τους να συμπεριφέρονται ανάλογα με τις ερευνητικές ή βιομηχανικές ανάγκες.

Με τις ρεολογικές μετρήσεις, μπορούν να αποκτηθούν χρήσιμες πληροφορίες για την συμπεριφορά διαφόρων προϊόντων καθώς και η γνώση των επιδράσεων της επεξεργασίας, των δομικών αλλαγών, των φαινομένων γήρανσης κ.α.

Μια συνήθης αιτία μέτρησης των ρεολογικών ιδιοτήτων είναι ο έλεγχος ποιότητας, κατά τον οποίο οι πρώτες ύλες πρέπει να παρουσιάζουν σταθερότητα. Για αυτό τον σκοπό η ρεολογική συμπεριφορά είναι μια έμμεση μέτρηση σχετικά με την ποιότητα των προϊόντων.

Ένας ακόμα λόγος για την μελέτη ρεολογικής συμπεριφοράς είναι ότι μέσω αυτού, μπορεί να γίνει άμεση αξιολόγηση της καταλληλότητας του ρευστού στις διάφορες διεργασίες. Για παράδειγμα, ένα ρευστό με υψηλό ιξώδες απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια για να αντληθεί σε σχέση με ένα με χαμηλό. Γνωρίζοντας λοιπόν την ρεολογική συμπεριφορά, γίνεται καλύτερος σχεδιασμός αντλητικών συστημάτων.

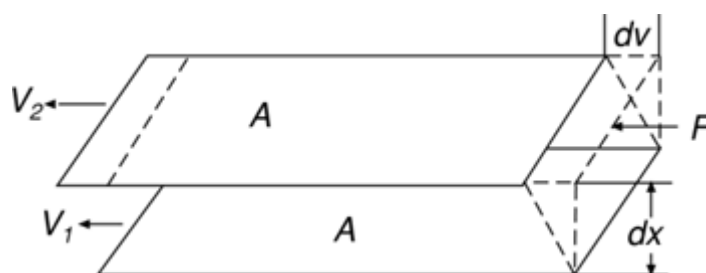
Η ρεολογία, θεωρείται η πιο ευαίσθητη μέθοδος για τον χαρακτηρισμό των υλικών καθώς η συμπεριφορά ροής ανταποκρίνεται σε ιδιότητες όπως το μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακού βάρους. Η σχέση αυτή, είναι χρήσιμη στην σύνθεση πολυμερών επειδή επιτρέπει την παρατήρηση διαφορών χωρίς να είναι απαραίτητες οι μετρήσεις μοριακού βάρους. Μετρήσεις σαν και αυτές, μπορούν να χρησιμεύσουν στην παρακολούθηση της πορείας μιας χημικής ένωσης καθώς και στον έλεγχο ποιότητας στη διάρκεια παραγωγής και στην παρακολούθηση ή τον έλεγχο της διεργασίας. Οι ρεολογικές μετρήσεις, επιτρέπουν την μελέτη της χημικής, μηχανικής και θερμικής επεξεργασίας, τις επιδράσεις πιθανών προσθέτων κ.α.

Με τον προσδιορισμό της ρεολογικής συμπεριφοράς προκύπτουν πολλά συμπεράσματα για τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν τα στοιχεία ενός συστήματος (π.χ. τα μόρια σε ένα μίγμα). Έτσι τα δεδομένα που λαμβάνονται μπορούν να εφαρμοστούν σε ένα από τα πολλά μαθηματικά μοντέλα. Τα μοντέλα αυτά, διαφέρουν από πολύ απλά, μέχρι πολύ σύνθετα. Μερικά από αυτά απαιτούν μια απλή επεξεργασία δεδομένων ενώ άλλα είναι ειδικευμένα και απαιτούν υπολογιστικό προγραμματισμό. Μόλις γίνει συσχέτιση μεταξύ ρεολογικών δεδομένων και συμπεριφοράς υλικού, η διαδικασία μπορεί να αντιστραφεί και τα ρεολογικά δεδομένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλέψουν την επίδοση και συμπεριφορά του υλικού.

Η ρεολογία ορίζεται ως η επιστήμη της αλλαγής μορφής και της ροής της ύλης, συνυπολογίζοντας χαρακτηριστικά όπως η ελαστικότητα, το ιξώδες και η πλαστικότητα. Το ενδιαφέρον της παρούσας εργασίας εστιάζεται στο ιξώδες το οποίο περιγράφεται ως η εσωτερική τριβή ενός ρευστού που προκαλείται από τις ενδομοριακές δυνάμεις, που το κάνουν να αντιστέκεται στην ροή. Τα ιξωδόμετρα, μετρούν αυτή την τριβή και επομένως λειτουργούν ως εργαλείο ρεολογίας.[80]

### 3.2.1 Ιξώδες

Το ιξώδες είναι το μέτρο της εσωτερικής τριβής ενός ρευστού. Η τριβή αυτή γίνεται προφανής όταν ένα στρώμα ρευστού αναγκάζεται να κινηθεί σε σχέση με άλλο στρώμα. Όσο μεγαλύτερη η τριβή τόσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη που απαιτείται για την κίνηση. Η δύναμη αυτή ονομάζεται διατμητική. Η διάτμηση εμφανίζεται όταν ένα ρευστό εξαναγκάζεται να κινηθεί. Επομένως, τα υψηλού ιξώδους ρευστά απαιτούν, σχετικά με τα ρευστά μικρού ιξώδους, περισσότερη δύναμη για να κινηθούν.



**Εικόνα 3.5:** Όγκος ελέγχου ρευστού σε διάτμηση.

Ο Νεύτωνας όρισε το ιξώδες βάση του μοντέλου της εικόνας 3.5. Δύο παράλληλα στρώματα ρευστού ίδιου εμβαδού (A) έχουν μεταξύ τους απόσταση dx και κινούνται στην ίδια κατεύθυνση με διαφορετικές διανυσματικές ταχύτητες  $V_1$  και  $V_2$ . Ο Νεύτωνας έκανε την παραδοχή ότι η απαιτούμενη δύναμη για την διατήρηση αυτής της διαφοράς ταχύτητας είναι ανάλογη με την διαφορά ταχύτητας σε όλο το ρευστό ή αλλιώς την κλίση της διανυσματικής ταχύτητας. Για να εκφράσει αυτό διατύπωσε τον εξής τύπο:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx}$$

Όπου:  $\eta$  το ιξώδες του εξεταζόμενου ρευστού.

Η κλίση της διανυσματικής ταχύτητας  $dv/dx$  είναι μέτρο αλλαγής ταχύτητας με την οποία τα ενδιάμεσα στρώματα κινούνται μεταξύ τους. Περιγράφει την διάτμηση του ρευστού και ονομάζεται ρυθμός διάτμησης ( $\gamma$ ) και έχει μονάδες ( $\text{sec}^{-1}$ ).

Ο όρος  $F/A$  υποδηλώνει την δύναμη ανά εμβαδό για την εμφάνιση διάτμησης. Αναφέρεται ως διατμητική τάση ( $\tau$ ) και έχει μονάδες ( $\text{dynes/cm}^2$ ).

Με την χρήση αυτών των απλοποιημένων όρων, το ιξώδες μπορεί να οριστεί μαθηματικά ως εξής:

$$\eta = \text{ιξώδες} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\text{διατμητική τάση}}{\text{ρυθμός διάτμησης}}$$

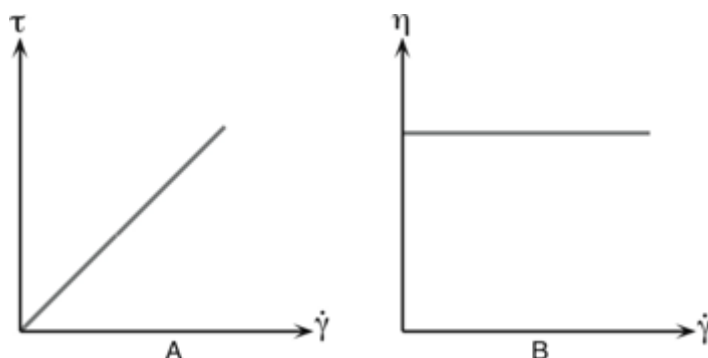
Η θεμελιώδης μονάδα ιξώδους είναι το poise. Ένα υλικό που απαιτεί διατμητική τάση ενός  $\text{dyne}$  ανά  $\text{cm}^2$  για να παράγει ρυθμό διάτμησης ενός  $\text{sec}^{-1}$  έχει ιξώδες ενός poise. Άλλες μονάδες μέτρησης ιξώδους είναι τα Pascal-seconds (Pa·s). Ένα Pascal-second είναι ίσο με δέκα poise.

Ο Νεύτωνας, υπέθεσε ότι όλα τα υλικά έχουν, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, ιξώδες ανεξάρτητο από την διατμητική τάση. Υπόθεση που αποδείχτηκε αργότερα λανθασμένη.[80]

### 3.2.2 Είδη ρευστών βάση ρεολογικής συμπεριφοράς.

#### 3.2.2.1 Νευτωνικά ρευστά

Ο τύπος της ροής που υπέθεσε ο Νεύτωνας ονομάζεται νευτωνικός. Ωστόσο είναι ένας από τους πολλούς τύπους ρεολογικής συμπεριφοράς που υπάρχουν. Στην εικόνα 3.6 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά διαγράμματα ενός νευτωνικού ρευστού. Το γράφημα A, δείχνει τη σχέση μεταξύ διατμητικής τάσης ( $\tau$ ) και ρυθμού διάτμησης ( $\dot{\gamma}$ ) και είναι μια ευθεία γραμμή. Το γράφημα B, δείχνει ότι ο ιξώδες του ρευστού παραμένει σταθερό με την μεταβολή του ρυθμού διάτμησης. Τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα νευτωνικών υγρών είναι το νερό και τα χαμηλής πυκνότητας λιπαντικά κινητήρων.



**Εικόνα 3.6:** γραφήματα  $\tau$ - $\dot{\gamma}$  και  $\eta$ - $\dot{\gamma}$  νευτωνικών υγρών

Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι σε οποιαδήποτε θερμοκρασία το ιξώδες ενός Νευτωνικού υγρού θα παραμείνει σταθερό. Τα νευτωνικά είναι τα ευκολότερα υγρά

για μέτρηση ιξώδους. Δεν είναι όμως τόσο συνήθη όσο τα πολύ περισσότερο πολύπλοκα μη-νευτωνικά υγρά τα οποία θα συζητηθούν παρακάτω.[80]

### **3.2.2.2 Μη-νευτωνικά ρευστά**

Ένα μη-νευτωνικό ρευστό μπορεί να οριστεί ως αυτό, για το οποίο τη σχέση  $\tau/\dot{\gamma}$  δεν είναι σταθερή. Όταν δηλαδή στην περίπτωση που ο ρυθμός διάτμησης αλλάζει δεν μεταβάλλεται αναλογικά και η τάση διάτμησης. Άρα, το ιξώδες τέτοιων ρευστών θα αλλάζει με την αλλαγή του ρυθμού διάτμησης. Επομένως οι πειραματικές παράμετροι των ιξωδομετρικών μοντέλων, αξονική κίνηση και ταχύτητα έχουν επίδραση στο μετρούμενο ιξώδες. Το ιξώδες που μετράται ονομάζεται φαινομενικό ιξώδες ρευστού και είναι ακριβές μόνο όταν παρατίθενται οι πειραματικές παράμετροι.

Η ροή ενός μη νευτωνικού ρευστού μπορεί να περιγραφεί πρακτικά ως ένα μίγμα μορίων με διαφορετικά σχήματα και μεγέθη. Όσο αλληλεπιδρούν λόγω ροής, το μέγεθος, το σχήμα και η συνεκτικότητα τους θα καθορίσει πόση δύναμη απαιτείται για την κίνηση τους. Σε κάθε συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης η ευθυγράμμιση μπορεί να αλλάζει και η απαιτούμενη δύναμη για την διατήρηση της κίνησης να μειώνεται ή να αυξάνεται.

Υπάρχουν αρκετοί τύποι μη νευτωνικής συμπεριφοράς, που χαρακτηρίζεται από τον τρόπο με τον οποίο το ιξώδες ενός ρευστού αλλάζει σε σχέση με τις μεταβολές του ρυθμού διάτμησης. Τα πιο κοινά μη νευτωνικά ρευστά είναι τα:

Ψευδοπλαστικά: αυτός ο τύπος ρευστού παρουσιάζει μείωση ιξώδους με την αύξηση του ρυθμού διατμητικής τάσης.

Dilatant: αυξανόμενο ιξώδες με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης

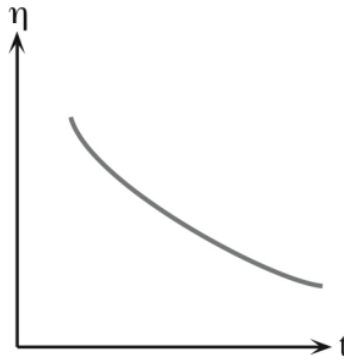
Πλαστικά: τα ρευστά τέτοιου τύπου συμπεριφέρονται ως στερεά σε στατικές συνθήκες. Για να υπάρξει οποιαδήποτε ροή, πρέπει να τους υποβληθούν συγκεκριμένες ποσότητες δυνάμεων.

Μέχρι στιγμής έχει γίνει αναφορά στην επίδραση του ρυθμού διάτμησης σε μη νευτωνικά ρευστά. Ο χρόνος όμως είναι εξίσου σημαντική παράμετρος. Παρακάτω θα αναφερθούν οι τύποι μη νευτωνικών ρευστών, το ιξώδες των οποίων μεταβάλλεται ανάλογα με τον χρόνο.[80]

### Θιξοτροπικά ρευστά

Όπως φαίνεται στην εικόνα 3.7 στο θιξοτροπικό ρευστό το ιξώδες μειώνεται με τον χρόνο όσο υποβάλλεται σε σταθερή διάτμηση.

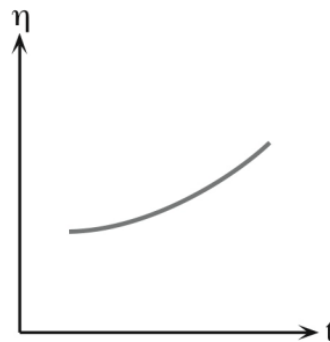




**Εικόνα 3.7:** μείωση ιξώδους θιξοτροπικού ρευστού με τον χρόνο

### Ρεοπηχτικά ρευστά

Είναι η αντίστροφη συμπεριφορά του θιξοτροπικού. Στα ρευστά αυτά το ιξώδες των ρευστών αυξάνεται με τον χρόνο σε σταθερό ρυθμό διάτμησης.



**Εικόνα 3.8:** αύξηση ιξώδους ρεοπηχτικού ρευστού με τον χρόνο

Η θιξοτροπία και ρεοπηξία συμβαίνουν σε συνδυασμό με οποιαδήποτε από τις προαναφερθείσες ρεολογικές συμπεριφορές είτε μόνο σε συγκεκριμένους ρυθμούς διάτμησης. Το στοιχείο του χρόνου είναι μεταβλητό, σε συνθήκες συνεχούς διάτμησης, κάποια ρευστά φτάνουν στην τελική τιμή ιξώδους τους σε μερικά δευτερόλεπτα ενώ άλλα μπορούν να φτάσουν σε αυτήν εντός μερικών ημερών. Τα ρεοπηχτικά ρευστά είναι σπάνια, ενώ τα θιξοτροπικά απαντώνται σε πολλές κατηγορίες υλικών όπως τα λιπαντικά, τα μελάνια εκτύπωσης και τα χρώματα.[80]

### Στρωτή και Τυρβώδης ροή

Η ορισμός του ιξώδους, συνεπάγεται της ύπαρξης στρωτής ροής, της κίνησης ενός στρώματος ρευστού πάνω στο άλλο χωρίς ανταλλαγή μάζας. Το ιξώδες, είναι η τριβή μεταξύ αυτών των στρωμάτων.

Υπάρχει μέγιστη τιμή ταχύτητας στην οποία μπορεί ένα στρώμα ρευστού να κινηθεί χωρίς αλληλεπίδραση με το άλλο προτού υπάρξει μεταφορά μάζας. Αυτό αποτελεί τυρβώδη ροή. Μόρια μεγαλύτερων σωματιδίων μεταπηδούν από ένα

στρώμα στο άλλο και διαχέουν μικρές ποσότητες ενέργειας κατά την διαδικασία αυτή. Ως αποτέλεσμα, προκύπτει ότι χρειάζονται μεγαλύτερη παροχή ενέργειας για να διατηρηθεί η τυρβώδης αυτή ροή σε σχέση με την στρωτή ροή για την ίδια διανυσματική ταχύτητα.

Η αυξανόμενη προσθήκη ενέργειας, εκδηλώνεται ως μεγαλύτερη τάση διάτμησης σε σχέση με αυτή που θα ήταν σε στρωτή ροή για ίδιο ρυθμό διάτμησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάγνωση πολύ μεγάλης τιμής ιξώδους.[80]

### ***3.2.2.3 Συνθήκες που επηρεάζουν την ρεολογική ιδιότητα ρευστών***

Τα δεδομένα ιξώδους συχνά λειτουργούν ως «παράθυρα» μέσω των οποίων μπορούν να παρατηρηθούν άλλα χαρακτηριστικά υλικών. Το ιξώδες είναι πιο εύκολα μετρήσιμο από κάποιες ιδιότητες που το επηρεάζουν, καθιστώντας το χρήσιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των υλικών. Παρακάτω παρουσιάζονται δύο από τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν το ιξώδες.

#### **Θερμότητα**

Ένας από τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζει την ρεολογική συμπεριφορά υλικών είναι η θερμοκρασία. Κάποια υλικά είναι πολύ ευαίσθητα στην θερμοκρασία και μικρή της μεταβολή αυξάνει σημαντικά το ιξώδες. Άλλα δεν είναι τόσο ευαίσθητα. Η εξέταση της επίδρασης της θερμοκρασίας στο ιξώδες είναι απαραίτητη για την αξιολόγηση των υλικών που θα υποστούν μεταβολή θερμοκρασιών στις εφαρμογές τους όπως τα λιπαντικά, οι κόλλες κ.α.

#### **Ρυθμός διάτμησης**

Το μεγαλύτερο ποσοστό των ρευστών είναι μη νευτωνικά. Έτσι η εκτίμηση των επιδράσεων του ρυθμού διάτμησης είναι αναγκαία για όποιον ασχολείται με τις πρακτικές εφαρμογές των ρεολογικών δεδομένων. Για παράδειγμα θα ήταν καταστροφικό να αντληθεί ένα dialant ρευστό μέσω συστήματος γιατί αυτό θα στερεοποιούνταν προκαλώντας τεράστιο πρόβλημα σε όλη την διεργασία.

Όταν ένα υλικό υπόκειται σε διάφορους ρυθμούς διάτμησης σε πρακτικές εφαρμογές, είναι βασικό να υπάρχει γνώση του ιξώδους στα διαστήματα των ρυθμών διάτμησης αυτών και σε περίπτωση που είναι άγνωστα πρέπει να γίνει μια εκτίμηση.

Διάφορα παραδείγματα υλικών που υποβάλλονται και επηρεάζονται από ευρεία μεταβολή του ρυθμού διάτμησης κατά την διαδικασία διεργασιών και χρήσεων είναι: τα χρώματα, τα καλλυντικά, το ρευστό λατέξ, οι επικαλύψεις, ορισμένα τροφικά προϊόντα και το αίμα στο ανθρώπινο κυκλοφορικό σύστημα.[80]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4.1 ΣΚΟΠΟΣ

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός τεσσάρων νέων πρωτικών ΙΥ. Σε αυτή χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις υποκατεστημένες αιθανολαμίνες και το βουτυρικό οξύ. Η επιλογή των αμινών έγινε για την σύγκριση και κατανόηση των ιδιοτήτων που προσφέρουν οι διάφοροι υποκαταστάτες του κατιόντος και οι επιπτώσεις τους στην βιοαποικοδομησιμότητα του σχηματιζόμενου ΙΥ.

Ο χαρακτηρισμός της δομής των ΙΥ πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) πρωτονίου και άνθρακα.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης των ΙΥ, με εφαρμογή της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού της παραμέτρου BOD<sub>5</sub>.

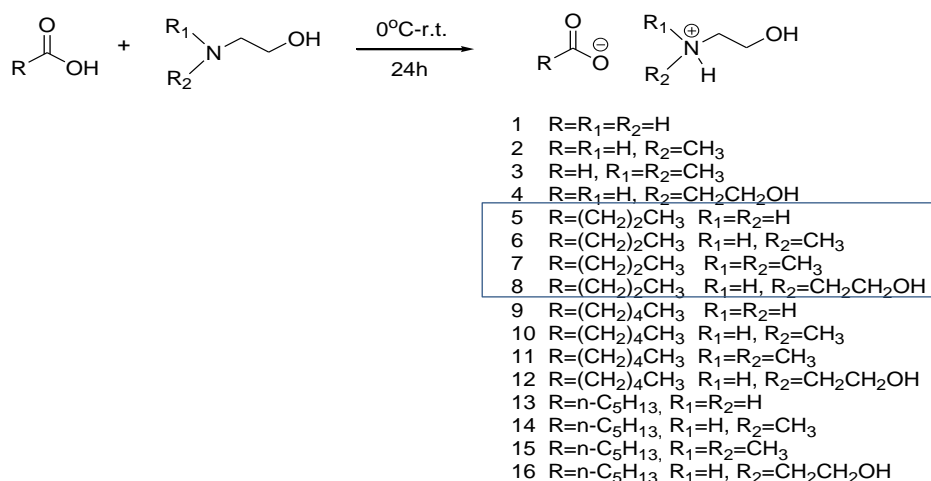
### 4.2. ΟΡΓΑΝΑ - ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Για τις αντιδράσεις σύνθεσης των ιοντικών υγρών, χρησιμοποιήθηκαν:

- Σφαιρικές φιάλες, συσκευές ανάδευσης και θέρμανσης, ψυκτήρες, μέσα διοχέτευσης αζώτου για εξασφάλιση αδρανών συνθηκών, αντλία υψηλού κενού.
- Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, (1H και 13C NMR) έχουν ληφθεί στο όργανο Varian Gemini 300MHz.
- Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων, δίνονται σε ppm. Η πολλαπλότητα των σημάτων στα φάσματα 1H NMR αναφέρονται ως:
  - s (singlet, απλό)
  - d (doublet, διπλό)
  - t (triplet, τριπλό)
  - q (quartet, τετραπλό)
  - m (multiplet, πολλαπλό) br (broad, ευρύ).
- Οι σταθερές συζεύξεως J δίνονται σε Hz.
- Η μελέτη της βιοαποικοδομησιμότητας έγινε στη μανομετρική συσκευή VELP BOD.
- Για την παρασκευή των θρεπτικών ουσιών αλλά και των διαλυμάτων κάθε δείγματος προσδιορισμού της παραμέτρου BOD χρησιμοποιήθηκαν ογκομετρικές φιάλες, ογκομετρικοί κύλινδροι και αναλυτικός ζυγός.

### 4.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Η σύνθεση των υπό εξέταση ιοντικών υγρών, βασίζεται σε αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου μεταξύ του καρβοξυλικού οξέος και της υποκατεστημένης αιθανολαμίνης. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η γενική αντίδραση σύνθεσης των ιοντικών υγρών:



**Σχήμα 3.1 :** Γενική αντίδραση σύνθεσης των πρωτικών ΙΥ

Όπως φαίνεται και στο σχήμα οι αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι η αιθανολαμίνη, η 2-(μεθυλαμινο)αιθανολη, η 2-(διμεθυλαμινο)αιθανολη και η διαιθανολαμίνη.

Για κάθε ένα από τα ΙΥ ελέγχθηκε η αναμιξιμότητα με το νερό και τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες: διχλωρομεθάνιο (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), μεθανόλη (MeOH) και οξικό αιθυλεστέρα (EtOAc), σε θερμοκρασία δωματίου (25°C).

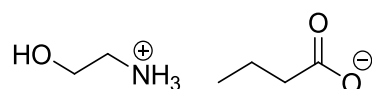
#### 4.3.1 ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η αμίνη τοποθετείται σε δίλιμη σφαιρική φιάλη όπου και γίνεται η στάγδην προσθήκη του οξέος. Η αναλογία των αντιδρώντων είναι στοιχειομετρική. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης, το μίγμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση σε αδρανείς συνθήκες με διοχέτευση αζώτου. Η θερμοκρασία του αντιδρώντος μίγματος πρέπει να διατηρείται χαμηλή (0°C) σε όλη τη διάρκεια της προσθήκης του οξέος στην αμίνη. Αυτό συμβαίνει καθώς η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη και σε αντίθετη περίπτωση μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό του αντίστοιχου αμιδίου. Έπειτα από την προσθήκη, το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 24h σε θερμοκρασία δωματίου και το παραγόμενο ΙΥ, παραμένει σε αντλία υψηλού κενού υπό θέρμανση

στους 40°C για περίπου 3h, ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας. Στη συνέχεια, ταυτοποιείται η δομή τους καθώς και ελέγχεται η καθαρότητα με φασματοσκοπικές μεθόδους.

Τα ΙΥ 1-4 και 9-16 είχαν παρασκευαστεί παλαιότερα στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας, ορισμένα όμως παρασκευάστηκαν ξανά στο πλαίσιο αυτής της εργασίας προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις DSC και ιξωδομετρίας.[81]

### Βουτυρικό 2-Υδροξυαιθαλαμμώνιο (5)



Παρασκευάζεται κατά τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 4ml (0.067mol) αιθανολαμίνης και 6.16ml (0.067mol) βουτυρικού οξέως. (eq 1:1)

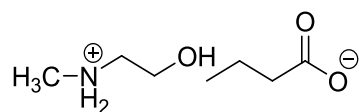
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 26°C) : δ(ppm) 6.15 (br s, 4H, OH and -N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>), 3.48 (t J=6.0 Hz, 2H, HOCH<sub>2</sub>-), 2.71 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>), 2.01 (t J=7.2Hz, 2H, <sup>-</sup>OOCC<sub>2</sub>-), 1.52-1.40 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.84 (t J=9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 40°C) : δ(ppm) 4.24 (br s, 4H, OH and -N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>), 3.70 (t J=6.0 Hz, 2H, HOCH<sub>2</sub>-), 2.94 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>), 2.27 (t J=7.2Hz, 2H, <sup>-</sup>OOCC<sub>2</sub>-), 1.69-1.58 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.96 (t J=5.1 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 60°C) : δ(ppm) 3.65 (s, 2H, HOCH<sub>2</sub>-), 3.26 (br s, 4H, OH and -N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>), 2.90 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>), 2.32 (t J=7.2Hz, 2H, <sup>-</sup>OOCC<sub>2</sub>-), 1.75-1.62 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.99 (t J=7.2 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C NMR (75MHz, 26°C, dmsο): δ (ppm) 176.64, 59.50, 42.21, 26.34, 18.97, 14.10

### Βουτυρικό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (6)



Παρασκευάζεται κατά τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 4ml (0.05mol) 2-μεθυλαμινο-αιθανόλης και 4.6ml (0.05mol) βουτυρικού οξέως. (eq 1:1)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 26°C) : δ(ppm) 6.69 (s, 3H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup> & OH), 3.52 (t, J=5.4 Hz, 2H, -NH<sub>2</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>), 2.75 (t, J=5.7 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>OH), 2.39 (s, 1H, OH), 2.03 (t J=7.5 Hz, 2H, <sup>-</sup>OOCH<sub>2</sub>-), 1.53-1.41 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.85 (t, J=7.4 Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

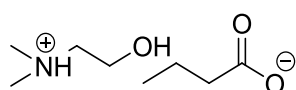
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 40°C) : δ (ppm) 6.27 ((s, 3H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup> & OH), 3.54 (t, J=3.0 Hz, 2H, -NH<sub>2</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>), 2.72 (t, J=5.2.0 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>OH), 2.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.06 (t J=7.3 Hz, 2H, <sup>-</sup>OOCH<sub>2</sub>-), 1.55-1.43 (m, J= 7.3, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.87(t, J=7.5Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 60°C) :  $\delta$  (ppm) 5.92 (s, 3H,  $\text{NH}_2^+$ ), 3.53 (t, J=6.0 Hz, 2H,  $-\text{NH}_2^+\text{CH}_2$ ), 2.69 (t, J=5.5 Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10 (t, J=7.2 Hz, 2H,  $-\text{OOCCH}_2-$ ), 1.57-1.45 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t, J=7.3 Hz, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 26°C) :  $\delta$  (ppm) 7.51 (s, 3H,  $\text{HO}-$ ,  $\text{NH}_2^+$ ), 3.83 (t, J=4.8 Hz, 2H,  $\text{HOCH}_2-$ ), 3.01 (t, J=5.1 Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{NH}^+$ ), 2.62 (s, 3H,  $-\text{NH}^+\text{CH}_3$ ), 2.16 (t, 2H, J=7.2 Hz,  $-\text{OOCCH}_2-$ ), 1.65-1.53 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.92 (t, J=7.4 Hz, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 26°C) :  $\delta$  (ppm) 181.26, 57.22, 51.77, 39.38, 33.02, 19.57, 14.13

### Βουτυρικό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (7)



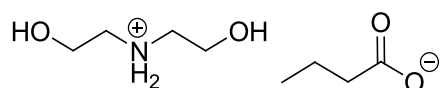
Παρασκευάζεται κατά τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 4ml (0.034mol) 2-διμεθυλ-αμινο-αιθανόλης και 3.66ml (0.034mol) βουτυρικού οξέως (eq 1:1)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 26°C) :  $\delta$  (ppm) 7.27 (s, 2H,  $\text{HO}-$ ,  $\text{NH}_2^+$ ), 3.48 (t, J=6.2 Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{NH}^+$ ), 2.40 (t, J=6.2 Hz, 2H,  $\text{HOCH}_2-$ ), 2.24 (s, 6H,  $(-\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ), 2.14 (t, J=7.2 Hz, 2H,  $-\text{OOCCH}_2-$ ), 1.56-1.44 (m, J=7.3 Hz, 2H,  $-\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ), 0.87 (t, J=7.4 Hz, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 26°C) :  $\delta$  (ppm) 9.87 (s, 2H,  $\text{HO}-$ ,  $\text{NH}_2^+$ ), 3.79 (t, J=6.0 Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{NH}^+$ ), 2.85 (t, J=6.0 Hz, 2H,  $\text{HOCH}_2-$ ), 2.57 (s, 6H,  $(-\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ), 2.18 (t, J=7.5 Hz, 2H,  $-\text{OOCCH}_2-$ ), 1.58 (m, 2H,  $-\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ), 0.89 (t, J=7.4 Hz, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 26°C) :  $\delta$  (ppm) 180.65, 60.69, 49.99, 57.17, 43.80, 38.29, 19.19, 14.02

### Βουτυρικό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (8)



Παρασκευάζεται κατά τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 4ml (0.0415mol) διαιθανολαμίνης και 3.82ml (0.0415mol) βουτυρικού οξέως (eq 1:1)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 26°C) :  $\delta$  (ppm) 4.82 (brs, 4H,  $(\text{OH})_2-$ ,  $\text{NH}_2^+$ ), 3.52 (t, J = 5.5 Hz, 4H,  $(-\text{CH}_2\text{NH}^+)_2$ ), 2.74 (t, J = 5.5 Hz, 4H,  $(\text{HOCH}_2)_2$ ), 2.07 (t, J = 7.3 Hz, 2H,  $-\text{OOCCH}_2-$ ), 1.52-1.39 (m, J = 7.3 Hz, 2H,  $-\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ), 0.83 (t, J = 7.4 Hz, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 40°C) : δ (ppm) 4.65 (brs, 4H, (OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3.51 (t, L= 3.5 Hz, 4H, (-CH<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>)<sub>2</sub>), 2.71 (t, J= 5.5 Hz, 4H, (HOCH<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>), 2.09 (t, J= 7.2 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub><sup>-</sup>), 1.55-1.43 (m, J=7.3 Hz, 2H, -CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>), 0.86 (t, J=6 Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 60°C) : δ (ppm) 4.41 (brs, 4H, (OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3.50 (t, 4H, (-CH<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>)<sub>2</sub>), 2.69 (t, J=5.6 Hz, 4H, (HOCH<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>), 2.12 (t, J=7.2 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub><sup>-</sup>), 1.58-1.46 (m, J=7.1 Hz, 2H, -CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>), 0.88 (t, J=6Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 26°C) : δ (ppm) 8.14 (br s, 4H, (OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3.79 (t, J= 3.0 Hz, 4H, (-CH<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>)<sub>2</sub>), 3.04 (t, J=3.0 Hz, 4H, (HOCH<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>), 2.10 (t, J=7.5Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub><sup>-</sup>), 1.58-1.45(m, J=Hz, 2H, -CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>), 0.85 (t, J=7.4 Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 26°C) : δ (ppm) 181.40, 77.15, 57.25, 49.992, 39.35, 19.46, 14.06

### 4.3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

Ο χαρακτηρισμός της δομής των ΙΥ πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) πρωτονίου και άνθρακα.

Με τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), εξετάστηκε η επίδραση δύο διαφορετικών παραμέτρων στην διαμόρφωση των ΙΥ. Πιο συγκεκριμένα, για την παρατήρηση της επίδρασης του διαλυτικού μέσου λήφθηκαν φάσματα τόσο στον μη πολικό διαλύτη CDCl<sub>3</sub> όσο και στον πολικό διαλύτη DMSO-d<sub>6</sub> ενώ για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας λήφθηκαν φάσματα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (26°C, 40°C, 60°C για διαλύτη DMSO).

## 4.4 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

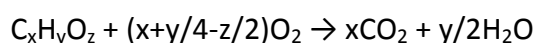
### 4.4.1 Εισαγωγή

Η απόρριψη υγρών αποβλήτων με οργανικό φορτίο σε έναν υδάτινο αποδέκτη, έχει σαν επίπτωση την κατανάλωση του οξυγόνου το οποίο βρίσκεται διαλυμένο στα νερά του αποδέκτη λόγω βιοαποικοδόμησης των οργανικών ουσιών των αποβλήτων σε απλούστερα οργανικά και ανόργανα συστατικά από τους μικροοργανισμούς. Μέτρο εκτίμησης του βιοαποικοδομήσιμου οργανικού φορτίου, αποτελεί η παράμετρος BOD (Biochemical Oxygen Demand), δηλαδή το Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς για την αποικοδόμηση, μέσω βιο-οξειδωσης του οργανικού φορτίου απουσία φωτός, σε θερμοκρασία 20°C. Η παράμετρος αυτή εκφράζεται ως mg O<sub>2</sub> ανά λίτρο διαλύματος.

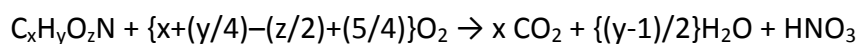
Η βιοχημική οξείδωση στους 20°C ολοκληρώνεται σε μια περίοδο 21 – 28 ημερών, σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Με δεδομένο ότι αυτή η περίοδος είναι πολύ μεγάλη χρονικά, συμβατικά η μέτρηση λαμβάνεται μετά τις πέντε πρώτες μέρες (BOD<sub>5</sub>) οπότε και θεωρείται ότι έχει καταναλωθεί το 70% περίπου του συνολικού οργανικού φορτίου που θα καταναλωνόταν σε 21 – 28 ημέρες, για τις περιπτώσεις οργανικών ενώσεων που είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμες.

Ως διεργασία που πραγματοποιείται από ζώντες μικροοργανισμούς, η κατανάλωση οξυγόνου μπορεί να μετρηθεί σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ 0 – 50°C, ενώ η ταχύτητα της αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας. Είναι προσδιορισμός ιδιαίτερα ευαίσθητος, καθώς παρεμποδίζεται από την παρουσία τοξικών ουσιών. Σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους, η μέτρηση πραγματοποιείται στους 20°C για να υπάρχουν συγκρίσιμα αποτελέσματα, ενώ γίνεται σε σκοτεινό περιβάλλον προς αποφυγή παρεμβολών από την παραγωγή οξυγόνου λόγω της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των αλγών.

Οι αντιδράσεις που διέπουν τη διαδικασία βιοαποικοδόμησης είναι για απλές οργανικές ενώσεις:



και για αζωτούχες οργανικές ενώσεις:



Η μελέτη της βιοαποικοδομησιμότητας των ΙΥ μέσω της παραμέτρου BOD<sub>5</sub>, έγινε με εφαρμογή της μανομετρικής μεθόδου, η οποία περιγράφεται στη συνέχεια.

#### 4.4.2 Αρχή της μεθόδου - περιγραφή συσκευής

Οι μικροοργανισμοί που περιέχονται (ή τοποθετούνται) σε ένα υδατικό δείγμα το οποίο περιλαμβάνει βιοαποικοδομήσιμο οργανικό φορτίο, καταναλώνουν οξυγόνο και παράγουν ένα αντίστοιχο ποσό διοξειδίου του άνθρακα. Αν η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε ένα κλειστό σύστημα και το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται από ένα ισχυρά αλκαλικό μέσο (όπως το υδροξείδιο του καλίου), τότε προκύπτει μια σταθερή μείωση στην αέρια πίεση στο εσωτερικό του κλειστού συστήματος, η οποία μπορεί να μετρηθεί από κατάλληλα μανόμετρα.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μανομετρική συσκευή VELP BOD, της οποίας η λειτουργία βασίζεται στην αρχή που περιγράφηκε παραπάνω.





**Εικόνα 4.1:** Συσκευή μέτρηση BOD VELP BOD

Η συσκευή δέχεται ταυτόχρονα έξι (6) φιάλες δειγμάτων, συνδεδεμένες η κάθε μια με μανόμετρο και διαθέτει κλίμακες, ανάλογα με τις αναμενόμενες τιμές του BOD οι οποίες προσαρμόζονται σε κάθε μανόμετρο και δίνουν απ' ευθείας την τιμή του  $O_2$  που καταναλώνεται σε mg/L, μετά το συγκεκριμένο χρόνο επώασης. Σε κάθε φιάλη τοποθετείται μαγνητικός αναδευτήρας που εξασφαλίζει τη συνεχή ανάδευση του δείγματος.

#### Αραιωτικό διάλυμα – διαλύματα θρεπτικών:

Κατά την παρασκευή του αραιωτικού διαλύματος χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό υψηλής ποιότητας στο οποίο προστίθενται συγκεκριμένες ποσότητες θρεπτικών συστατικών. Τα διαλύματα θρεπτικών που είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή των μετρήσεων είναι τα εξής:

1. Διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου  $FeCl_3$ : 0.25g ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L.
2. Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου  $CaCl_2$ : 27.5g  $CaCl_2$  διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L.
3. Διάλυμα θειικού μαγνησίου  $MgSO_4$ : 22.5g ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L.
4. Διάλυμα φωσφορικών αλάτων(ρυθμιστικό): 8.5g  $KH_2PO_4$ , 21,7g  $K_2HPO_4$ , 33.4g  $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ , 1.7g  $NH_4Cl$  διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται σε τελικό όγκο 1L.
5. Διάλυμα θειουρίας: 2g θειουρίας διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L. Η χρησιμότητα του διαλύματος θειουρίας περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο.

Το αραιωτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή των δειγμάτων περιέχει τα τέσσερα πρώτα θρεπτικά συστατικά. Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε 1 λίτρο απιονισμένου νερού προστίθεται 1mL από το κάθε διάλυμα θρεπτικών (1-4).

Από το διάλυμα της θειουρίας (5), τοποθετείται 0,5 ml κατευθείαν στη φιάλη επώασης, ώστε να επιτευχθεί η αναστολή των νιτροποιητικών βακτηρίων

Επιλογή μανομετρικής κλίμακας:

Η μανομετρική συσκευή έχει τη δυνατότητα να μετράει τιμές BOD σε κλίμακες μέχρι 90, 250, 600 και 1000 mg/L. Στις περιπτώσεις που το δείγμα περιέχει μόνο μια οργανική ένωση γνωστή συγκέντρωσης τότε εύκολα υπολογίζεται θεωρητικά η αναμενόμενη τιμή BOD του δείγματος οπότε και η επιλογή της κατάλληλης κλίμακας είναι εύκολη.

Όταν η τιμή του BOD αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από 900 – 950 mg/L, απαιτείται τα δείγματα να αραιώνονται κατάλληλα πριν την διεξαγωγή της μέτρησης. Το ίδιο συνιστάται και για περιπτώσεις δειγμάτων με πολύ μεγάλο ιξώδες. Οι αραιώσεις γίνονται με το αραιωτικό διάλυμα του οποίου η παρασκευή περιγράφηκε στην αντίστοιχη παράγραφο του κεφαλαίου.

Ανάλογα με την κλίμακα στην οποία βρίσκεται η θεωρητική τιμή BOD του δείγματος (μετά και τις κατάλληλες αραιώσεις, εάν απαιτούνται), επιλέγεται ο τελικός όγκος δείγματος που πρέπει να τοποθετηθεί στις φιάλες της μανομετρικής συσκευής. Στον Πίνακα 3.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι όγκοι του δείγματος που πρέπει να χρησιμοποιούνται με βάση την αναμενόμενη περιοχή τιμών BOD:

**Πίνακας 4.1 :** Μανομετρικές κλίμακες

Αναμενόμενη περιοχή BOD	Όγκος δείγματος
0-1000 mg O <sub>2</sub> /L	100 mL
0-600 mg O <sub>2</sub> /L	150 mL
0-250 mg O <sub>2</sub> /L	250 mL
0-90 mg O <sub>2</sub> /L	400 mL

Οι βαθμονομημένες κλίμακες της συσκευής δίνουν άμεσα την τιμή του καταναλισκόμενου οξυγόνου σε mg O<sub>2</sub>/L, δηλαδή την τιμή του BOD. Η δυνατότητα χρήσης αραιωμένων διαλυμάτων επεκτείνει κατά πολύ το εύρος των μετρήσεων που μπορούν να πραγματοποιηθούν με την μανομετρική συσκευή.

Αναστολή νιτροποίησης:

Σε πολλές περιπτώσεις ζητείται να μην περιλαμβάνεται στη μέτρηση του BOD η συνεισφορά των νιτροποιητικών βακτηρίων και να μετράται μόνο η

κατανάλωση οξυγόνου που οφείλεται στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα. Γενικά, θεωρείται ότι η νιτροποίηση αρχίζει μετά τις πέντε μέρες (στους 20°C) και κατά συνέπεια η επίδραση της στην τιμή του BOD<sub>5</sub> δεν μπορεί παρά να είναι μικρή. Αυτό, όμως, εξαρτάται και από το στάδιο ανάπτυξης αλλά και την ποσότητα στην οποία βρίσκονται τα νιτροποιητικά βακτήρια στο δείγμα μικροοργανισμών που χρησιμοποιείται.

Για μεγαλύτερη ακρίβεια και βεβαιότητα κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων βιοαποικοδόμησης προτείνεται η προσθήκη 0,05% διαλύματος θειουρίας σε κάθε μια από τις φιάλες μέτρησης του BOD, σε ποσότητες που επιλέγονται με βάση τον Πίνακα 3.2. Η θειουρία αναστέλλει τη δράση των νιτροποιητικών βακτηρίων. Ως αποτέλεσμα, το οξυγόνο που χρησιμοποιείται για τη νιτροποίηση του αζώτου δεν περιλαμβάνεται στα αποτελέσματα που λαμβάνονται και αυτά αναφέρονται μόνο στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα.

**Πίνακας 4.2 :** Όγκος διαλύματος θειουρίας ανά όγκο δείγματος για αναστολή της νιτροποίησης

Όγκος δείγματος	Όγκος διαλύματος θειουρίας
100 mL	0,3 mL
150 mL	0,5 mL
250 mL	0,8 mL
400 mL	1,3 mL

#### Μικροοργανισμοί:

Για τα πειράματα που περιγράφονται στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ως πηγή μικροβιακού πληθυσμού, ανάμικτο υγρό από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων της Ψυτάλλειας. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη πηγή, γιατί θεωρείται ότι σε αυτό το στάδιο οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε πλήρη ανάπτυξη. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αντί ανάμικτου υγρού, ιλύς από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης (ενεργός ιλύ), με κατάλληλη αραίωση, ή ακόμα υγρό από τη δεξαμενή πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, σε μεγαλύτερη όμως ποσότητα.

Συνήθως χρησιμοποιείται ένας όγκος ανάμικτου υγρού ίσος με το 10% του τελικού όγκου του δείγματος. Το BOD που οφείλεται στην ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών, πρέπει να μετράται σε τυφλό δείγμα, παράλληλα με τις μετρήσεις των ενώσεων που εξετάζονται, και η τιμή του αφαιρείται από τις προσδιορισθείσες τιμές BOD των δειγμάτων.

#### 4.4.3. Μεθοδολογία μέτρησης BOD<sub>5</sub>:

1. Παρασκευάζονται τα διαλύματα θρεπτικών με βάση τα όσα περιγράφηκαν στην αντίστοιχη παράγραφο.
2. Επιλέγεται ο όγκος του δείγματος ανάλογα με την αναμενόμενη περιοχή τιμής BOD. Με βάση τις συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου στα υπό εξέταση δείγματα, υπολογίστηκε η μέγιστη αναμενόμενη τιμή BOD (με βάση τις θεωρητικές τιμές BOD που προκύπτουν από τις εξισώσεις πλήρους οξειδωσης κάθε ΙΥ και την αρχική συγκέντρωσή του στο δείγμα), η οποία εμπίπτει στην περιοχή 0 – 600mg O<sub>2</sub>/L και επομένως αντιστοιχεί σε όγκος δείγματος 150mL.
3. Ζυγίζονται οι κατάλληλες ποσότητες ΙΥ και τοποθετούνται στις φιάλες επώασης BOD της μανομετρικής συσκευής.
4. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται και για την παρασκευή του τυφλού δείγματος, για προσδιορισμό της ενδογενούς αναπνοής των μικροοργανισμών, τοποθετώντας στην ογκομετρική φιάλη αραιώσης μόνο τα θρεπτικά συστατικά και απιονισμένο νερό (αραιωτικό διάλυμα).
5. Λαμβάνονται 135mL από το διάλυμα αραιωτικού και προστίθενται στις σκουρόχρωμες φιάλες επώασης BOD της μανομετρικής συσκευής.
6. Στις ίδιες φιάλες προστίθενται 15ml ανάμικτου υγρού από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων (πληθυσμός μικροοργανισμών), δηλαδή το 10% του συνολικού τελικού όγκου.
7. Σε κάθε μια φιάλη με ηλεκτρονική πιπέτα προστίθενται 0,5ml διαλύματος θειουρίας και μαγνητικός αναδευτήρας.
8. Σε μικρά δοχεία που προσαρμόζονται στο στόμιο των φιαλών, τοποθετείται υδροξείδιο του καλίου για τη δέσμευση του παραγόμενου κατά τη βιο-οξείδωση διοξειδίου του άνθρακα και την αποφυγή της επίδρασής του στη μετρούμενη πίεση.
9. Οι κλίμακες της συσκευής τοποθετούνται κατάλληλα για δείγματα όγκου 150mL, ενώ ελέγχεται και η στάθμη του υδραργύρου των μανομέτρων η οποία πρέπει να αντιστοιχεί στο σημείο μηδέν της κλίμακας, κατά την έναρξη της διαδικασίας.
10. Οι φιάλες τοποθετούνται στη μανομετρική συσκευή και κλείνονται ερμητικά με βιδωτά καπάκια που συνδέονται, κάθε ένα ξεχωριστά, με ένα μανόμετρο.

11. Τέλος, αφήνονται σε σκοτεινό χώρο σταθερής θερμοκρασίας  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , για χρονικό διάστημα 5 ημερών και η πορεία κατανάλωσης του οξυγόνου ελέγχεται και καταγράφεται καθημερινά μέσω του μανομέτρου.

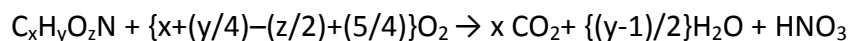
#### 4.4.4 Υπολογισμοί

Λαμβάνοντας υπόψη την αρχή της μεθόδου, τα στάδια βιοαποικοδόμησης και την χημική εξίσωση οξείδωσης για κάθε ιοντικό υγρό χρησιμοποιούνται οι εξής όροι:

CBOD<sub>5</sub>: η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση μόνο του οργανικού άνθρακα της υπό εξέταση ένωσης σε διάστημα πέντε ημερών

BOD<sub>5</sub>: η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση του οργανικού άνθρακα και του αζώτου(νιτροποίηση) της υπό εξέταση ένωσης σε διάστημα πέντε ημερών

UCBOD: η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την τελική αποικοδόμηση της οργανικής ένωσης που αναφέρεται μόνο στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα.



όπου:

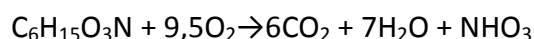
$$\text{UBOD} = [x + (y/4) - (z/2) + (5/4)] \text{O}_2$$

$$\text{UCBOD} = \text{UBOD} - (3/2) \text{O}_2$$

UBOD: η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την τελική αποικοδόμηση της οργανικής ένωσης που αναφέρεται στην οξείδωση και του οργανικού άνθρακα και του αζώτου (νιτροποίηση)

Η γενική εξίσωση οξείδωσης για αζωτούχες οργανικές ενώσεις, όπως τα εξεταζόμενα ιοντικά υγρά, είναι η εξής :

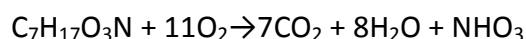
Με βάση τη γενική εξίσωση και την αρχική συγκέντρωση κάθε ΙΥ, υπολογίζεται η αντίστοιχη τιμή του UBOD. Ειδικότερα:

**Βουτυρικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (5)**

1mol  $C_6H_{15}O_3N$  καταναλώνει 9,5 mol  $O_2$

149,9 mg  $C_6H_{15}O_3N$  απαιτούν την κατανάλωση  $9,5 \times 32 = 304 \text{mg } O_2$

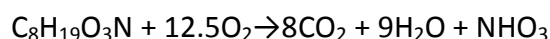
Για δείγμα συγκέντρωσης 200mg/L  $C_6H_{15}O_3N$  προκύπτει UBOD = 407,54mg  $O_2$ /L

**Βουτυρικό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο(6)**

1mol  $C_7H_{17}O_3N$  καταναλώνει 11 mol  $O_2$

163,21mg απαιτούν την κατανάλωση  $11 \times 32 = 352 \text{mg } O_2$

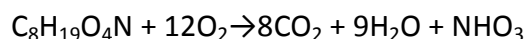
Για δείγμα συγκέντρωσης 200mg/L  $C_7H_{17}O_3N$  προκύπτει UBOD = 431,4mg  $O_2$ /L

**Βουτυρικό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (7)**

1mol  $C_8H_{19}O_3N$  καταναλώνει 12,5mol  $O_2$

177,24mg απαιτούν την κατανάλωση  $12,5 \times 32 = 400 \text{mg } O_2$

Για δείγμα συγκέντρωσης 200mg/L  $C_8H_{19}O_3N$  προκύπτει UBOD = 451,37mg  $O_2$ /L

**Βουτυρικό διυδροξυ – αιθυλαμμώνιο (8)**

1mol  $C_8H_{19}O_4N$  καταναλώνει 12mol  $O_2$

193,24mg απαιτούν την κατανάλωση  $12 \times 32 = 384 \text{mg } O_2$

Για δείγμα συγκέντρωσης 200mg/L  $C_8H_{19}O_4N$  προκύπτει UBOD = 397,43mg  $O_2$ /L

Με βάση το γεγονός ότι το 10% του τελικού όγκου (δηλαδή 15mL) είναι το ανάμικτο υγρό που περιέχει τους μικροοργανισμούς, η τιμή UBOD προκύπτει με βάση τον νόμο της αραιώσης:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Επομένως, για κάθε ιοντικό υγρό τελικά ισχύει :

$$UBOD_{\text{αρχ}} * 135\text{mL} = UBOD * 150\text{mL}$$

Επίσης, από τις μετρούμενες τιμές BOD της μανομετρικής συσκευής αφαιρείται το ποσό που αντιστοιχεί στην ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών πριν την τελική σύγκριση και τον υπολογισμό του αντίστοιχου ποσοστού βιοαποικοδόμησης.

#### 4.5 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

Για τη διερεύνηση του τρόπου επίδρασης των δομικών μεταβολών των ιόντων των υδροξυαιθυλαμμωνικών πρωτικών ΙΥ σε κάποιες φυσικές του ιδιότητες, διεξήχθησαν μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδικής Σάρωσης (DSC).

Οι μετρήσεις της μεταβολής φάσης, πραγματοποιήθηκαν με όργανο DSC, TA instruments DSC Q200, με ευαισθησία 0.2 IW και ακρίβεια θερμοκρασίας  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ .

Η ακολουθία της σάρωσης ακολουθεί τα εξής βήματα: Ψύξη τους δείγματος ΙΥ στους  $-150^{\circ}\text{C}$  με  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  και θέρμανσή του στους  $150^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό θέρμανσης  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  σε περιβάλλον αζώτου.

#### 4.6 ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΞΩΔΟΥΣ

Το ιξώδες των ΙΥ αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες προς μέτρηση, ειδικά όταν τα ΙΥ πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως μέσα χημικών αντιδράσεων, λιπαντικά κ.α. Ο τύπος των ανιόντων και κατιόντων που αποτελούν το ΙΥ, επηρεάζουν το ιξώδες καθώς το ιξώδες επηρεάζεται από τον αριθμό των δεσμών υδρογόνου μεταξύ ανιόντων και κατιόντων καθώς και τους δεσμούς van der Waals.

Τα πειράματα ιξωδομετρίας διεξήχθησαν στη συσκευή Thermosel της Brookfield και σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από  $0^{\circ}\text{C}$  έως  $100^{\circ}\text{C}$ .



**Εικόνα 4.2:** Συσκευή μέτρηση ιξώδους Brookfield Viscometers and DV3T Rheometers

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 5.1 ΈΛΕΓΧΟΣ ΑΝΑΜΙΞΙΜΟΤΗΤΑΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΜΕ H<sub>2</sub>O ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Για κάθε ένα από τα δώδεκα ΙΥ ελέγχθηκε η αναμιξιμότητα με το νερό και τρεις κοινούς οργανικούς διαλύτες, τη μεθανόλη, το διχλωρομεθάνιο και τον οξικό αιθυλεστέρα. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιήθηκε ποιοτικά με απλή ανάμιξη 1ml ΙΥ με 1ml από τον κάθε διαλύτη, ανάδευση και παρατήρηση του σχηματισμού ή μη ξεχωριστών φάσεων.

Τα αποτελέσματα της μελέτης αναμιξιμότητας με το νερό και τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες καθώς η φυσική κατάσταση των ΙΥ στους 25°C παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Με γκρί χρωματισμό, παρουσιάζονται τα ΙΥ **5-8**, με οξύ το βουτυρικό οξύ, που εξετάζονται για πρώτη φορά ως προς την αναμιξιμότητά τους με κοινούς διαλύτες.

**Πίνακας 5.1:** Αναμιξιμότητα των ΙΥ **5-6** με H<sub>2</sub>O και οργανικούς διαλύτες

Ιοντικό Υγρό	Αναμιξιμότητα			
	H <sub>2</sub> O	MeOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	EtOAc
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( <b>5</b> )	A	A	MA	MA
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( <b>6</b> )	A	A	A	A
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( <b>7</b> )	A	A	A	MA
(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( <b>8</b> )	A	A	A	A

\* A=αναμίξιμο, \*\*MA=Μη Αναμίξιμο

Από τον Πίνακα 4.1, φαίνεται ότι όλα τα ΙΥ είναι αναμίξιμα με το νερό και τη μεθανόλη ενώ μόνο τα ΙΥ **6** και **8** αναμίξιμα και με τους οργανικούς διαλύτες διχλωρομεθάνιο και οξικό εθυλεστέρα

### 5.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

#### 5.2.1 Χαρακτηρισμός δομής ιοντικών υγρών με φασματοσκοπία NMR

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Reasonance Spectometry), είναι μια μορφή φασματομετρίας απορρόφησης, όπου το δείγμα που βρίσκεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (4 – 900Hz) και οι προσανατολισμένοι πυρήνες των ατόμων από την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας μεταβαίνουν στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας με αναστροφή του σπιν. Όταν πραγματοποιηθεί

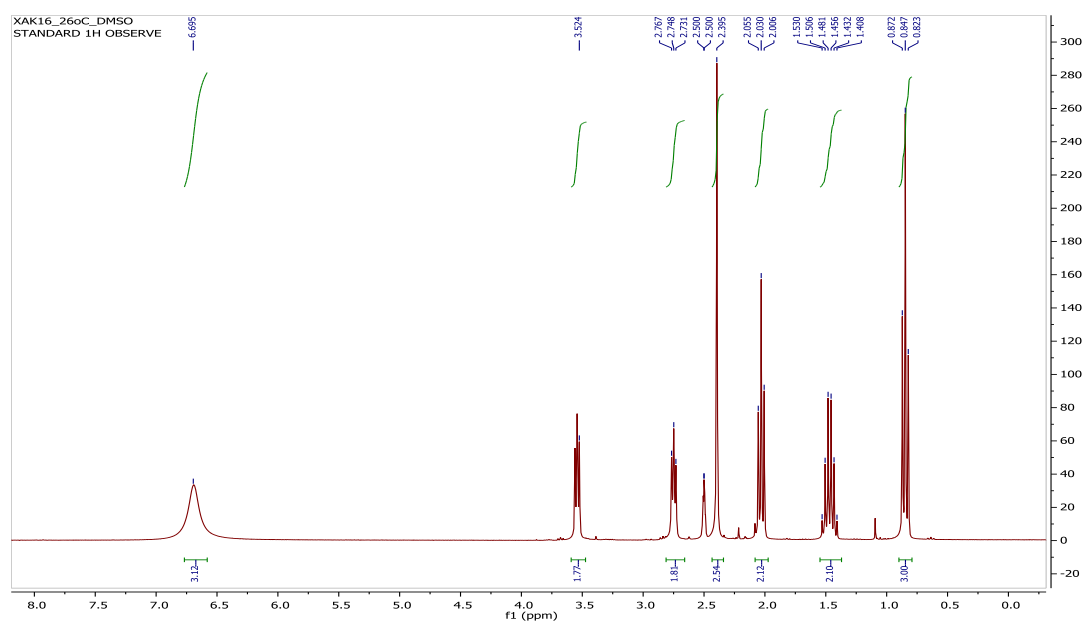


αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες έχουν συντονισθεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, απ' όπου προκύπτει και ο όρος συντονισμός.

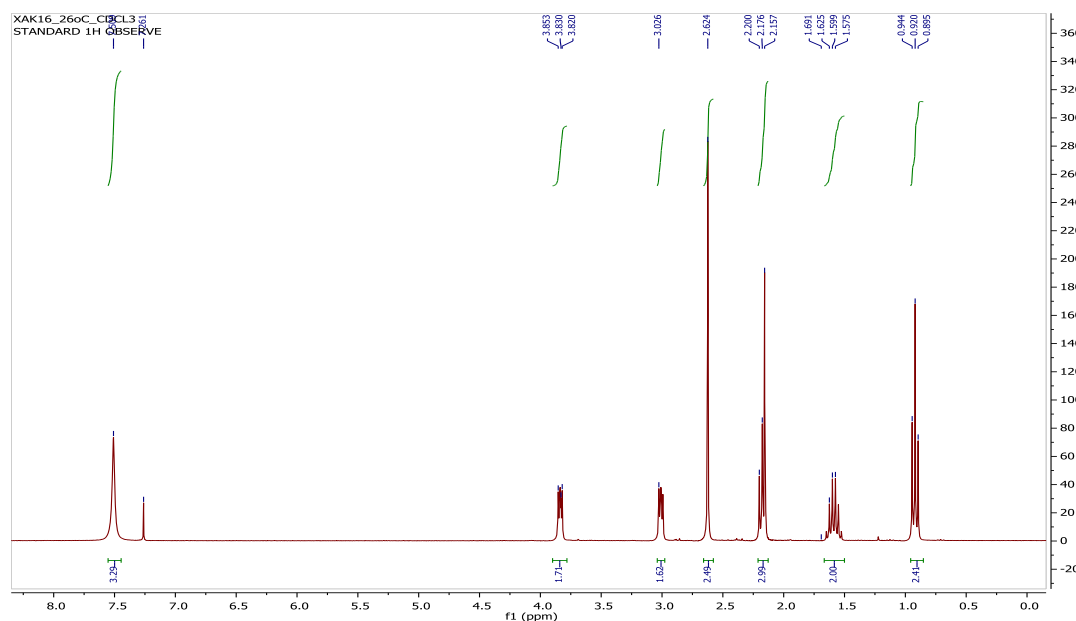
Η συχνότητα απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που παρατηρείται από την αλληλεπίδραση της με τους πυρήνες του αναλυτή, είναι χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα, με αποτέλεσμα η μέθοδος NMR να αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο για την ταυτοποίηση της δομής οργανικών ενώσεων.

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό της δομής τους, εξετάστηκε η επίδραση δύο διαφορετικών παραμέτρων στην διαμόρφωση των ΙΥ. Πιο συγκεκριμένα, για την παρατήρηση της επίδρασης του διαλυτικού μέσου λήφθηκαν φάσματα τόσο στον μη πολικό διαλύτη CDCl<sub>3</sub> όσο και στον πολικό διαλύτη DMSO-d<sub>6</sub> ενώ για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας λήφθηκαν φάσματα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (26°C, 40°C, 60°C για διαλύτη DMSO).

Στη συνέχεια, περιγράφονται ενδεικτικά τα φάσματα του ΙΥ HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>CH<sub>3</sub><sup>-</sup>OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**6**):



**Εικόνα 5.1 (α)** : Φάσμα 1H NMR του ΙΥ HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>CH<sub>3</sub><sup>-</sup>OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**6**) σε διαλύτη DMSO-d<sub>6</sub>.



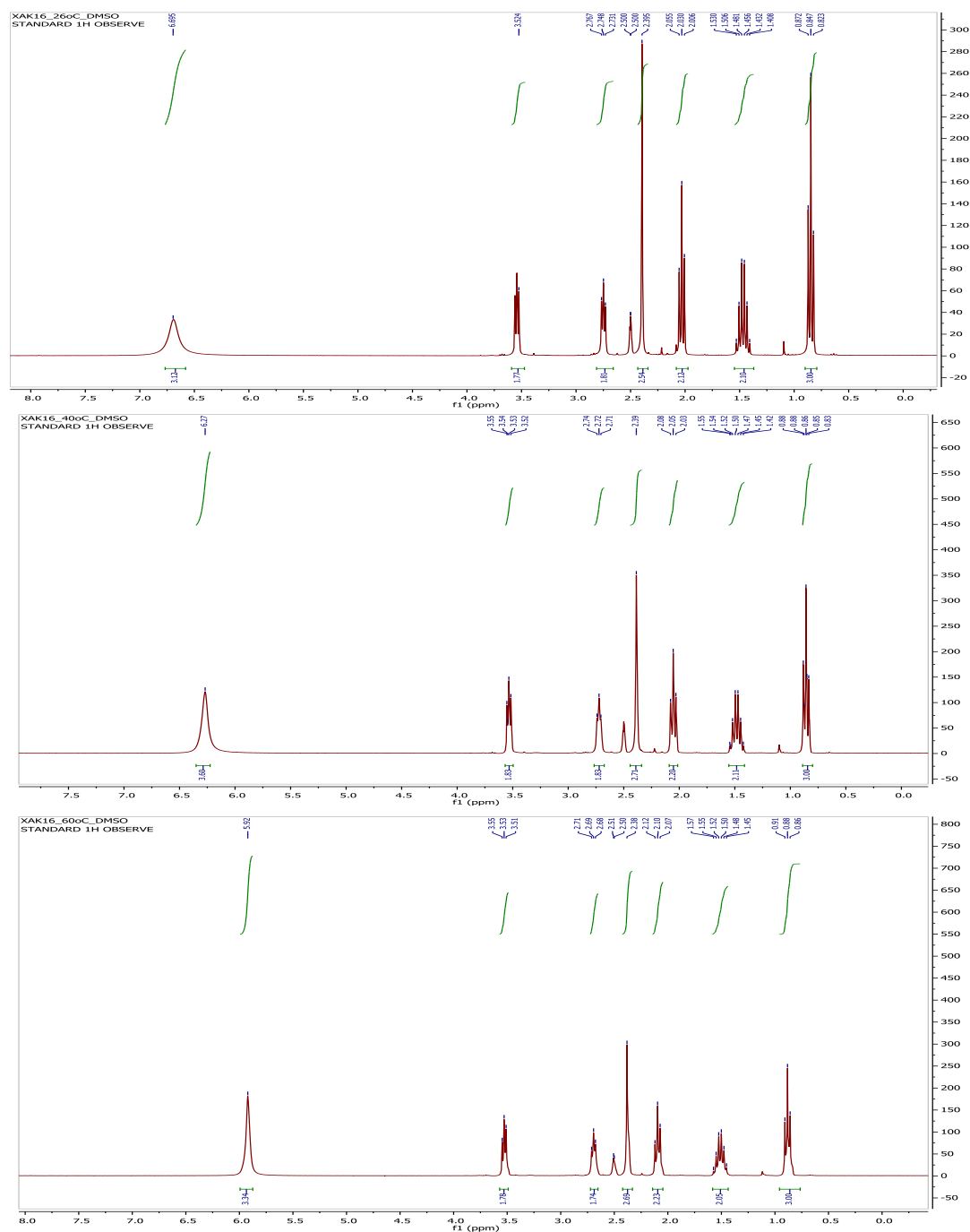
**Εικόνα 5.1 (β) :** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του ΙΥ  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (**6**) σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ .

Στην Εικόνα 4.1, παρατίθενται τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR του ΙΥ **6**, σε πολικό διαλύτη ( $\text{DMSO-d}_6$ ) και σε μη πολικό διαλύτη ( $\text{CDCl}_3$ ). Πριν γίνει αναφορά στις διαφορές των δύο φασμάτων, θα αναφερθούν τα βασικά στοιχεία που βοηθούν στον χαρακτηρισμό δομής του μορίου.

Στο πρώτο φάσμα, στα χαμηλά πεδία, διακρίνεται μια ευρεία κορυφή στα 6.69 ppm, που ολοκληρώνεται για τρία πρωτόνια και οφείλεται στα υδρογόνα των ομάδων  $\text{NH}_2^+$  και  $\text{OH}$ . Στη συνέχεια, υπάρχουν δύο τριπλές κορυφές στα 3.52 και 2.75 ppm, οι οποίες οφείλονται στα πρωτόνια των μεθυλενίων  $\text{HOCH}_2-$  και  $-\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ , αντίστοιχα, και μια απλή κορυφή στα 2.39 ppm η οποία ολοκληρώνεται για τρία πρωτόνια και αποδίδεται στα πρωτόνια του ακριανού μεθυλενίου  $\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ . Τα πρωτόνια της αλιφατικής αλυσίδας του βουτυρικού ανιόντος, εμφανίζονται ως εξής: μια τριπλή κορυφή στα 2.03 ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια του μεθυλενίου  $\text{CH}_2\text{COO}-$ , μια πολλαπλή κορυφή στα 1.53-1.41 ppm για τα δύο πρωτόνια  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  και τέλος μια τριπλή κορυφή στα 0.85 ppm που ολοκληρώνεται για τα τρία πρωτόνια του μεθυλίου της αλιφατικής αλυσίδας ( $-\text{CH}_3$ ). Αντίστοιχα ολοκληρώνονται και οι κορυφές του φάσματος στο μη πολικό διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ .

Συγκρίνοντας τα δύο παραπάνω φάσματα, φαίνεται πως η διαφορετική πολικότητα των διαλυτών έχει ως αποτέλεσμα διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις. Εντονότερες μετατοπίσεις παρατηρούνται για τα σήματα των ευκίνητων πρωτονίων και λιγότερο εμφανείς για τα σήματα των πιο προστατευμένων πρωτονίων.

Ως γενική τάση, παρατηρείται η μετατόπιση των πρωτονίων στο φάσμα του πολικού διαλύτη DMSO-d6 προς υψηλότερα πεδία ως αποτέλεσμα των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων του ΙΥ με τον κάθε διαλύτη



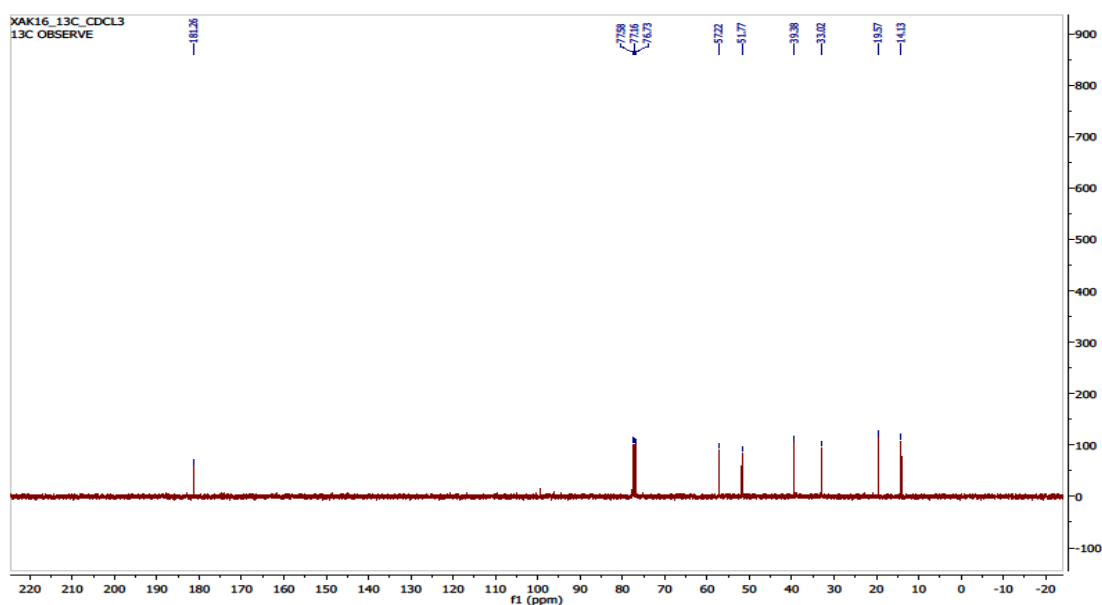
**Εικόνα 5.2 :** Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του ΙΥ HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>CH<sub>3</sub><sup>-</sup>OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**6**) σε διαλύτη DMSO-d<sub>6</sub> και θερμοκρασίες 26°C, 40°C και 60°C

Στην Εικόνα 4.2, παρουσιάζονται τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR του ΙΥ **6** στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 26, 40 και 60°C όπου παρατηρούνται μεταβολές στη χημική μετατόπιση των πρωτονίων. Η χημική μετατόπιση, φαίνεται να αυξάνεται με

την αύξηση της θερμοκρασίας. Τη μέγιστη μεταβολή, παρουσιάζουν και εδώ, τα ευκίνητα πρωτόνια ( $\Delta\delta = 0.77$  ppm) που είναι συνδεδεμένα με ηλεκτραρνητικά άτομα ( $-\text{OH}$  και  $-\text{NH}_2^+$ ). Αρκετά μικρότερη μεταβολή, εμφανίζεται στα πρωτόνια της αλειφατικής αλυσίδας.

Αυτές οι μετατοπίσεις, αντικατοπτρίζουν τη διαφοροποίηση των διαμορφώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας (αύξηση βαθμών ελευθερίας), καθώς επίσης και της περιστροφής της μακριάς ανθρακικής αλυσίδας του μορίου.

Τέλος, στην Εικόνα 5.3 εμφανίζεται το φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_3 - \text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (6) όπου διακρίνονται επτά κορυφές. Ως πιο χαρακτηριστική, αναφέρεται η κορυφή στα χαμηλά πεδία (181,26 ppm), η οποία αντιστοιχεί στον λιγότερο προστατευμένο άνθρακα του καρβοξυλίου.



**Εικόνα 5.3:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του ΙΥ  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_3 - \text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (6) σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$

## 5.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

### 5.3.1 Παράμετρος BOD<sub>5</sub>

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ελέγχου βιοαποικοδομησιμότητας των ΙΥ που έχουν παρασκευαστεί με βουτυρικό οξύ (5-8), με βάση τους υπολογισμούς που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Οι τιμές του UBOD που αναγράφονται στον πίνακα προκύπτουν με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης πλήρους οξειδωσης και την αρχική συγκέντρωση για κάθε ΙΥ.

Οι αντίστοιχες τιμές UCBOD, που αναφέρεται στην αποικοδόμηση μόνο του οργανικού άνθρακα, προκύπτουν αφαιρώντας από το UBOD το οξυγόνο που αντιστοιχεί στην πλήρη οξείδωση (νιτροποίηση) του αζώτου.

Το CBOD<sub>5</sub> είναι η τιμή που λαμβάνεται από τη μανομετρική συσκευή από την οποία έχει αφαιρεθεί το ποσό που αφορά στην ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών

Τα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί με προσθήκη θειουρίας που δρα ανασταλτικά στην δράση των νιτροποιητικών μικροοργανισμών, συνεπώς λαμβάνονται υπόψη μόνο οι τιμές UCBOD – CBOD<sub>5</sub> που αντιπροσωπεύουν την οξείδωση του οργανικού άνθρακα και όχι του αζώτου.

**Πίνακας 5.2:** Αποτελέσματα του ελέγχου βιοαποικοδομησιμότητας των ΙΥ 5-8 ως ποσοστό που προκύπτει από τον λόγο CBOD<sub>5</sub>/ UCBOD.

ΙΥ	Αρχική Συγκέντρωση (mg/L)	UBOD (mgO <sub>2</sub> /L)	UCBOD (mgO <sub>2</sub> /L)	CBOD <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	CBOD <sub>5</sub> /UCBOD (%)
5	205.0	376.0	316.5	160,0	51.0
6	200.0	388.0	335.0	240,0	72.0
7	200.0	397.0	358.0	205,0	57.0
8	207.4	362.0	317.0	180,0	57.0

Είναι φανερό ότι και τα τέσσερα ΙΥ, παρουσιάζουν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα και συνεπώς είναι επιδεκτικά βιοαποικοδόμησης, δεδομένου ότι σε χρονικό διάστημα πέντε ημερών, παρουσιάζουν ποσοστά βιοαποικοδόμησης οργανικού άνθρακα που κυμαίνονται από 51 έως 72%.

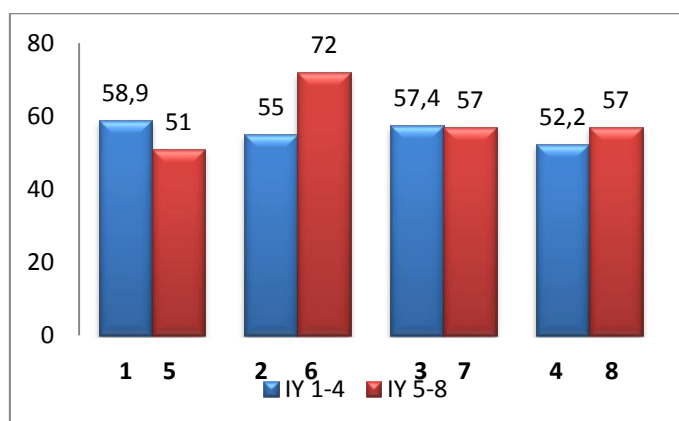
**Πίνακας 5.3:** Συγκριτικά αποτελέσματα του ελέγχου βιοαποικοδομησιμότητας των ΙΥ 1-4,9-16 ως ποσοστό που προκύπτει από τον λόγο CBOD<sub>5</sub>/UCBOD. [81]

ΙΥ	CBOD <sub>5</sub> / UCBOD (%)	ΙΥ	CBOD <sub>5</sub> / UCBOD (%)
1	58.9	11	45.8
2	55.0	12	41.2
3	57.4	13	52.6
4	52.2	14	62.7
9	51.7	15	53.7
10	43.6	16	50.3

Στα ΙΥ που παρασκευάστηκαν με βουτυρικό οξύ, μεγαλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα, παρατηρείται στο ΙΥ Βουτυρικό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (6), ενώ τα ΙΥ Βουτυρικό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (5), Βουτυρικό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (7) & Βουτυρικό διυδροξυαιθυλαμμώνιο (8) παρουσιάζουν ίδιας τάξεως βιοαποικοδομησιμότητα, με χαμηλότερο ποσοστό να εμφανίζεται στο ιοντικό υγρό με κατιόν αιθανολαμίνη. Το υψηλότερο ποσοστό βιοαποικοδόμησης μπορούμε να θεωρήσουμε πως οφείλεται στην ομάδα του μεθυλίου του τμήματος του κατιόντος.

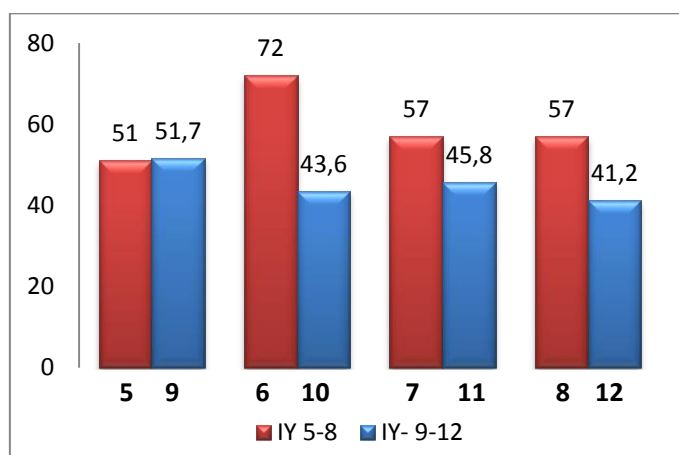
Συγκρίνοντας τα ΙΥ 1-4 και 5-8 (Διάγραμμα 5.1), παρατηρούμε σαν γενική τάση την αύξηση του ποσοστού βιοαποικοδόμησης με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας με εντονότερη διαφορά στα ΙΥ 2 και 6 με κατιόν την 2-μεθυλ-αμινο αιθανόλη.

Με τις παραπάνω παρατηρήσεις, μπορούμε να πούμε πως σπουδαίο ρόλο στη βιοαποικοδόμηση, παίζουν τόσο τα ανιόντα όσο και τα κατιόντα. Παρόλα αυτά το από πού ξεκινά η βιοαποικοδόμηση είναι ένα μεγάλο θέμα προς μελέτη.



**Διάγραμμα 5.1** Συγκριτική παρουσίαση των ποσοστών βιοαποικοδόμησης των ΙΥ με το μμηκικό (1-4) και βουτυρικό οξύ (5-8)

Εάν εξετάσουμε τα ΙΥ **5-8** και **9-12**, βλέπουμε η τάση που παρατηρήσαμε παραπάνω να ανατρέπει. Δηλαδή, με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του κατιόντος από το βουτυρικό (4C) στο εξανοϊκό οξύ (6C), τα ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας στις πέντε μέρες, μειώνονται για τα ΙΥ **9-12** (Διάγραμμα 5.1). Η διαφορά στα ποσοστά πάλι είναι εντονότερη στο ΙΥ με κατιόν της 2-μεθυλαμινο-αιθανολής (ΙΥ 6 & 10) και ακολουθούν τα ΙΥ με κατιόντα της διμέθυλ-αμινοαιθανόλης (ΙΥ 7 & 11) και της διαιθανολαμίνης (ΙΥ 8 & 12).



**Διάγραμμα 5.2** Συγκριτική παρουσίαση των ποσοστών βιοαποικοδόμησης των ΙΥ με το βουτυρικό (5-8) και εξανοϊκό οξύ (9-12)

Επίσης, άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι τα ΙΥ **9-12**, παρουσιάζουν μικρότερο ποσοστό αποικοδόμησης συγκριτικά με τα ΙΥ **13-16**. Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε πως αν και το οργανικό φορτίο είναι συνολικά το ίδιο, η διαμόρφωση στο χώρο παίζει σπουδαίο ρόλο στη βιοαποικοδομησιμότητα. Τα ΙΥ με τον κυκλοπεντανοϊκό δακτύλιο στο ανιόν (13-16), δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από αυτά με τη μακρά αλειφατική αλυσίδα (9-12).[81]

Συμπερασματικά όσο αναφορά το ανιόν, όταν η ανθρακική αλυσίδα αποτελείται από 1 έως 3 άνθρακες η βιοαποικοδομησιμότητα των ΙΥ είναι συγκρίσιμη. Βάση των πειραματικών μας δεδομένων η τάση αυτή ανατρέπει για ανθρακική αλυσίδα >3 ανθράκων.

## 5.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ (DSC)

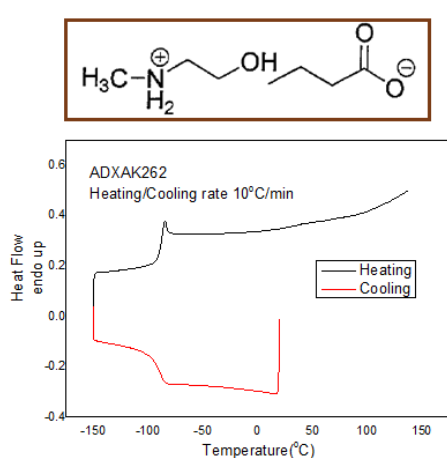
Τα δείγματα των ΙΥ **5-16**, σφραγίστηκαν σε δισκία «Tzero Aluminum Hermetic» χαμηλής μάζας σε αδρανείς συνθήκες αζώτου μαζί με άδεια δισκίο αλουμινίου ως αναφορά. Οι μετρήσεις DSC πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα

He. Οι ποσότητες δειγμάτων είναι μεταξύ 1-12 mg ενώ τα δείγματα ψύχονται έως τους -150 °C και έπειτα θερμαίνονται στους 150°C με βήμα 10°C/min.

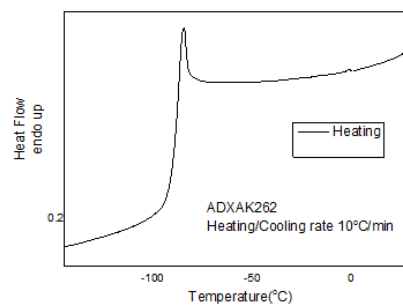
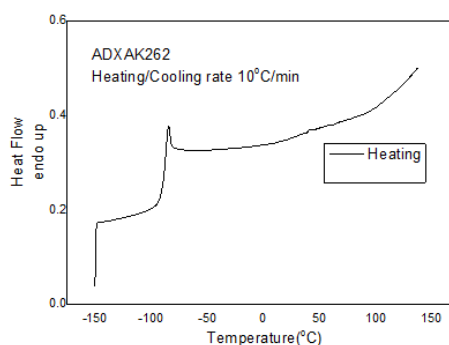
Προσδιορίστηκαν τα σημεία τήξης  $T_m$ , υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  και σημεία βρασμού  $T_b$  των ΙΥ 5-16 καθώς και οι ενθαλπίες αυτών των σημείων.

Παρακάτω, (Διάγραμμα 5.3 α, β και γ) ενδεικτικά επελέχθησαν να παρουσιαστούν τα ζεύγη θερμογραμμάτων των ΙΥ 6 και 10 με κατιόν την 2-μεθυλαμινο-αιθανόλη, 5 και 9 με κατιόν την αιθανόλαμίνη, 7 και 11 με κατιόν την διμέθυλ-αμινο-αιθανόλη και ανιόντα το βουτυρικό και εξανοϊκό οξύ αντίστοιχα:

## II- 6



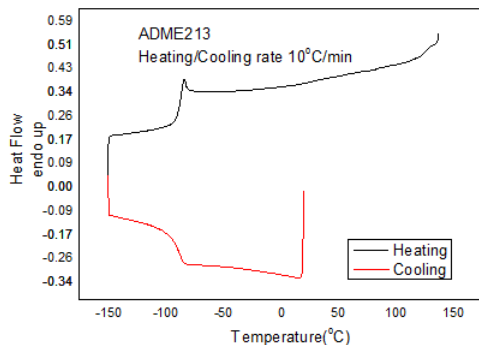
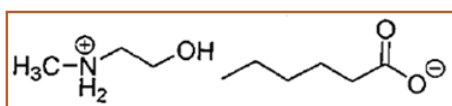
$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/g°C)
-89.15	0.7361



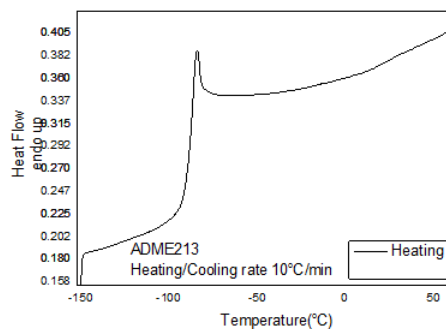
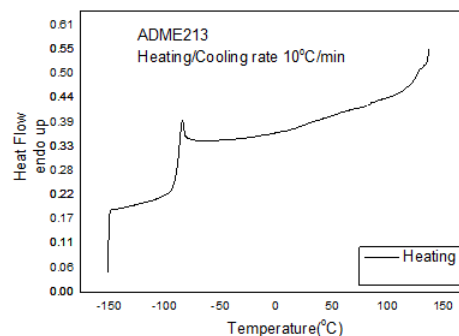
**Διάγραμμα 5.3 (α<sub>1</sub>):** Θερμογράμματα DSC του ΙΥ Βουτυρικό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (6)



## II- 10



$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/g°C)
-88.58	0.6657



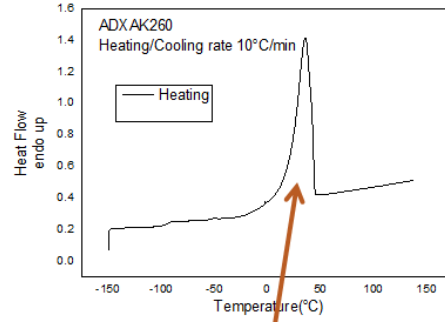
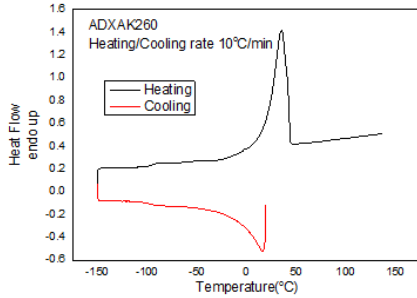
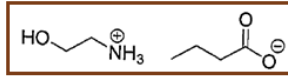
**Διάγραμμα 5.3 (α<sub>2</sub>):** Θερμογράμματα DSC του ΙΥ Εξανοϊκό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**10**).

Στο Διάγραμμα 5.3 (α) παρατηρούμε ότι το δείγμα βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου όταν αρχίζει η ψύξη η οποία φτάνει μέχρι τους -150°C και αργότερα αρχίζει η θέρμανση του δείγματος μέχρι τους 150 °C.

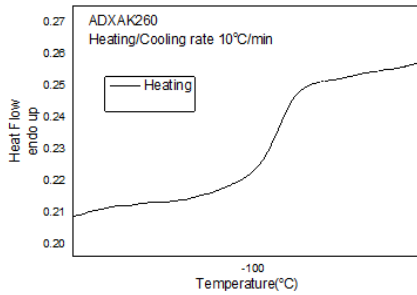
Παρατηρείται ότι στους -89,15 °C για ΙΥ **6** και -88,58 °C για ΙΥ **10** το γράφημα παρουσιάζει αύξηση  $C_p$ . Αυτό αντιστοιχεί στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  και υπολογίζεται όπως έχει περιγραφεί στην παράγραφο 3.4.2.

Μπορούμε να θεωρήσουμε λοιπόν πως για την ίδια αμίνη (2-μέθυλ-αμινοαιθανόλη) και διαφορετικά οξέα με μικρότερη (4C) και μεγαλύτερη (6C) ανθρακική αλυσίδα δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης και της διαφοράς θερμοχωρητικότητας.

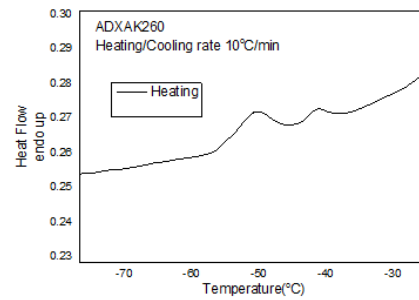
IL-5



PEAK	
T(°C)	ΔH (J/g)
35.80	111.8

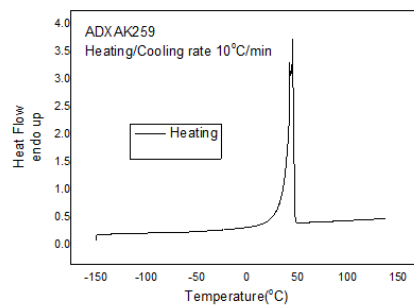
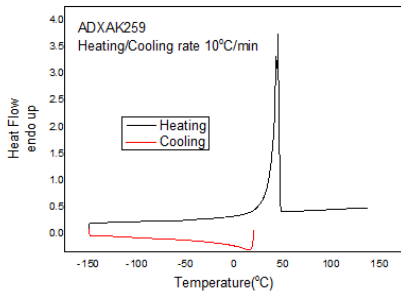
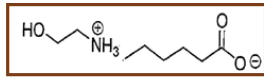


T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)
-95.25	0.1654

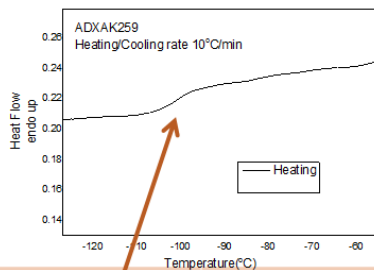


Διάγραμμα 5.3 (β<sub>1</sub>): Θερμογράμματα DSC του ΙΥ Βουτυρικό 2-Υδροξαιθαλαμμώνιο (5)

IL-9



PEAK	
T(°C)	ΔH (J/g)
45.26	150.7



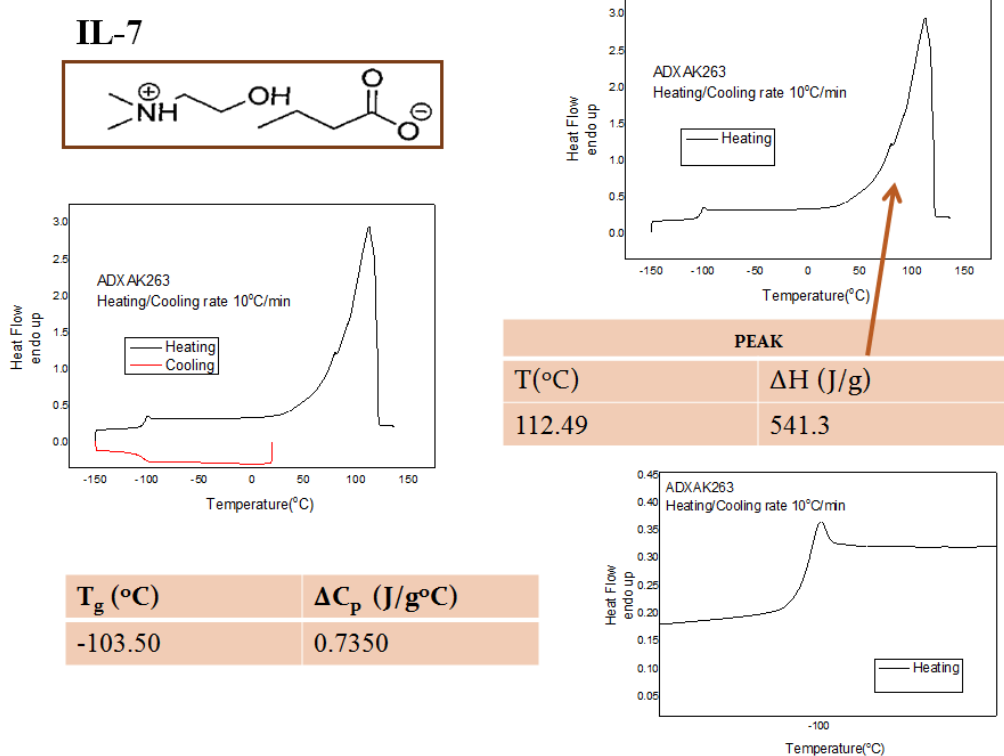
T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)
-101.35	0.1024

Διάγραμμα 5.3 (β<sub>2</sub>): Θερμογράμματα DSC του ΙΥ Εξανοϊκό 2-Υδροξαιθαλαμμώνιο (9).

Στα Διάγραμματα 5.3 (β) εκτός των προαναφερθέντων, στα ΙΥ με κατιόν την αιθανολαμίνη, παρατηρείται άλλη μια κορυφή εκτός αυτής που αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάπτωση (T<sub>g</sub>). Έτσι, για ΙΥ **5** και **9** αντίστοιχα, παρατηρείται κορυφή στους 35,8 °C και 45,26 °C.

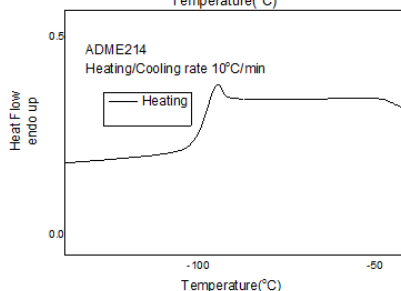
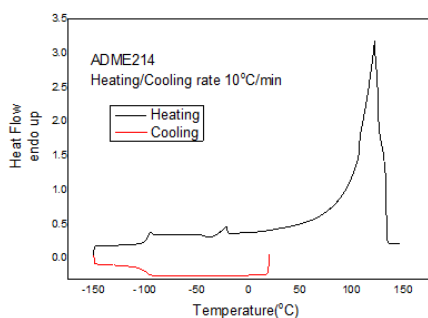
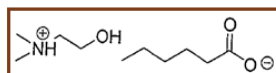
Οι κορυφές σε τέτοιου τύπου γραφήματα δηλώνουν διαφορά ενθαλπίας. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, αυτή η διαφορά ενθαλπίας αντιστοιχεί στο σημείο τήξης T<sub>m</sub> αφού το ΙΥ **5**, ήταν σε στερεή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου και το ΙΥ **9** παρουσίαζε υψηλό ιξώδες.

Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι ο επιλεγμένος ρυθμός θέρμανσης μπορεί να προκαλέσει μετατοπίσεις στο γράφημα [77] και αυτός είναι ένας πιθανός λόγος που το ΙΥ **9** παρουσιάζει T<sub>m</sub> σε υψηλότερη θερμοκρασία από του περιβάλλοντος στην οποία και είναι σε υγρή κατάσταση.

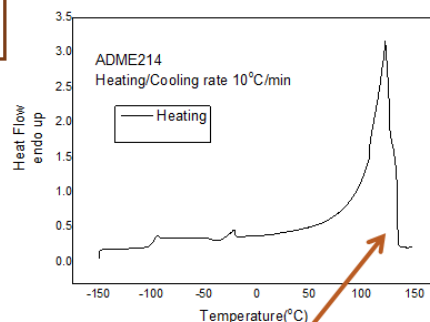


**Διάγραμμα 5.3 (γ<sub>1</sub>):** θερμογράμματα DSC του ΙΥ Βουτυρικό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**7**)

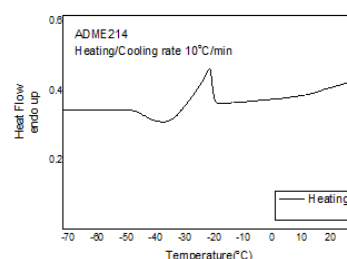
II-11



$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/g°C)
-99.14	0.77



PEAK	
T (°C)	$\Delta H$ (J/g)
122	444.7



**Διάγραμμα 5.3 (γ<sub>2</sub>):** θερμογράμματα DSC του ΙΥ Εξανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**11**)

Στα Διάγραμμα 5.3 (γ) που αντιστοιχεί στα ΙΥ **7** και **11**, παρατηρείται ότι υπάρχει κορυφή που αντιστοιχεί στη διαφορά ενθαλπίας στους 112,49 °C και 122 °C αντίστοιχα.

Το γεγονός αυτό, προκαλεί προβληματισμό γιατί και τα δύο ΙΥ βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασίες δωματίου άρα η κορυφή αυτή δε μπορεί να αντιστοιχεί σε  $T_m$ . Η πιθανότερη επεξήγηση, είναι ότι οι κορυφές αντιστοιχούν σε θερμοκρασία βρασμού  $T_b$ . Για να γίνει ο προσδιορισμός  $T_b$  και  $T_d$  χρειάζονται περεταίρω μελέτες σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές θερμικής ανάλυσης (όπως η θερμοβαρυντική ανάλυση TGA). [82].

Δεδομένου ότι τα ζεύγη του Διαγράμματος 5.3 (β) είναι ΙΥ που έχουν παρασκευαστεί με αιθανολαμίνη ως κατιόν, προκύπτει το συμπέρασμα ότι αυτή είναι υπεύθυνη για το υψηλό σημείο τήξης.

Παρόμοιο συμπέρασμα προκύπτει και από το ζεύγος ΙΥ **7** και **11**, γραφήματα των οποίων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.3 (γ). Αυτά είναι ΙΥ που έχουν παρασκευαστεί με 2-(διμεθυλαμινο)αιθανόλη ως κατιόν επομένως προκύπτει το συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη ένωση ευθύνεται για την παρουσία της κορυφής σε θερμοκρασιακό εύρος 110-125 °C.

Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι τα γραφήματα DSC των ΙΥ που έχουν ανιόν το κυκλοπεντανοϊκό οξύ είναι παρόμοια με αυτά που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.3 Δεν παρουσιάζουν δηλαδή κορυφές που αντιστοιχούν σε  $T_m$  ή  $T_b$  άρα και κανένα σημείο τήξης, βρασμού ή πιθανής αποσύνθεσης. Αυτό σημαίνει ότι τα παραπάνω συμπεράσματα ισχύουν στις ενώσεις που παρασκευάστηκαν με ανιόν καρβοξυλικό οξύ της ανθρακικής αλυσίδας.

Στον Πίνακα 5.3, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης DSC για κάθε ΙΥ. Λαμβάνουμε λοιπόν, δεδομένα όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ , οι θερμοκρασίες τήξης  $T_m$ , η θερμοκρασία βρασμού  $T_b$ , η διαφορά της θερμοχωρητικότητάς τους στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης  $\Delta C_p$ , καθώς και η διαφορά ενθαλπίας  $\Delta H$  όπου εμφανίζεται (ΙΥ **5**, **7**, **9** και **11**).

**Πίνακας 5.3:** Τιμές  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $\Delta C_p$ ,  $\Delta H$  για ΙΥ **5-16**.

Ionic Liquids	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_b$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/g°C)	$\Delta H$ (J/g)
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (5)	-95,25	35,8	-	0,1654	111,8
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> -OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (6)	-89,15	-	-	0,7361	-
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH+(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (7)	-103,5	-	112,49	0,735	541,3
(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + -OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (8)	-75,33	-	-	0,716	-
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (9)	-101,35	45,26	-	0,1024	150,7
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> -OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (10)	-88,58	-	-	0,6657	-
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH+(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (11)	-99,14	-	122	0,77	444,7
(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + -OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (12)	-86,24	-	-	0,8536	-
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -OOC(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ) (13)	-65,67	-	-	0,4802	-
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> -OOC(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ) (14)	-77,76	-	-	0,5116	-
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH+(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -OOC(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ) (15)	-66,02	-	-	0,6047	-
(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + -OOC(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ) (16)	-89,93	-	-	0,6016	-

Παρατηρείται ότι τα ΙΥ Βουτυρικό 2-Υδροξυαιθαλαμμώνιο (**5**) και Εξανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**9**) παρουσιάζουν χαμηλά σημεία τήξης  $T_m$ . Το γεγονός ότι και τα δύο ΙΥ έχουν παρασκευασθεί με κατιόν την αιθανολαμίνη είναι η πιθανή εξήγηση.

Παρατηρείται επίσης ότι τα ΙΥ Βουτυρικό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**7**) και Εξανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**11**) παρουσιάζουν σημεία βρασμού  $T_b$ . Πιθανή εξήγηση αποτελεί το γεγονός ότι και τα δύο ΙΥ έχουν παρασκευασθεί με κατιόν την 2-(διμεθυλαιμινο)-αιθανόλη.

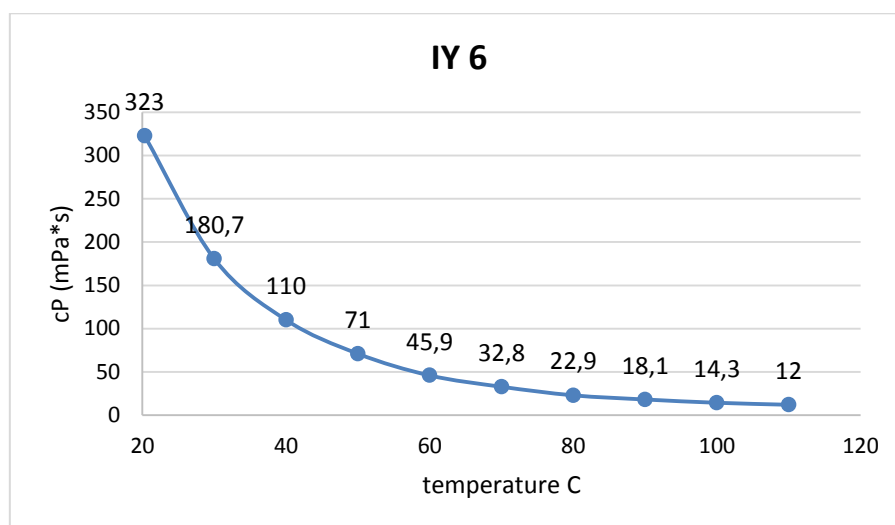
Παρατηρείται ότι το εύρος των  $\Delta C_p$  για τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης είναι από 0,1654 μέχρι 0,8536. Τα μεγέθη αυτά είναι σε γενικές γραμμές της ίδιας τάξης μεγέθους εκτός από τα ΙΥ που παρασκευάστηκαν με κατιόν την αιθανολαμίνη.

Το ενδιαφέρον για το μέγεθος της  $\Delta C_p$  είναι μεγάλο λόγω της μεγάλης σημασίας της τιμής αυτής στις πιθανές εφαρμογές των ΙΥ.

## 5.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΞΩΔΟΥΣ

Τα πειράματα ιξωδομετρίας διεξήχθησαν στη συσκευή Thermosel της Brookfield και σε ένα θερμοκρασιακό εύρος, από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους 100°C.

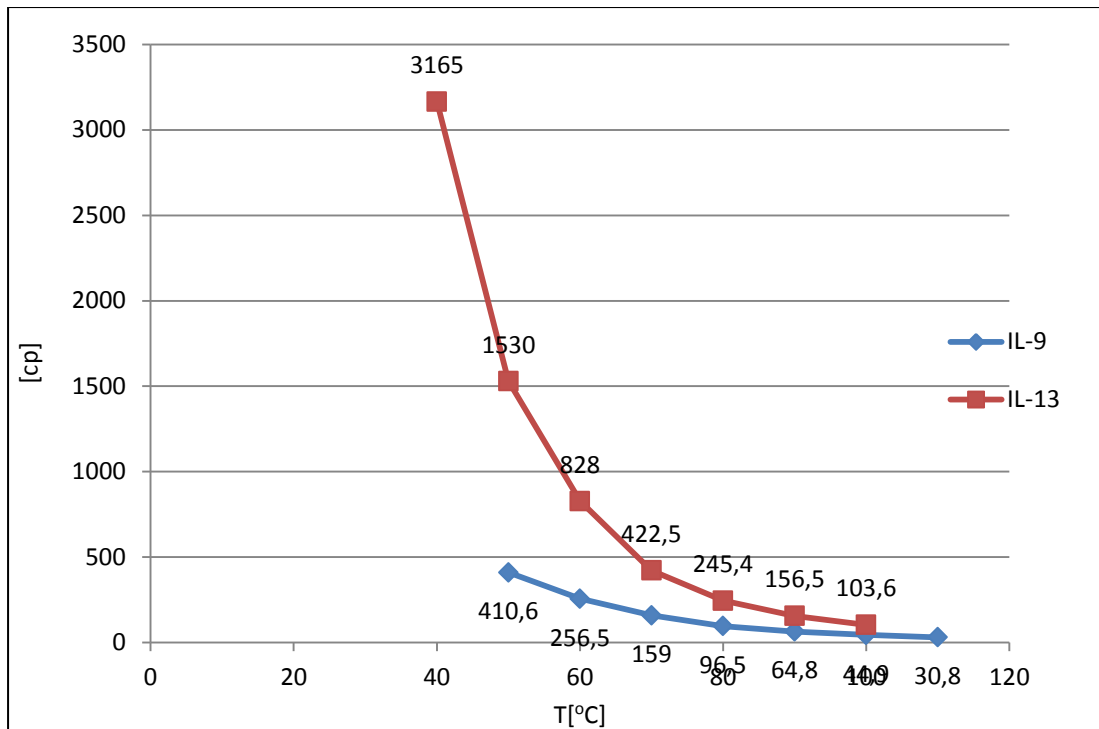
Στο Διάγραμμα 5.4, παρατίθεται η μεταβολή του ιξώδους [cp] συνάρτηση της θερμοκρασίας για ΙΥ  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (6).



**Διάγραμμα 5.4:** Διάγραμμα μεταβολής ιξώδους με τη θερμοκρασία για το ΙΥ Βουτυρικό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (6)

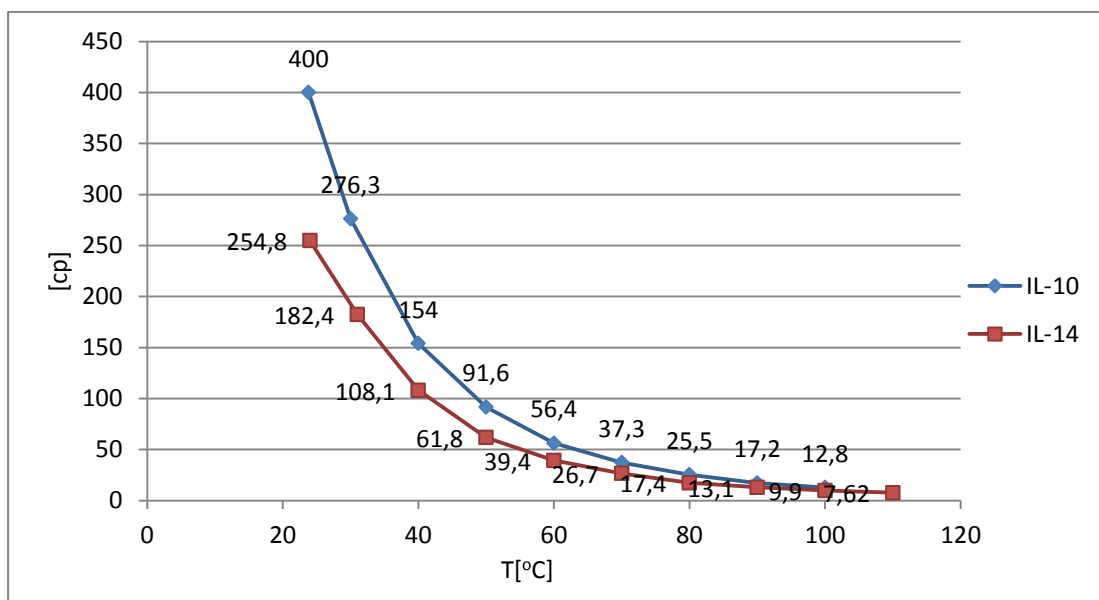
Η καμπύλη μεταβολή ιξώδους, ακολουθεί σε γενικές γραμμές την ίδια τάση σε όλα τα ΙΥ. Παρατηρείται ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η μείωση του ιξώδους γίνεται αλματωδώς συγκριτικά με τις υψηλότερες θερμοκρασίες. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ΙΥ που παρασκευάστηκαν με αιθανολαμίνη και διαιθανολαμίνη ως κατιόντα, τα οποία και παρουσιάζουν πολύ μεγάλες τιμές ιξωδών, 2100-300cp, σε σχέση με τα υπόλοιπα ΙΥ τα οποία έχουν τιμές από 55cp έως 400cp.

Αξίζει εδώ να γίνει μια συγκριτική παρουσίαση μεταξύ των ΙΥ που παρασκευάστηκαν με την ίδια αμίνη ως κατιόν και το εξανοϊκό και κυκλοπεντανοϊκό οξύ ως ανιόν.



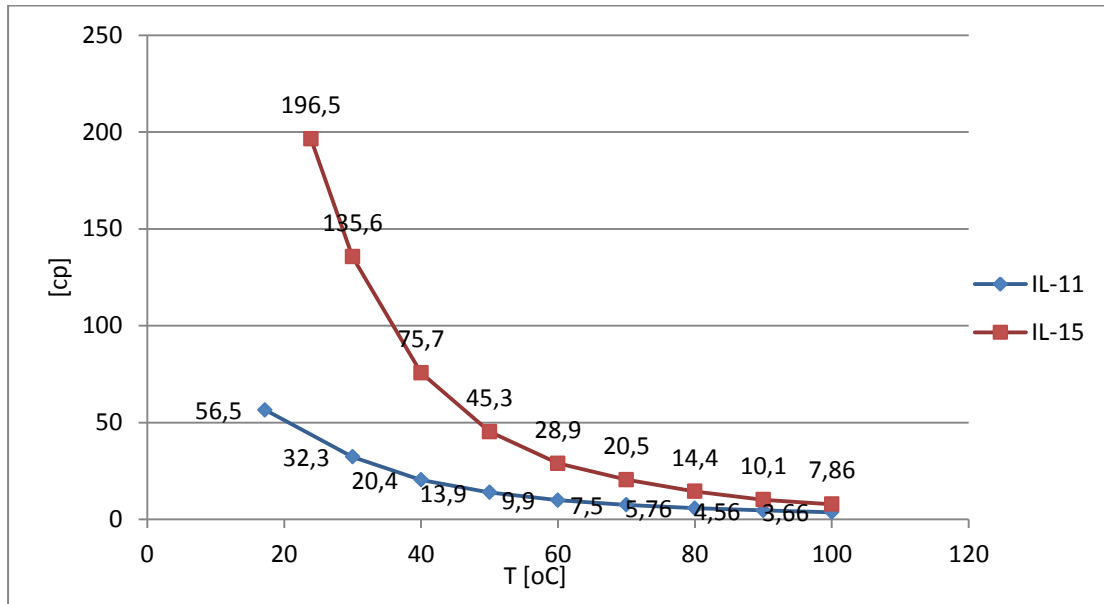
**Διαγραμμα 5.5:** διάγραμμα μεταβολής ιξώδους με την θερμοκρασία για ΙΥ Εξανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (9) και Κυκλοπεντανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (13)

Παρατηρείται ότι η διαφορά ιξώδους σε χαμηλή θερμοκρασία είναι μεγάλη και σε υψηλότερες τείνει φτάνει ασυμπτωτικά με τον άξονα της θερμοκρασίας αγγίζοντας τιμές κοντά στη μονάδα.. Από αυτά προκύπτει το συμπέρασμα ότι για τις συγκεκριμένες ενώσεις το ιξώδες καθορίζεται κυρίως από το ανιόν.



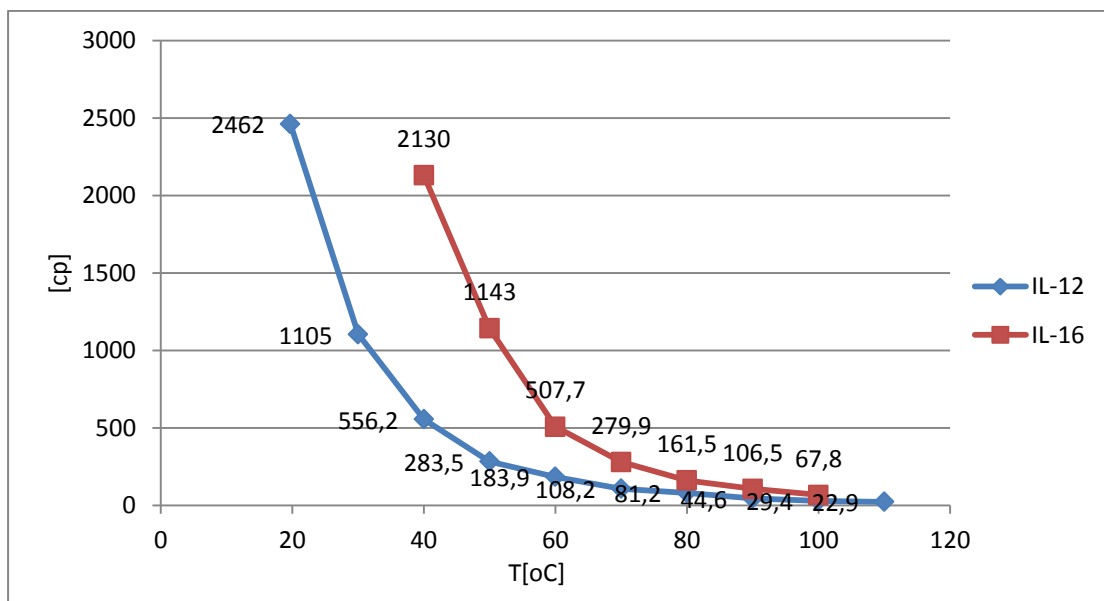
**Διάγραμμα 5.6:** διάγραμμα μεταβολής ιξώδους με την θερμοκρασία για ΙΥ Εξανοϊκό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (10) και Κυκλοπεντανοϊκό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (14)

Στο ζεύγος αυτό οι τάξεις μεγέθους των δύο ΙΥ είναι ίδιες, με το ΙΥ **10** που έχει παρασκευαστεί με εξανοϊκό οξύ να παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή. Η μεταβολή των ιξωδών των δύο ΙΥ είναι παρόμοια και η διαφορά τους τείνει να μηδενιστεί σε υψηλές θερμοκρασίες.



**Διάγραμμα 5.7:** διάγραμμα μεταβολής ιξώδους με την θερμοκρασία για ΙΥ Εξανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**11**) και Κυκλοπεντανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**15**)

Το διάγραμμα παρουσιάζει ομοιότητες με αυτό του Διαγράμματος 5.5. Το ΙΥ **15** παρασκευασμένο με κυκλοπεντανοϊκό οξύ παρουσιάζει υψηλότερες τιμές ιξώδους στις χαμηλές θερμοκρασίες.





**Διάγραμμα 5.8:** Διάγραμμα μεταβολής ιξώδους με την θερμοκρασία για ΙΥ Εξανοϊκό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (**12**) και Κυκλοπεντανοϊκό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (**16**)

Το Διάγραμμα 5.8 παρουσιάζει ομοιότητες με αυτό του Διαγράμματος 5.5. Το ΙΥ **16** παρασκευασμένο με κυκλοπεντανοϊκό οξύ παρουσιάζει για συγκεκριμένη θερμοκρασία υψηλότερες τιμές ιξώδους στις χαμηλές θερμοκρασίες.

Παρατηρώντας τα παραπάνω ζεύγη ΙΥ, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Στα ζεύγη **9-13** που έχουν ως κατιόν την αιθανολαμίνη και τα **11-15** με κατιόν τη διμέθυλ-αμινοαιθανόλη, ενώ ως ανιόν έχουν το εξανοϊκό και το κυκλοπεντανοϊκό αντίστοιχα, παρατηρείται ότι τα ΙΥ με ανιόν το κυκλοπεντανοϊκό οξύ παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αυτό το γεγονός μας δείχνει πως η δομή και η ασυμμετρία του ανιόντος λαμβάνει παίζει σπουδαίο ρόλο στη μεταβολή του ιξώδους.
- Εάν εξετάσουμε τα ίδια ζεύγη από την πλευρά το κατιόντος, παρατηρούμε πως και το κατιόν επηρεάζει το ιξώδες του ΙΥ, τόσο στην περίπτωση του ζεύγους **9-11** (με οξύ το εξανοϊκό) όσο και του **13-15** (με οξύ το κυκλοπεντανοϊκό, τα ΙΥ με βάση την διμέθυλ-αμινοαιθανόλη (13 & 15) παρουσιάζουν υψηλότερα ιξώδη από αυτά με την αιθανολαμίνη (9 & 11).
- Στα υπόλοιπα υπό εξέταση ζεύγη, παρατηρείται ότι πρώτον, τα ΙΥ με εξανοϊκό ανιόν έχουν μεγαλύτερο ιξώδες και δεύτερον, ότι οι διαφορές των τιμών σε αυτά τα ζεύγη δεν είναι μεγάλες.

Συμπερασματικά, προκύπτει, ότι το ιξώδες ενός πρωτικού ΙΥ, δεν εξαρτάται αποκλειστικά από το ανιόν ή το κατιόν που το αποτελούν. Τόσο το ανιόν όσο και το κατιόν παίζουν ρόλο στο ιξώδες του ΙΥ.

Όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία, η υγρασία στα ΙΥ έχει μεγάλη επιρροή στο ιξώδες της χημικής ένωσης καθιστώντας πολλές φορές τα δεδομένα των διαγραμμάτων ιξωδών μη συγκρίσιμα.[83]

Στα ζεύγη ΙΥ Εξανοϊκό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**10**)-Κυκλοπεντανοϊκό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**14**) και Εξανοϊκό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (**12**)-Κυκλοπεντανοϊκό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (**16**) όπου οι τιμές αλλά και η γενική μορφή των καμπυλών των διαγραμμάτων είναι ίδια θα μπορούσε να υπάρξει υποψία για μετατόπιση της καμπύλης ενός από τα δυο ΙΥ και επομένως να τα καθιστούσε μη συγκρίσιμα.

Κατά την πειραματική διαδικασία, για την αποφυγή της υγρασίας, πριν από κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε παραμονή των ΙΥ σε αντλία υψηλού κενού και ήπια θέρμανση στους 40°C για όχι λιγότερο από τρεις ώρες. Ο προσδιορισμός της

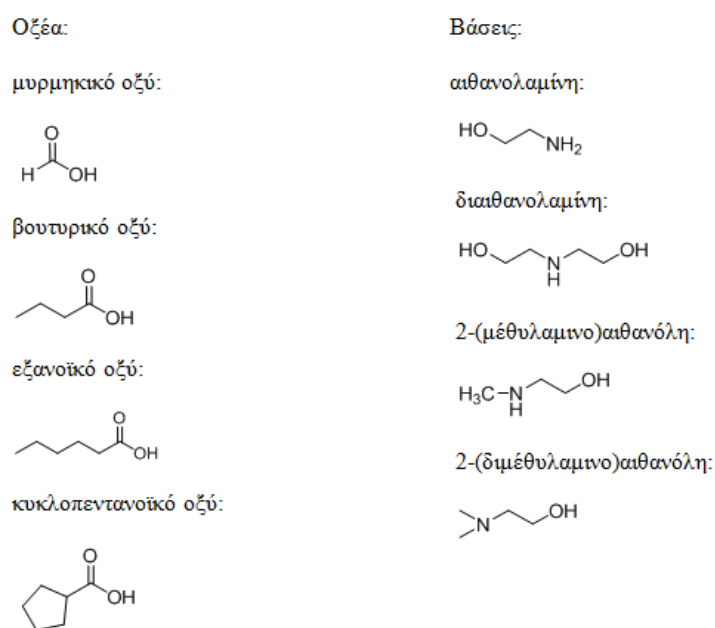
υγρασίας στην παρούσα εργασία, έγινε μέσω της φασματοσκοπίας NMR, όπου δεν παρατηρείται κορυφή που να αντιστοιχεί στο νερό..

Στο Παράρτημα, παρατίθενται οι τα διαγράμματα και οι τιμές ιξώδους των ΙΥ **1-16**.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 6.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Όπως περιγράφηκε αναλυτικά στα Κεφάλαια 3 και 4, συντέθηκαν 16 ΙΥ εκ των οποίων τα τέσσερα για πρώτη φορά ενώ τα δώδεκα αποτελούν επαναληπτικές συνθέσεις από προηγούμενη μελέτη. [81] Η αντίδραση που έλαβε χώρα είναι αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίου από καρβοξυλικά οξέα σε αμίνες. Για την σύνθεση των νέων ΙΥ χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις υποκατεστημένες αιθανολαμίνες και βουτυρικό οξύ. Στην παρακάτω εικόνα, απεικονίζονται τα οξέα και οι βάσεις που χρησιμοποιήθηκαν για το σύνολο των ΙΥ.



**Εικόνα 6.1:** Αμίνες και καρβοξυλικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ΙΥ.

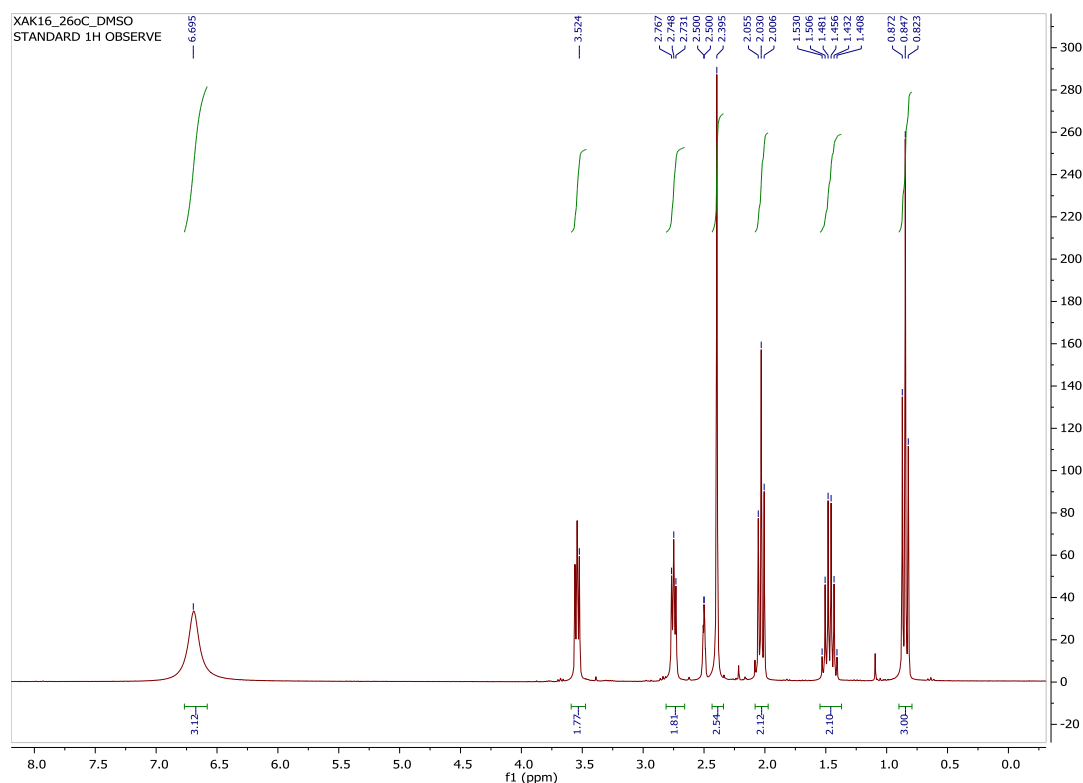
Τα ΙΥ που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι υδροφιλικά, αναμιγνύονται δηλαδή πλήρως με το νερό. Όσον αφορά στην αναμιξιμότητα με τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες, αυτή μεταβάλλεται ανάλογα με το κατιόν και το ανιόν του ΙΥ. Παρατηρείται ότι το ανιόν του εξανοϊκού και βουτυρικού οξέος και το κατιόν της 2-(διμεθυλάμινο)-αιθανόλης διευκολύνουν την αναμιξιμότητα με τους οργανικούς διαλύτες.

Η σύνθεση των ΙΥ, αποτέλεσε το πρώτο στάδιο μελέτης στην παρούσα εργασία. Στην συνέχεια, έγινε πλήρης χαρακτηρισμός της δομής τους και εξασφάλιση της καθαρότητάς τους με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα (NMR  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$ )

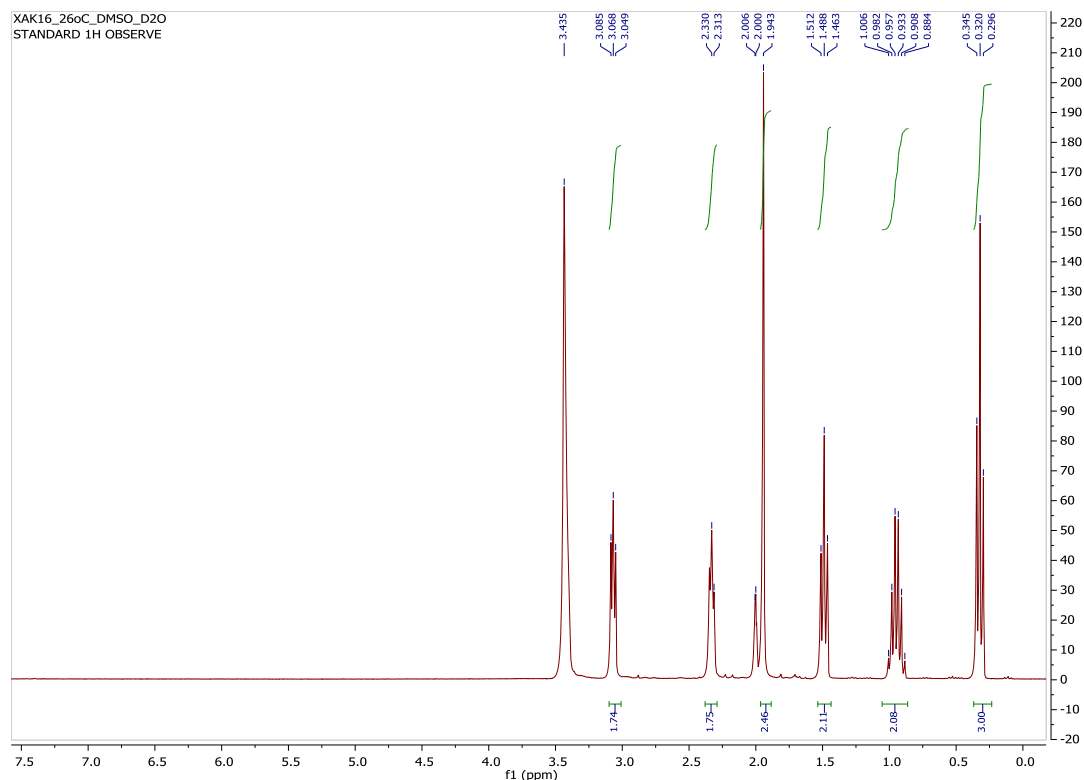
Κατά την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό της δομής των ΙΥ με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR, όργανο Varian Gemini 300MHz) πρωτονίου και άνθρακα, εξετάσθηκε η επίδραση δύο διαφορετικών

παραμέτρων στην διαμόρφωση του ΙΥ. Πιο συγκεκριμένα, για την παρατήρηση της επίδρασης του διαλυτικού μέσου λήφθηκαν φάσματα τόσο στο μη πολικό διαλύτη  $\text{CDCl}_3$  όσο και στον πολικό διαλύτη  $\text{DMSO-d}_6$ , όπου παρατηρήθηκε ότι η διαφορά πολικότητας έχει ως αποτέλεσμα διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις των σημάτων αφού οι αλληλεπιδράσεις διαλύτη-ΙΥ είναι διαφορετικές. Σε όλα τα ΙΥ, η μεγαλύτερη διαφορά εμφανίζεται, στην χημική μετατόπιση των ευκίνητων πρωτονίων που είναι συνδεδεμένα με τα πιο ηλεκτραρνητικά άτομα, της ομάδας του οξέος και της αμίνης. Το γεγονός ότι τα εν λόγω ηλεκτρόνια είναι τα ευκίνητα επιβεβαιώθηκε πειραματικά με την προσθήκη δευτεριωμένου νερού στο δείγματα NMR. Το δευτέριο αντικαθιστά τα ευκίνητα πρωτόνια, με αποτέλεσμα αυτά να μην φαίνονται πλέον στο φάσμα NMR.

Στην Εικόνα 5.2 παρουσιάζονται τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR του ΙΥ 6 σε διαλύτη  $\text{DMSO-d}_6$  χωρίς και με δευτεριωμένο νερό. Τα ευκίνητα πρωτόνια ( $\text{NH}_2+$  &  $\text{OH}$ ) που στο αρχικό φάσμα εμφανίζονται στα 6.8 ppm, δεν εμφανίζονται πλέον το φάσμα έπειτα από την προσθήκη  $\text{D}_2\text{O}$ . Αυτό συμβαίνει διότι τα πρωτόνια αυτά αντικαθίστανται με το δευτέριο και έτσι στο νέο φάσμα, παρατηρείται η παρουσία μιας νέας κορυφής κοντά στα 4 ppm.



**Εικόνα 6.2 :** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του ΙΥ Βουτυρικό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (6) σε διαλύτη  $\text{DMSO-d}_6$  χωρίς  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Εικόνα 6.3 :** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του ΙΥ Βουτυρικό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**6**) σε διαλύτη DMSO-d6 με  $\text{D}_2\text{O}$ .

Αντίστοιχα, για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στα ΙΥ της ομάδας του βουτυρικού οξέως (ΙΥ 5-9), λήφθηκαν φάσματα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες ( $26^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  για διαλύτη DMSO). Φαίνεται πως η διαφορετική πολικότητα των διαλυτών έχει ως αποτέλεσμα διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις των σημάτων αφού οι αλληλεπιδράσεις διαλύτη-ΙΥ είναι διαφορετικές. Ως γενική τάση, παρατηρείται η μετατόπιση των πρωτονίων στο φάσμα του πολικού διαλύτη DMSO-d6 προς υψηλότερα πεδία με διαφορά  $<0.2$ . Εκτός από αυτά των ομάδων  $\text{NH}_2^+$  και  $\text{OH}$  τα οποία μετατίθενται προς χαμηλότερα με διαφορά 2ppm. Οι μεταβολές στα φάσματα αποδίδονται στη διαφοροποίηση των διαμορφώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας (αύξηση βαθμών ελευθερίας), καθώς επίσης και την μεγαλύτερη ευκολία κίνησης των πρωτονίων με την αύξηση της θερμοκρασίας.

## 6.2 ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Όλα τα ΙΥ είναι βιοαποικοδομήσιμα, δεδομένου ότι τα ποσοστά βιοχημικής αποδόμησης του οργανικού άνθρακα κυμαίνονται από 41 έως 72% για τις πέντε πρώτες μέρες.

Λιγότερο επιδεκτικά σε άμεση βιοαποικοδόμηση παρουσιάζονται τα ΙΥ **9** – **12** που έχουν ως ανιόν το εξανοϊκό οξύ, εμφανίζοντας για τις πρώτες πέντε ημέρες τα χαμηλότερα ποσοστά βιοαποικοδόμησης που κυμαίνονται από 41 – 51%. Η

παρατήρηση αυτή συμφωνεί με τα δεδομένα τις βιβλιογραφίας όπου αναφέρεται πως αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του ανιόντος προκαλεί μείωση της ικανότητας βιοαποικοδόμησης των ΙΥ.

Την υψηλότερη βιοαποικοδόμηση την παρουσίασε το ΙΥ Βουτυρικό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (**6**) με ποσοστό 72%. Ενώ τα υπόλοιπα ΙΥ της ίδιας ομάδας κυμαίνονται στα ποσοστά των 51-57%. Άρα θα ήταν ασφαλές να θεωρηθεί ότι το ανιόν του βουτυρικού οξέως και το κατιόν της 2-μεθυλαμινο-αιθανόλης έχουν θετική επιρροή στην βιοαποικοδομησιμότητα.

Σε κάθε ομάδα ξεχωριστά, εκτός αυτή των βουτυρικών ανιόντων, τα μικρότερα ποσοστά βιοαποικοδόμησης εμφανίζονται στα ΙΥ που έχουν ως κατιόν αυτό της διαιθανολαμίνης, δηλαδή στα ΙΥ **4**, **12** και **16**. Αυτό δεν δείχνει απαραίτητα ότι τα ΙΥ αυτά είναι πιο δύσκολο να βιοαποικοδομηθούν, αλλά μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν ένα παραπάνω άτομο οξυγόνου στο μόριο τους το οποίο ενδέχεται να συμμετέχει στη διεργασία βιοαποικοδόμησης.

Παρατηρείται επίσης ότι στα ΙΥ με κατιόντα της αιθανολαμίνης και της διαιθανολαμίνης, δεν βιοαποικοδομούνται στον ίδιο βαθμό καθώς τα ποσοστά των ΙΥ της αιθανολαμίνης είναι υψηλότερα. Στην περίπτωση τις ομάδας των ΙΥ με το βουτυρικό οξύ, παρατηρείται ότι αυτή η σχέση αντιστρέφεται.

Επίσης, ως γενική τάση όσον αφορά στο ανιόν, μπορεί να αναφερθεί πως πιο επιδεκτικά στην βιοαποικοδόμηση είναι τα ΙΥ των με μικρότερη ανθρακική αλυσίδα στο ανιόν καθώς και αυτά που υιοθετούν κυκλική διαμόρφωση (με οξύ το κυκλοπεντανοϊκό) έναντι της μακράς αλειφατικής αλυσίδας (με οξύ το εξανοϊκό).

Από τα αποτελέσματα τις βιοαποικοδομησιμότητας, μπορούμε να βγάλουμε κάποια γενικά συμπεράσματα και να δούμε πως τόσο το ανιόν όσο και το κατιόν λαμβάνουν χώρα στη βιοαποικοδόμηση, όμως δε μπορούμε να πούμε με ασφάλεια, από πού ξεκινά η αποικοδόμηση και ποιο ιόν διαδραματίζει τον πιο καθοριστικό ρόλο στην όλη διαδικασία.

### **6.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ (DSC)**

Τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση Διαφορικής Θερμιδομετρικής Φασματομετρίας (DSC), δείχνουν ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  για τα ένδεκα ΙΥ, κυμαίνεται από -103,5 έως -75,33. Ο προσδιορισμός της  $T_g$  έχει κυρίως σχεδιαστικό ενδιαφέρον αν και στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι πολύ χαμηλές οι θερμοκρασίες για να ληφθούν υπόψη.

Στις ομάδες των ΙΥ με ανιόντα του βουτυρικού και του εξανοϊκού οξέος, παρατηρείται έντονη διαφορά ενθαλπίας στις ενώσεις με κατιόντα την αιθανολαμίνη και την 2-διμεθυλαμινο-αιθανόλη.

Η διαφορά ενθαλπίας μπορεί να σημαίνει βρασμό είτε διάσπαση μορίου. Για τον προσδιορισμό χρειάζεται περαιτέρω έρευνα επειδή αυτό προκαλεί προβληματισμό για τις πιθανές εφαρμογές των συγκεκριμένων ΙΥ. Στα ΙΥ, Βουτυρικό 2-Υδροξυαιθαλαμμώνιο (5) και Εξανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (9) εμφανίζεται στους 35,8°C και 45,28°C και έχει τιμές 111,8 J/g και 150,7 J/g και αντίστοιχα και στα ΙΥ Βουτυρικό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (7) και Εξανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (11) στους 112,49 °C και 122 °C με τιμές 541,3 J/g και 444,7 J/g. Στα ΙΥ που προέκυψαν από το κυκλοπεντανοϊκό οξύ, δεν παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο άρα μπορούμε να συμπεράνουμε πως μια τέτοια δομή στο χώρο, σταθεροποιεί θερμικά το μόριο.

## 6.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΞΩΔΟΥΣ

Από τα δεδομένα των μετρήσεων ιξώδους, παρατηρείται ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η μείωση του ιξώδους είναι πιο αργή σε σχέση με τις υψηλότερες θερμοκρασίες. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ΙΥ που παρασκευάστηκαν με αιθανολαμίνη και διαιθανολαμίνη, τα οποία και παρουσιάζουν υψηλές τιμές ιξωδών, 2100-300cp, σε σχέση με τα υπόλοιπα ΙΥ τα οποία έχουν τιμές από 55cp έως 400cp.

Παρατηρείται επίσης ότι στα ΙΥ με ανιόν την 2-διμεθυλαμινο-αιθανόλη παρουσιάζουν το χαμηλότερο ιξώδες σε κάθε ομάδα χωριστά. Οι τιμές υψηλότερων τιμών ιξώδους διαφέρουν σε κάθε ομάδα γεγονός που αποδεικνύει ότι το ιξώδες των ενώσεων των ΙΥ εξαρτάται κυρίως από τον συνδυασμό των ιόντων που το απαρτίζουν.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. V. G. Rao, S. Ghosh, C. Ghatak, S. Mandal, U. Brahmachari, N. Sarkar, "Designing a New Strategy for the Formation of IL-in-Oil Microemulsions." *J. Phys. Chem.* 2012, *116*, 2850–2855.
- [2]. K.R. Gmehling, J. "Activity coefficients at infinite dilution of various solutes in the ionic liquids [MMIM]<sup>+</sup>[CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [MMIM]<sup>+</sup>-[CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [MMIM]<sup>+</sup>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> and [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH]<sup>+</sup>[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>." *Fluid Phase Equilib.* 2004, *226*, 37–44.
- [3]. K. Gong, H.L. Wang, D. Fang, Z.L. Liu, *Catal. Commun.* 2008, *9*, 650.
- [4]. G. Imperato, B. König, and C. Chiappe. "Ionic Green Solvents from Renewable Resources." *Eur. J. Org. Chem.* 2007, 1049–1058.
- [5]. J. Dupont, "From Molten Salts to Ionic Liquids." *Accounts of Chemical Research.* 2011, *Vol. 44*, No. 11, 1223–1231.
- [6]. Sundermeyer, W. "Fused Salts And Their Use As Reaction Media." *Angew. Chem., Int. Ed.* 1965, *4*, 222–238.
- [7]. Dupont, J. "On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids." *J. Braz. Chem. Soc.* 2004, *15*, 341–350.
- [8]. P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* 1914, *1*, 1800.
- [9]. F. H. Hurley and T. P. Weir, *J. Electrochem. Soc.* 1951, *98*, 207.
- [10]. H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, *97*, 3264.
- [11]. J. Robinson and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, *101*, 323.
- [12]. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* 1982, *21*, 1263.
- [13]. D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon and J. E. Turp, *Nature.* 1986, *323*, 614.
- [14]. C. L. Hussey, *Adv. Molten Salt Chem.* 1983, *5*, 185.
- [15]. J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 965.
- [16]. By Ana P.M. Tavares, Oscar Rodriguez and Eugenia A. Macedo



DOI: 10.5772/51897

- [17]. Winkel A., Reddy P. V. G., & Wilhelm R. "Recent Advances in the Synthesis and Application of Chiral Ionic Liquids. Synthesis." 2008, 7, 999-1016.
- [18]. Baudequinm C., Baudoux J., Levillian J., Cahard D., Gaumont A. & Plaquevent, J. "Ionic Liquids and chirality: opportunities and challenges." *Tetrahedron: Asymmetry*. 2003, 14, 3081-1093.
- [19]. T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, and C. J. Drummond "Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties." *J. Phys. Chem. B*, 2006, Vol. 110, No. 45.
- [20]. Lin, I. J. B., & Vasam, C. S. "Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety". *J. Organomet. Chem.* 2005, 690, 3498-3512.
- [21]. Andrew P. Abbott,\* David Boothby, Glen Capper, David L. Davies, and Raymond K. Rasheed, "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids", *J. AM. CHEM. SOC.*, 2004,126, 9142-9147.
- [22]. Ricks-Laskoski HL, Snow AW. *J Am Chem Soc.*, 2006, 28:12402e3.
- [23]. J. D. Holbrey and R. D. Rogers, in *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. P. Wasserscheid and T. Welton, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [24]. P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 3772.
- [25]. K. N. Marsh, J. A. Boxall and R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 219, 93.
- [26]. Frank Endres and Sherif Zein El Abedin, "Air and water stable ionic liquids in physical chemistry." *Phys. Chem.*, 2006, 8, 2101–2116.
- [27]. P. C. Trulove and R. A. Mantz, in "Ionic Liquids in Synthesis." ed. P. Wasserscheid and T. Welton, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, pp. 103–126.
- [28]. H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem*, 2006, B 110, 19593.
- [29]. M. Smiglak, W.M. Reichert, J.D. Holbrey, J.S. Wilkes, L.Y. Sun, J.S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A.R. Katritzky, R.D. Rogers, *Chem. Commun*, 2006, 2554.
- [30]. J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2001, 3, 156–164.
- [31] W. Martino, F. Fernandez de la Mora, Y. Yoshida, G. Saito, J. Wilkes, *Green Chem*, 2006, 390
- [32]. D. Behar, C. Gonzalez, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 7607.
- [33]. Dongbin Zhao, Yongcheng Liao, Ziding Zhang, "Toxicity of Ionic Liquids" *Clean*, 2007, 35 (1), 42 – 48.

- [34]. L. Cammarata, S. Kazarian, P. Salter, and T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 5192.
- [35]. Κατσούρα Μαρία, “Βιομετασχηματισμοί φυσικών αντιοξειδωτικών σε ιοντικά υγρά” Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2010.
- [36]. Hangarge, R. V.; Jarikote, D. V.; Shingare, M. S. *Green Chem.*, 2002, 4, 266.
- [37]. Jaeger, D. A.; Tucker, C. E. *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 1785.
- [38]. Wasserscheid, P.; Sessing, M.; Korth, W. *Green Chem.*, 2002, 4, 134.
- [39]. Jiang, T.; Gao, H. X.; Han, B. X.; Zhao, G. Y.; Chang, Y. H.; Wu, W. Z.; Gao, L.; Yang, G. Y. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 2699.
- [40]. H. Dibowski, F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37, 476–478.
- [41]. P. A. Chaloner, M. A. Esteruelas, F. Joss, L. A. Oro, “Homogeneous Hydrogenation”, *Kluwer Academic Publisher, Dordrecht*, 1994.
- [42]. G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 8716–8719.
- [43]. Waffenschmidt, H., Wasserscheid, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 164, 2000, 61.
- [44]. D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett*, 1996, 1091–1092.
- [45]. Itoh, T., Akasaki, E., Kudo, K., Shirakami, S. *Chem. Lett.*, 2001, 262
- [46]. Wu, B., Reddy, R. G., and Rogers, R. D. In: “Proceedings of Solar Forum 2001: Solar Energy: The Power to Choose”, ed. R. Campbell-Howe, 2001, 7 pp, ASES, Washington, D.C.
- [47]. Van Valkenburg M. E., Vaughn R. L., Williams M., and Wilkes J. S. *Thermochim. Acta*, 2005, 425, 181–188.
- [48]. Jork C., Seiler M., Beste Y.-A., and Arlt W. J., *Chem. Eng. Data*, 2004, 49, 852–857.
- [49]. Ye, C., Liu, W., Chen, Y., and Yu, L. *Chem. Commun.*, 2001, 21, 2244–2245.
- [50]. Trulove, P. C. and Mantz, R. A. “*Ionic Liquids in Synthesis*”, eds. P. Wasserscheid and T. Welton, 103–126, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003.
- [51]. Fukushima, T. and Aida, T. *Polym. Prepr.*, 2004, 45, 306.
- [52]. Michael Freemantle, An Introduction to Ionic Liquids p.248
- [53]. Dr. Matthias Maase, Dr. Klemens Massonne, Dr. Uwe Vagt, BASF’s Processes Based on Ionic Liquids, Chemfiles Volume 5 Article 6, 2004.
- [54]. Anthony, J. L., Z. Gu, L. A. Blanchard, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, “Gas Solubility in Ionic Liquids,” *ACS Meeting, Apr.*, 2001c

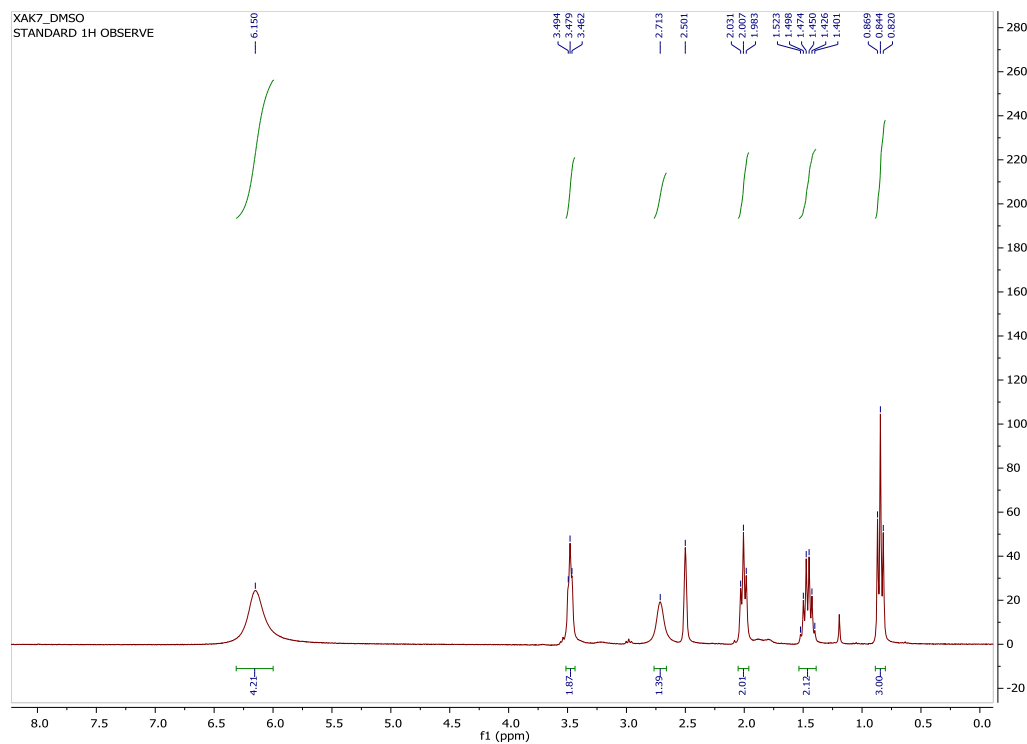
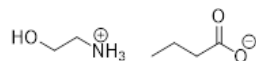
- [55]. Blanchard, L. A., and J. F. Brennecke, "Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 287.
- [56]. A. Berthod, L.F. He, D.W. Armstrong, *Chromatographia*, 200, 53 – 63.
- [57]. W.Z. Zhang, L.J. He, Y.L. Gu, X. Liu, S.X. Jiang, *Anal. Lett.* , 2003, 36, 827.
- [58]. Tamar L. Greaves and Calum J. Drummond, "Protic Ionic Liquids: Properties and Applications", *Chemical Reviews*, 2008, Vol. 108, No. 1.
- [59]. Earle M. J.; Esperancüa J. M. S. S.; Gilea M. A.; Canongia Lopes J. N.; Rebelo L. P. N.; Magee J. W.; Seddon K. R.; Widegren J. A. *Nature*, 2006, 439, 831.
- [60]. Yoshizawa M.; Xu W.; Angell C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 15411.
- [61]. Qu J.; Truhan J. J.; Dai S.; Luo H.; BlauP. J.; *Tribol. Lett.* , 2006, 22, 207.
- [62]. Jain S. R.; Rao M. V.; Pai Verneker V. R. *Propellants, Explos. Pyrotech.*, 1978,3, 83.
- [63]. C. Tsanas, A.Tzani, A. Papadopoulos, A. Detsi, E. Voutsas, «Ionic liquids as entrainers for the separation of the ethanol/water system», *Fluid Phase Equilibria*, Volume 379, 15 October 2014, Pages 148-156
- [64]. Kathryn M. Docherty Z JaNeille K. Dixon Z, Charles F. Kulpa Jr. "Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community." *Biodegradation*, 2007, 18:481–493
- [65]. ZhaoDB, LiaoYC, ZhangZD., *Clean Soil Air Water*, 2007, 35:42–48.
- [66]. Deborah Coleman, Nicholas Gathergood. Biodegradation studies of ionic liquids. *Chem. Soc. Rev*, 2010, 39, 600-606.
- [67]. OECD guideline for testing of chemicals; adopted by council July 1992—ready biodegradability.
- [68]. Handbook Biological Wastewater Treatment : Chapter 2 - Organic Material and Bacterial Metabolism
- [69]. Blaise, C., Féraud, J. F. (Ed.) 2005, Small-scale Freshwater Toxicity Investigations: Toxicity test methods, Springer Science & Business.
- [70]. B. Peric, E. Martí, J. Sierra, R. Cruañas and M. A. Garau. "Green chemistry: Ecotoxicity and biodegradability of ionic liquids." *Recent Advances in Pharmaceutical Sciences II*, 2012: 89-113
- [71]. R. S. Boethling, E. Sommer and D. Difiore, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2207–2227.
- [72]. J. R. Harjani, R. D. Singer, M. T. Garcia and P. J. Scammells, *Green Chem.*, 2009, 11, 83–90.

- [73]. J. R. Harjani, R. D. Singer, M. T. Garcia and P. J. Scammells, *Green Chem.*, 2008, 4, 436–438.
- [74]. G. Quijano, A. Couvert, A. Amrane, “Ionic liquids: application and future trends in bioreactor technology.” *Bioresource Technol.* 2010, 101, 8923–8930.
- [75]. Rohitkumar G. Gore and Nicholas Gathergood. Safer and Greener Catalysts – Design of High Performance, Biodegradable and Low Toxicity Ionic Liquids. *Ionic Liquids - New Aspects for the Future* Chapter 2.
- [76]. S. Stolte, Untersuchungen zum Metabolismus von Ionischen Flüssigkeiten am Beispiel der Imidazol-Derivate, Diploma Thesis, University of Bremen, 2004
- [77]. Ιωάννης Σιμιτζής, Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2009
- [78]. T.Hatakeyama and F.X. Quinn, *Thermal Analysis*, Wiley, New York, 1995
- [79].U.W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman and Hall, London, 1995
- [80]. <http://www.brookfieldengineering.com/>. 2013. Why Measure Viscosity. [ONLINE] Available at:[http://www.brookfieldengineering.com/education/viscosity\\_whymeasure.asp](http://www.brookfieldengineering.com/education/viscosity_whymeasure.asp). [Accessed 03 July 15].
- [81]. Ελμάλογου Μαριάνθη, Σύθεση και Χαρακτηρισμός Δομής Νέων Βιοαποικοδομήσιμων Ιοντικών Υγρών, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Εργαστήριο Οργανικής Χημείας, Αθήνα 2013
- [82]. Pratap K. Chhotaray, Ramesh L. Gardas “Thermophysical properties of ammonium and hydroxylammonium protic ionic liquids” *J. Chem. Thermodynamics* 72 (2014) 117–124
- [83]. Mohammad Hadi Ghatee,\* Maryam Bahrami, Neda Khanjari, Habib Firouzabadi, and Yasaman Ahmadi «A Functionalized High-Surface-Energy Ammonium-Based Ionic Liquid: Experimental Measurement of Viscosity, Density, and Surface Tension of (2-Hydroxyethyl)ammonium Formate» *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57, 2095–2101

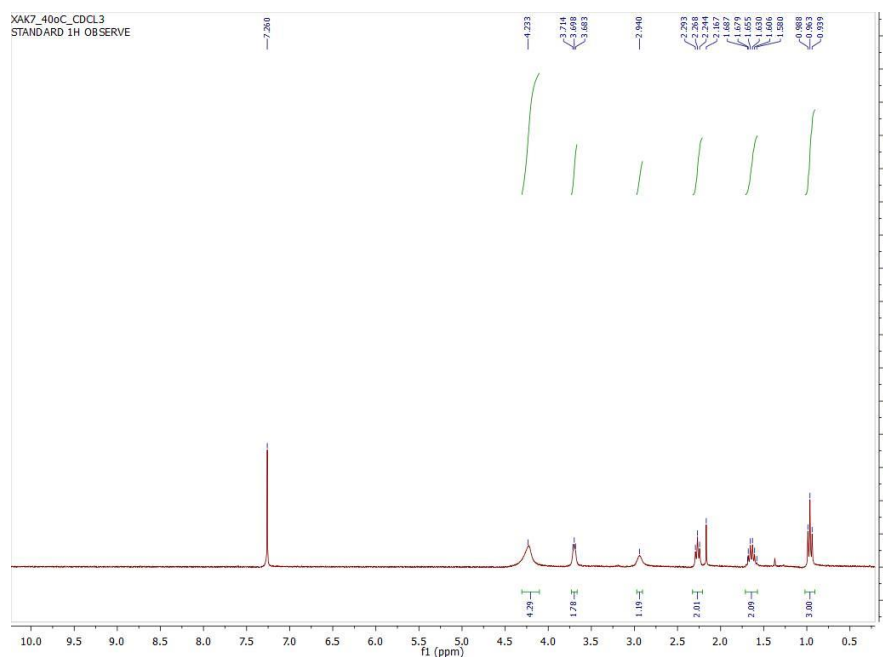
# ΠΑΡΑΤΗΜΑ

## Φάσματα NMR

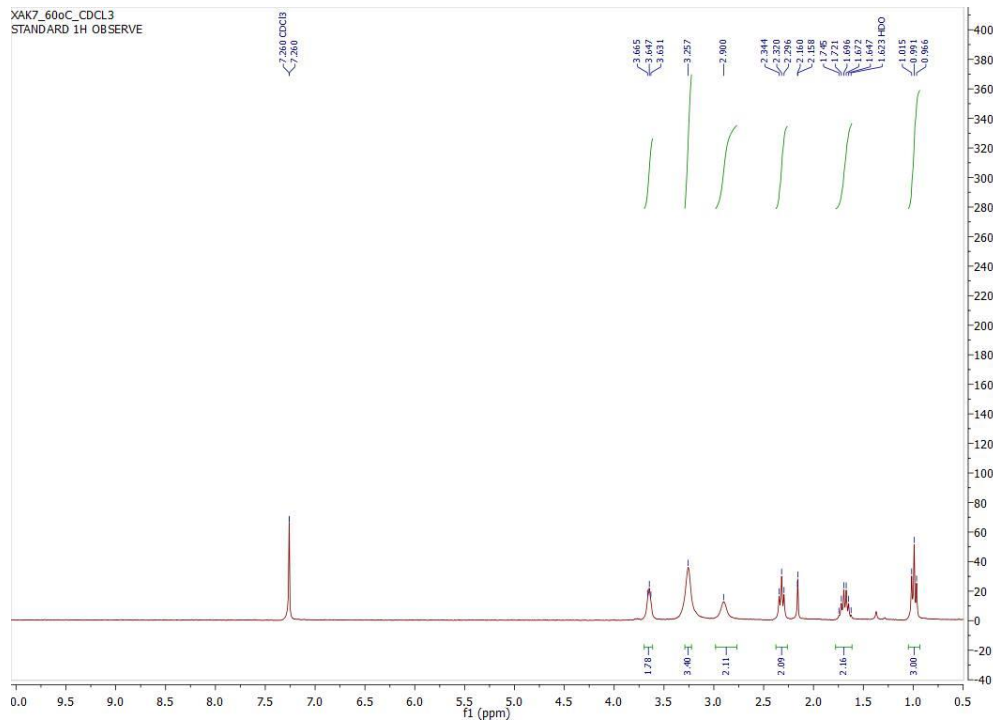
### Βουτυρικό 2-Υδροξυαιθαλαμμώνιο (5)



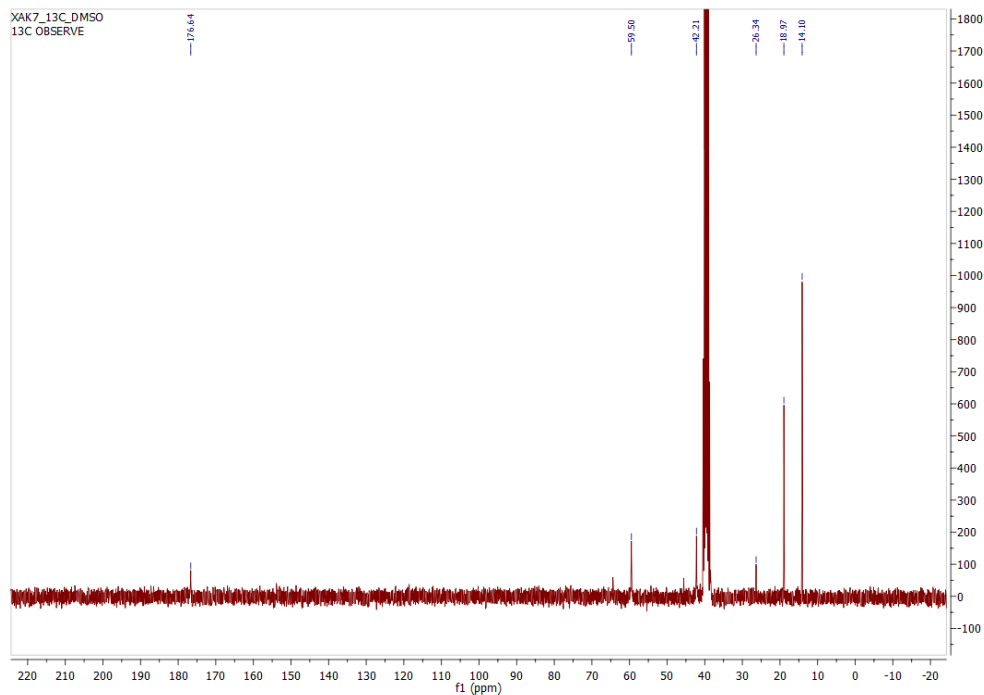
Εικόνα Φ.1: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (DMSO) Βουτυρικού 2-Υδροξυαιθαλαμμωνίου  $26^\circ\text{C}$



Εικόνα Φ.2: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Βουτυρικού 2-Υδροξυαιθαλαμμωνίου  $40^\circ\text{C}$

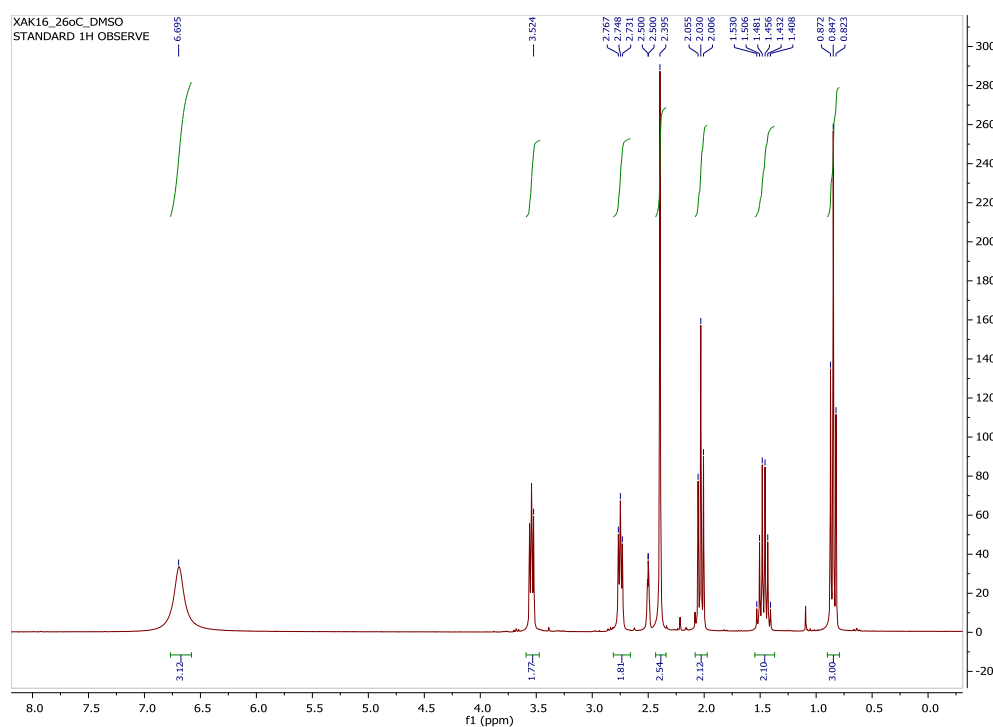
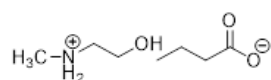


Εικόνα Φ.3: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>) Βουτυρικού 2-Υδροξαιθαλαμμωνίου 60°C

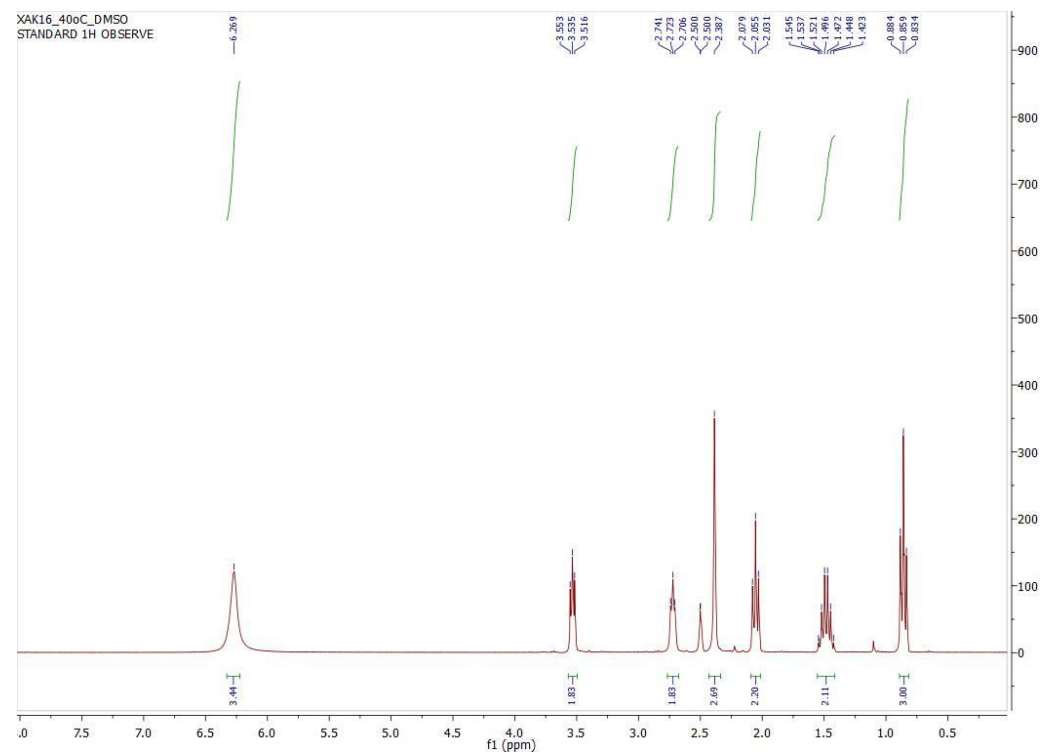


Εικόνα Φ.4: Φάσμα  $^{13}\text{C}$  (DMSO) NMR Βουτυρικού 2-Υδροξαιθαλαμμωνίου

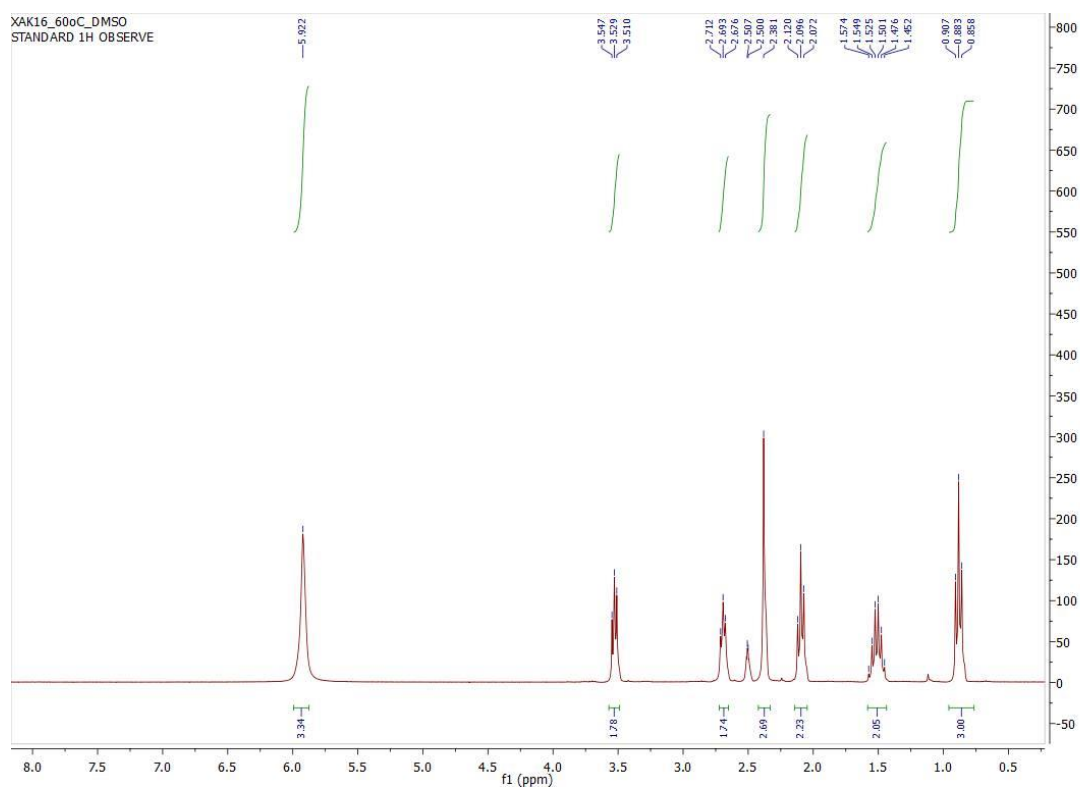
## Βουτυρικό N-μεθυλο-2-Υδροξαιθυλαμμώνιο (6)



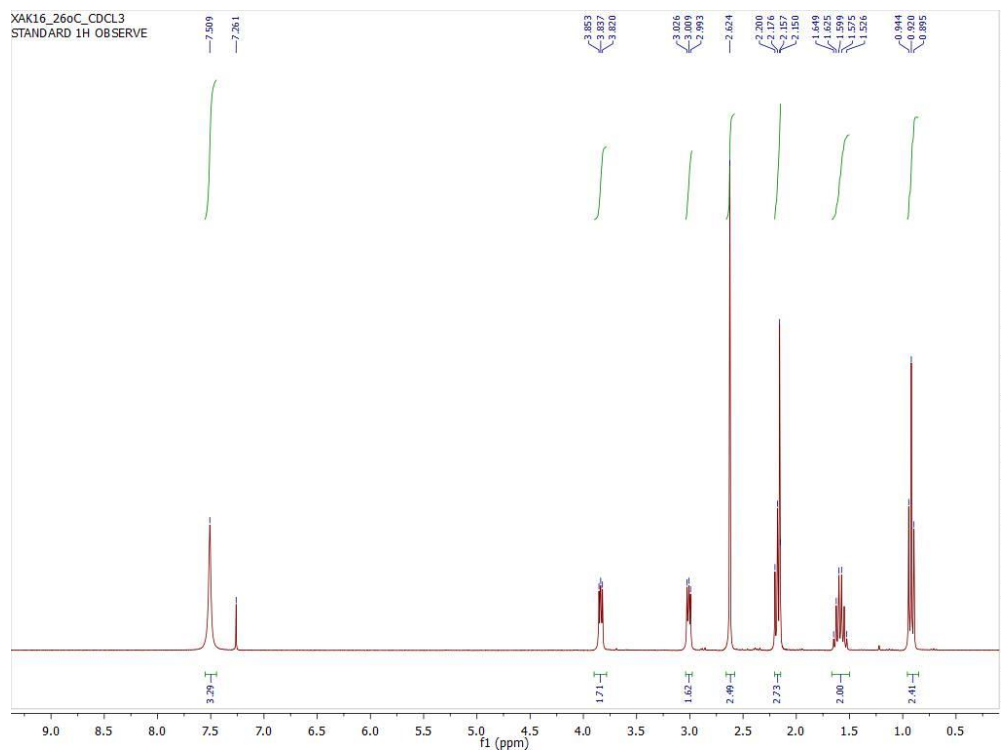
Εικόνα Φ.5: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (DMSO) Βουτυρικού N-μεθυλο-2-Υδροξαιθυλαμμώνιου στους  $26^\circ\text{C}$ .



Εικόνα Φ.6: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (DMSO) Βουτυρικού N-μεθυλο-2-Υδροξαιθυλαμμώνιου στους  $40^\circ\text{C}$ .

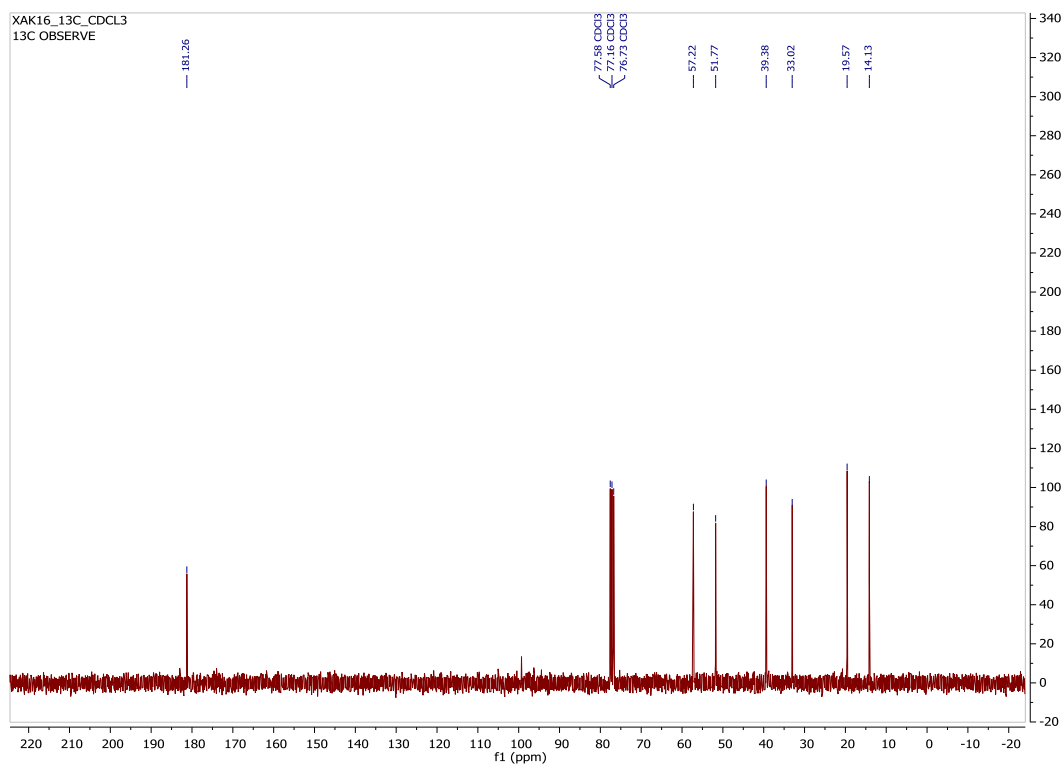


**Εικόνα Φ.7:** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (DMSO) Βουτυρικού Ν-μεθυλο-2-Υδροξαιθυλαμμωνίου στους  $60^\circ\text{C}$ .



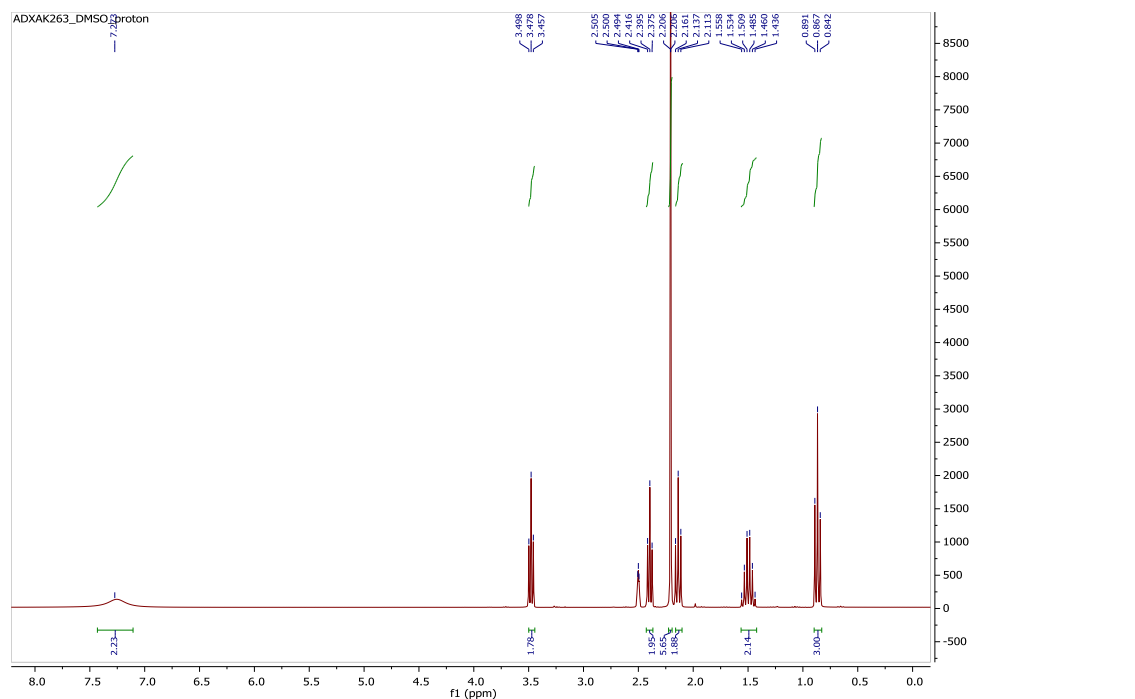
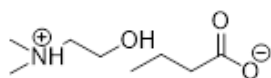
**Εικόνα Φ.8:** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Βουτυρικού Ν-μεθυλο-2-Υδροξαιθυλαμμωνίου στους  $26^\circ\text{C}$



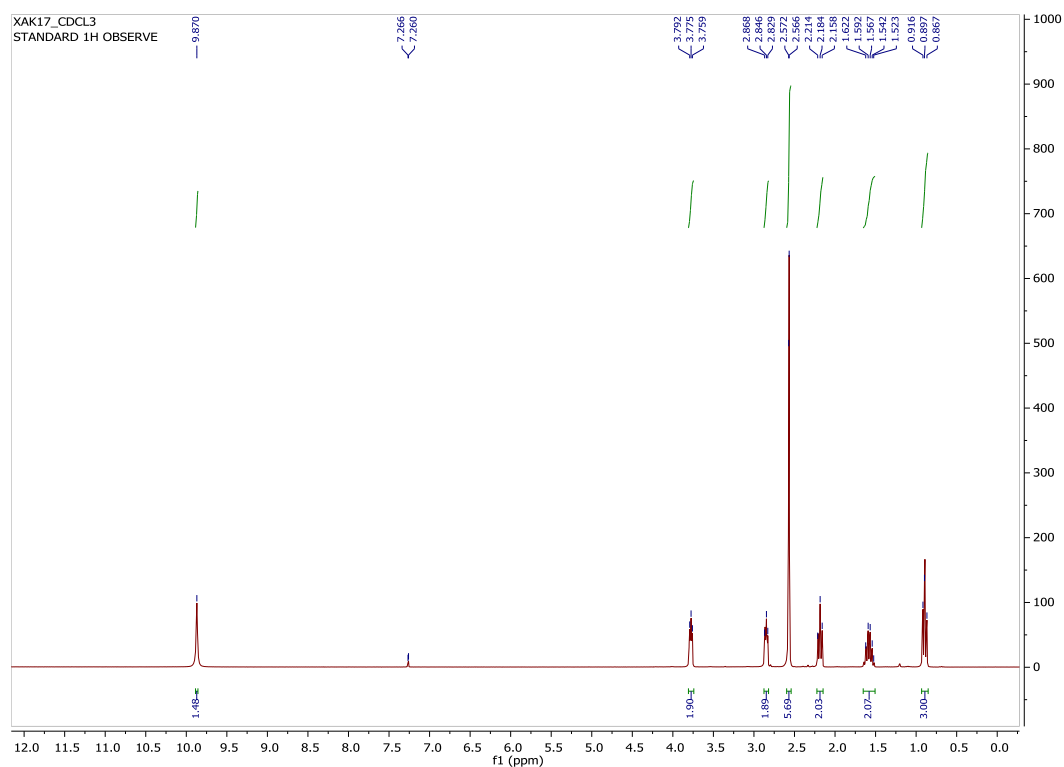


Εικόνα Φ.9: Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Βουτυρικού N- μεθυλο-2-Υδροξαιθυλαμμωνίου

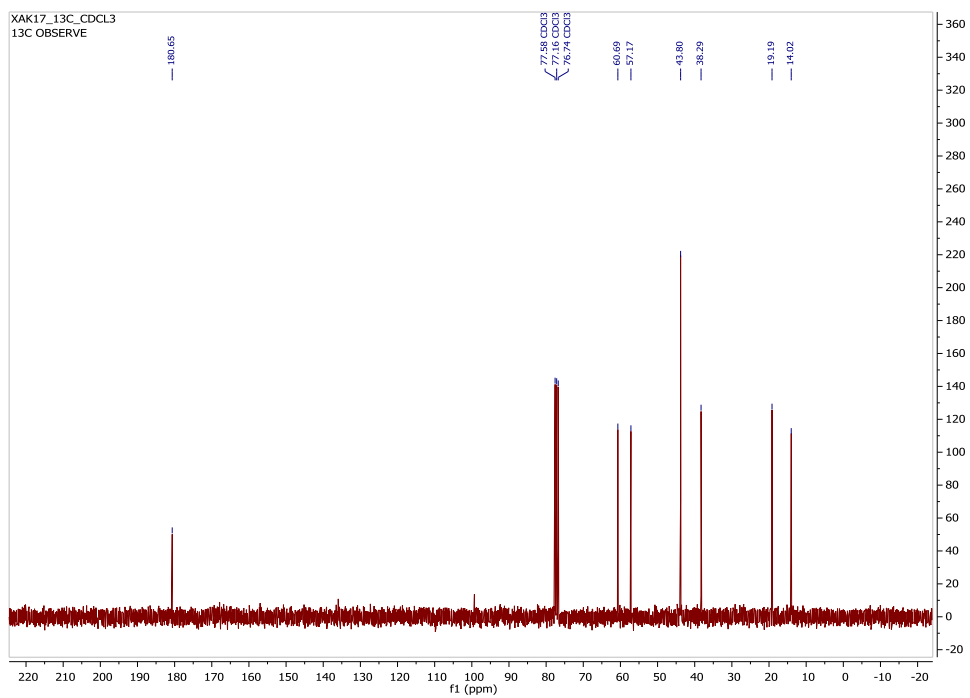
## Βουτυρικό διμεθυλο-2-Υδροξαιθυλαμμώνιο (7)



Εικόνα Φ.10: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (DMSO) Βουτυρικού διμεθυλο-2-Υδροξαιθυλαμμωνίου στους  $26^\circ\text{C}$

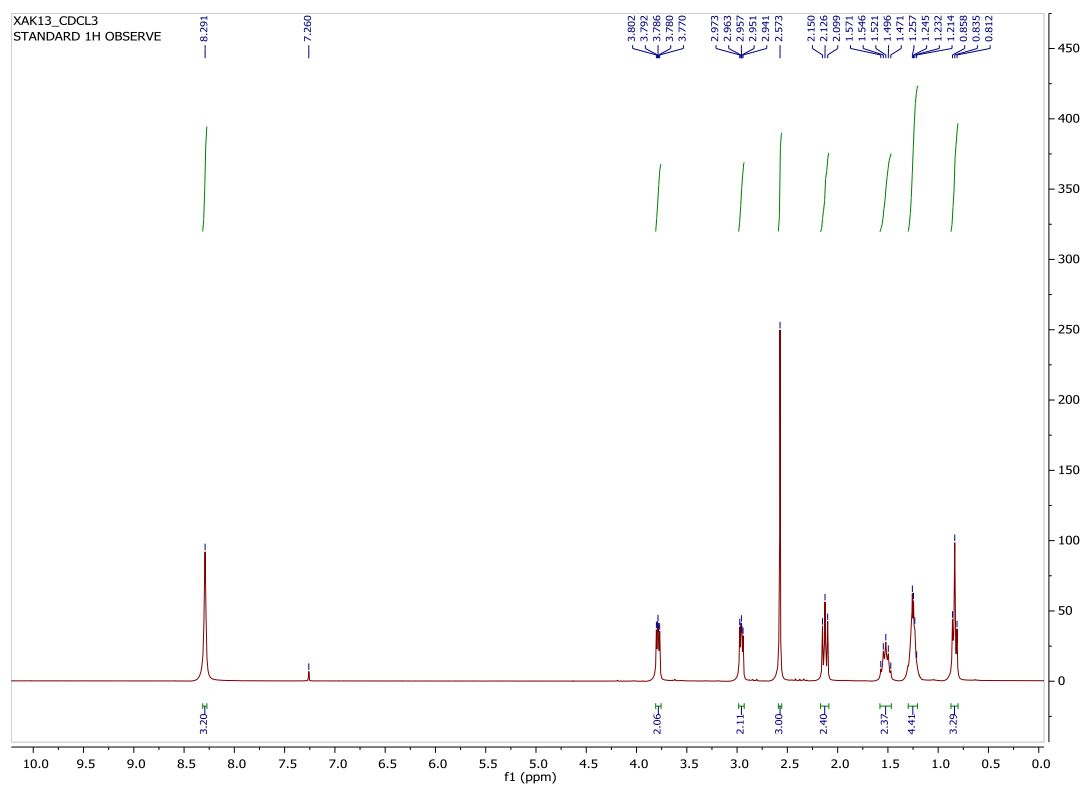
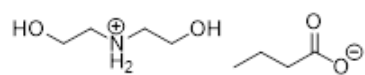


Εικόνα Φ.11: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Βουτυρικού διμεθυλο-2-Υδροξαιθυλαμμωνίου στους  $26^\circ\text{C}$

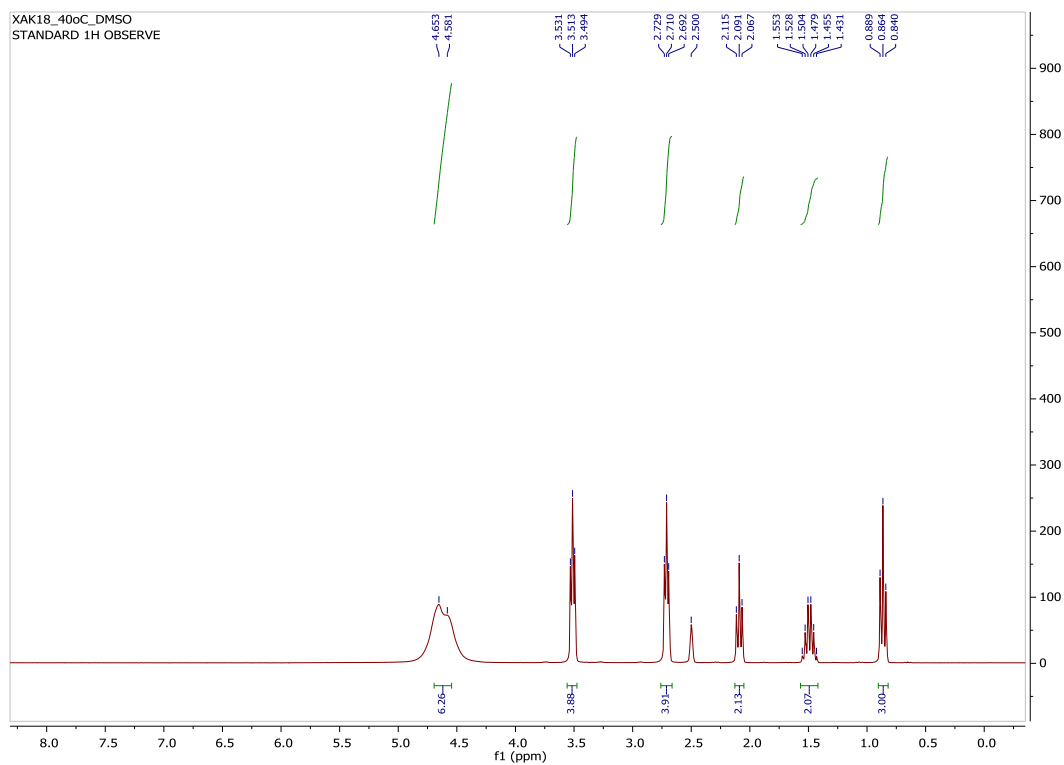


**Εικόνα Φ.12:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Βουτυρικού διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμωνίου στους  $26^\circ\text{C}$

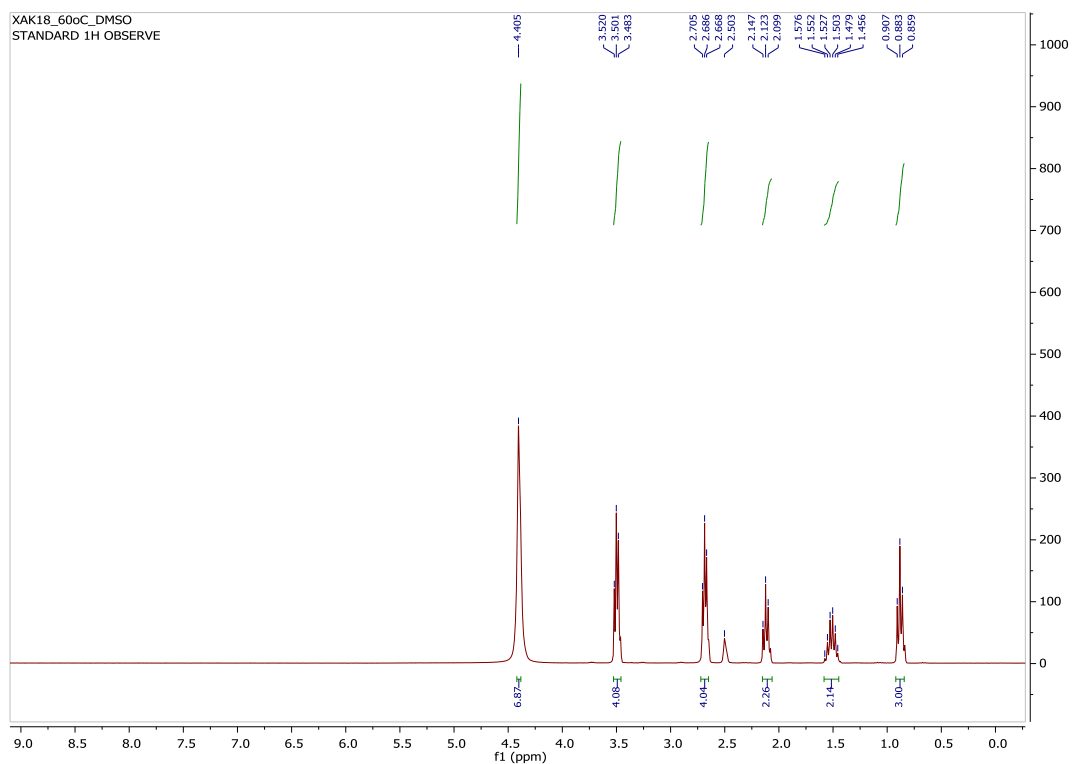
### Βουτυρικό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (8)



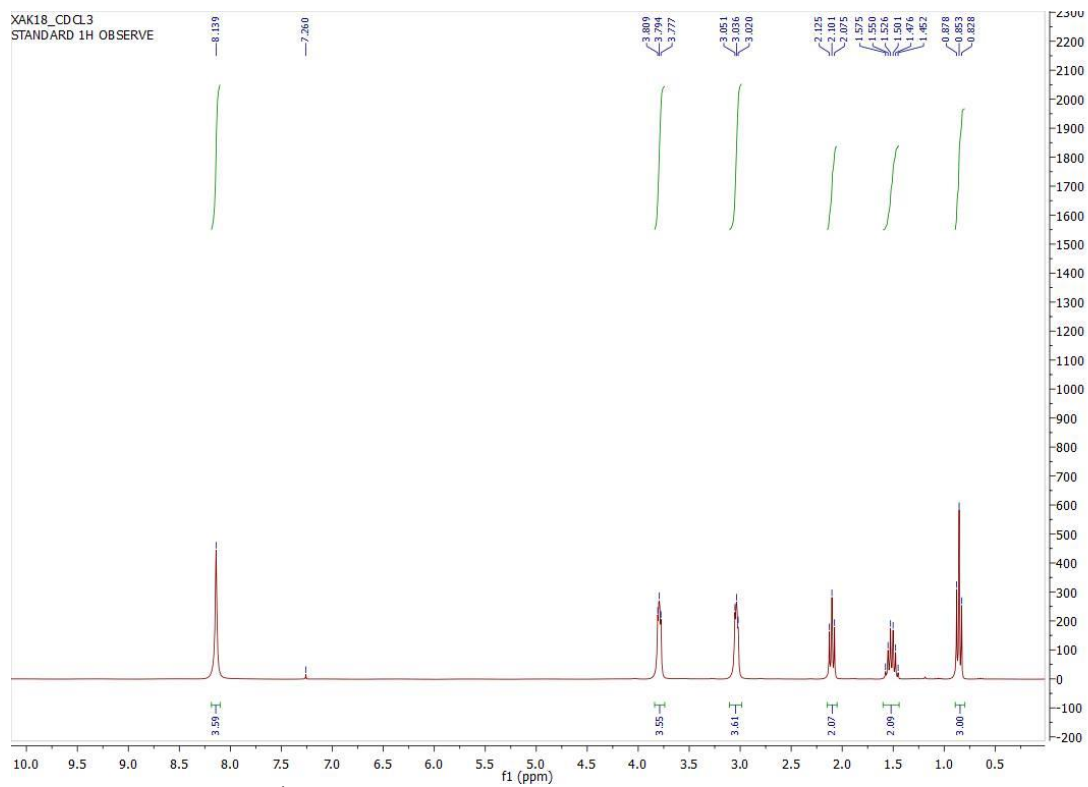
Εικόνα Φ.13: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (DMSO) Βουτυρικού διυδροξυ-αιθυλαμμωνίου στους  $26^\circ\text{C}$



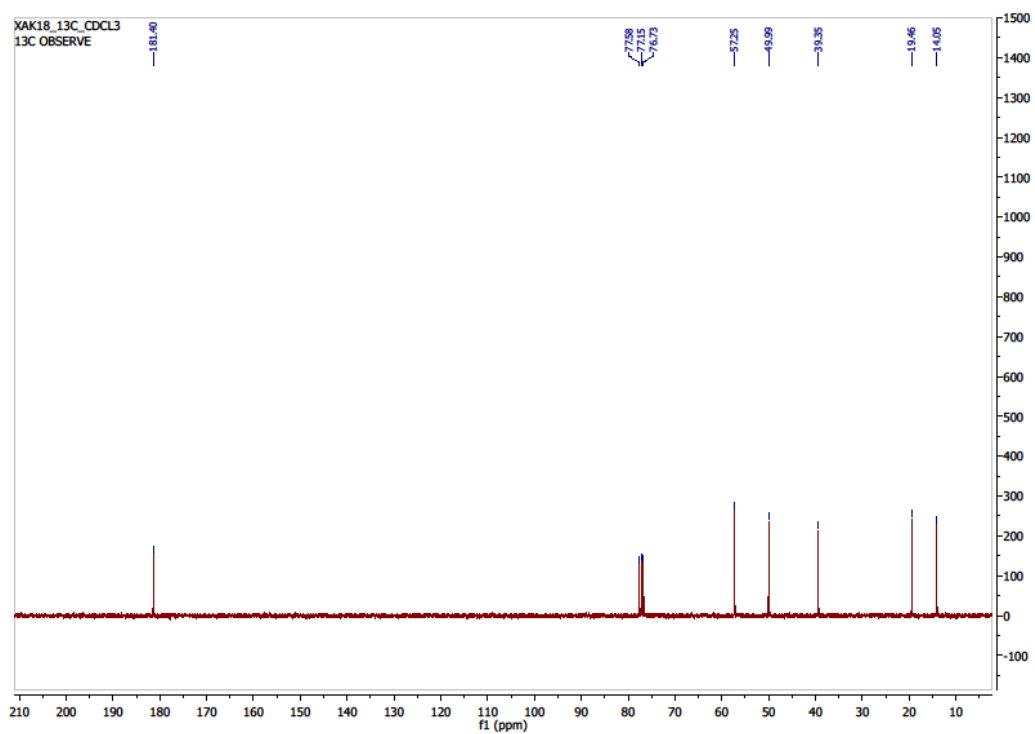
Εικόνα Φ.14: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR Βουτυρικού διυδροξυ-αιθυλαμμωνίου στους 40°C



Εικόνα Φ.15: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (DMSO) Βουτυρικού διυδροξυ-αιθυλαμμωνίου στους 60°C



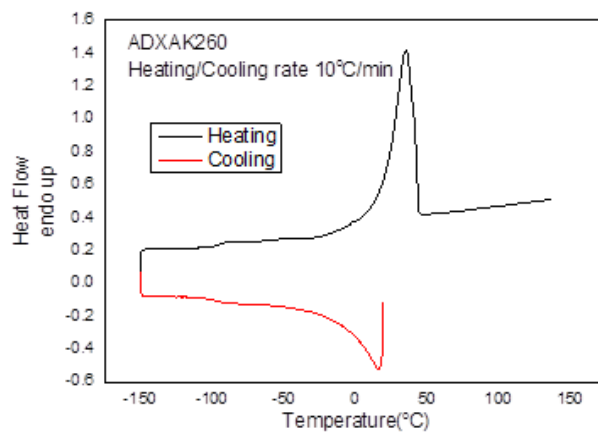
Εικόνα Φ.16: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>) Βουτυρικού διυδροξυ-αιθυλαμμωνίου στους 26°C



Εικόνα Φ.17: Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>) Βουτυρικού διυδροξυ-αιθυλαμμωνίου στους 26°C

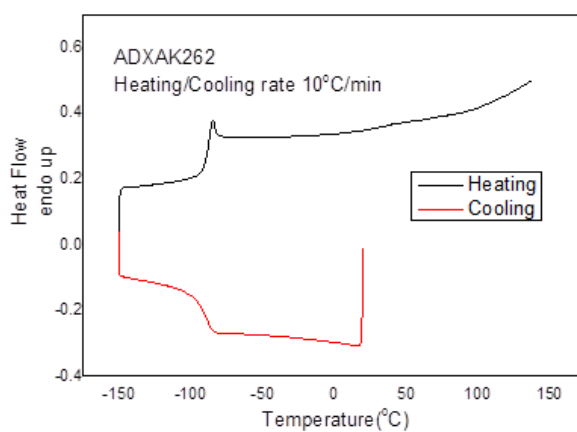
## Διαγράμματα DSC

### Βουτυρικό 2-Υδροξυαιθλαμμώνιο (5)



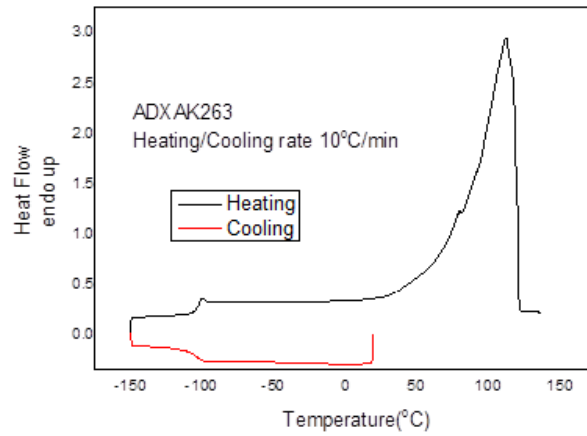
Διάγραμμα Θ.1: Φάσμα DSC ΙΥ Βουτυρικό 2-Υδροξυαιθλαμμώνιο (5)

### Βουτυρικό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθλαμμώνιο (6)



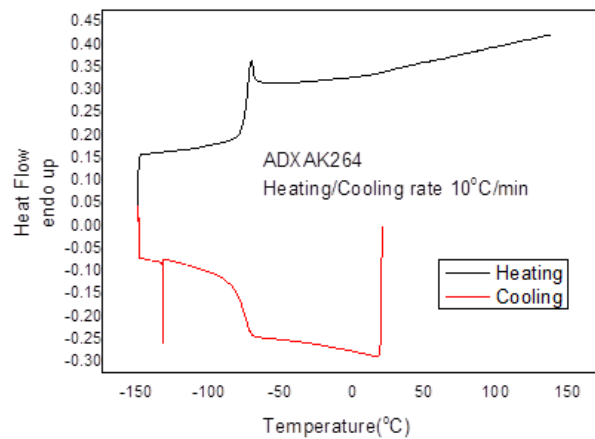
Διάγραμμα Θ.2: Φάσμα DSC ΙΥ Βουτυρικό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθλαμμώνιο (6)

**Βουτυρικό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (7)**



**Διάγραμμα Θ.3:** Φάσμα DSC IV Βουτυρικό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (7)

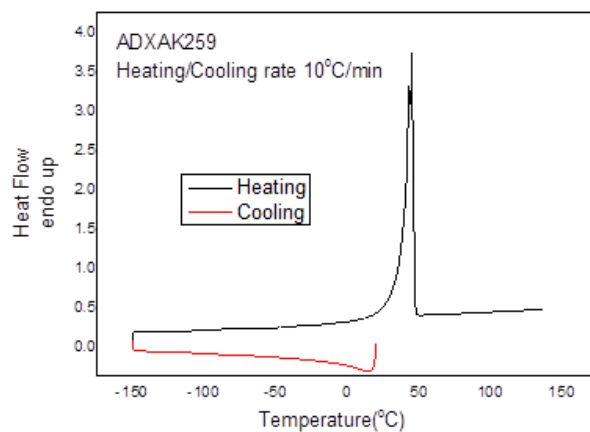
**Βουτυρικό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (8)**



**Διάγραμμα Θ.4:** Φάσμα DSC IV Βουτυρικό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (8)

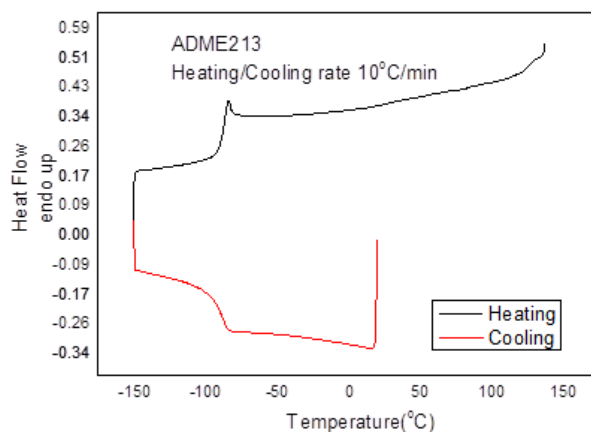


### Εξανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (9)



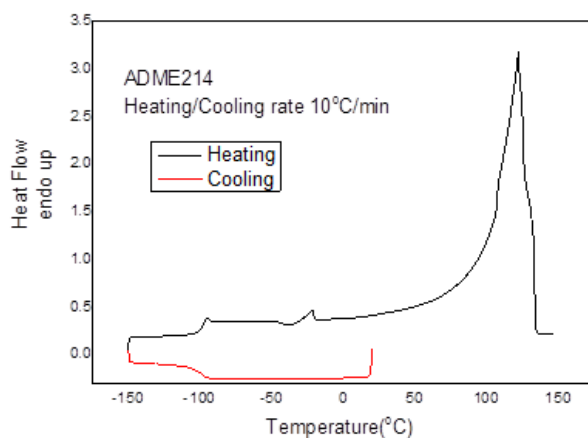
Διάγραμμα Θ.5: Φάσμα DSC IY Εξανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (9)

### Εξανοϊκό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (10)



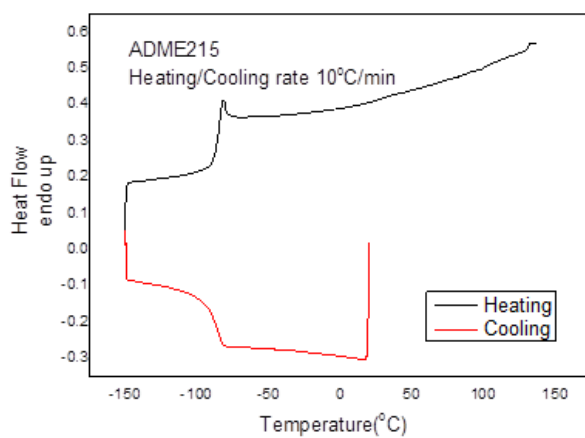
Διάγραμμα Θ.6: Φάσμα DSC IY Εξανοϊκό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (10)

### Εξανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (11)



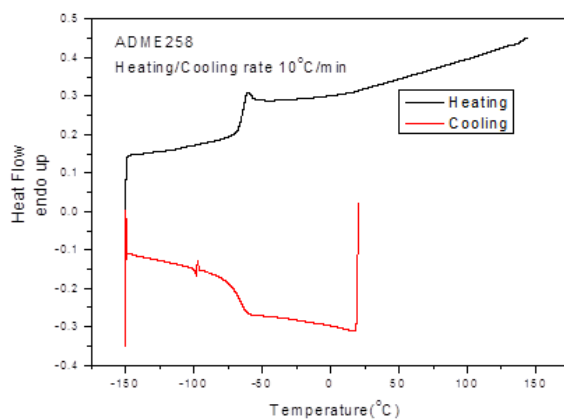
Διάγραμμα Θ.7: Φάσμα DSC IV Εξανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (11)

### Εξανοϊκό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (12)



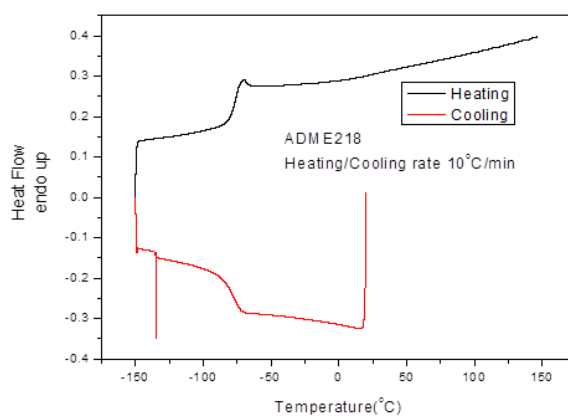
Διάγραμμα Θ.8: Φάσμα DSC IV Εξανοϊκό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (12)

### Κυκλοπεντανοϊκό 2-Υδροξυαιθαλαμμώνιο (13)



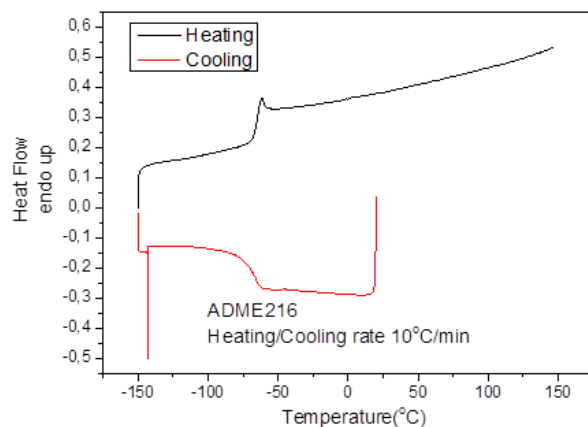
Διάγραμμα Θ.9: Φάσμα DSC IV Κυκλοπεντανοϊκό 2-Υδροξυαιθαλαμμώνιο (13)

### Κυκλοπεντανοϊκό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθαλαμμώνιο (14)



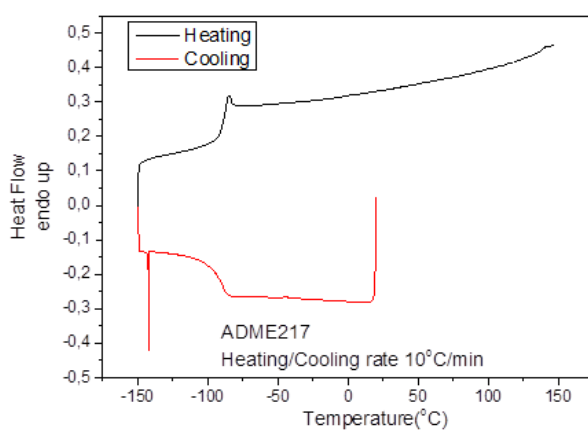
Διάγραμμα Θ.10: Φάσμα DSC IV Κυκλοπεντανοϊκό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθαλαμμώνιο (14)

### Κυκλοπεντανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (15)



**Διάγραμμα Θ.11:** Φάσμα DSC IV Κυκλοπεντανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (15)

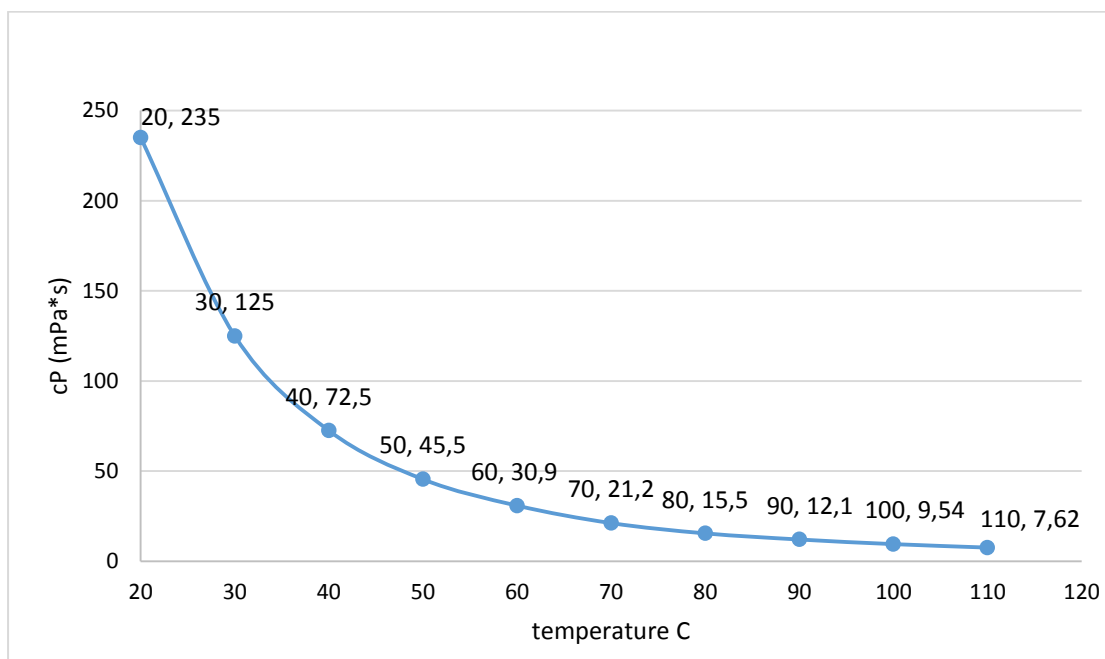
### Κυκλοπεντανοϊκό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (16)



**Διάγραμμα Θ.12:** Φάσμα DSC IV Κυκλοπεντανοϊκό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (16)

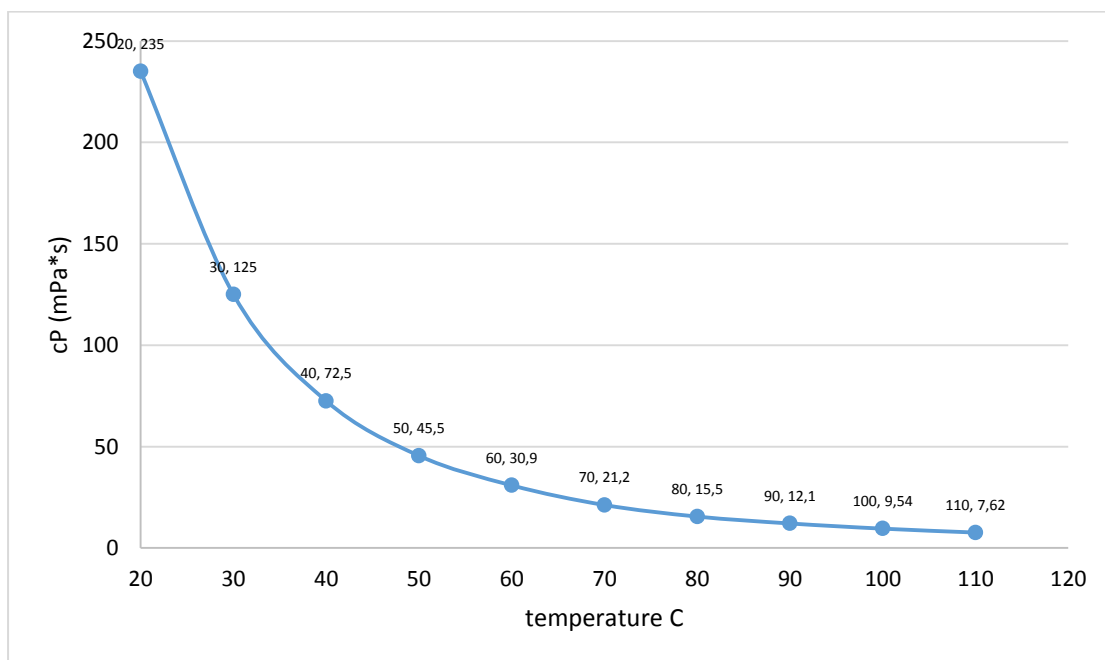
## Διαγράμματα Ιξώδων

### Μυρμηκικό 2-Υδροξυαιθαλαμμόνιο (1)



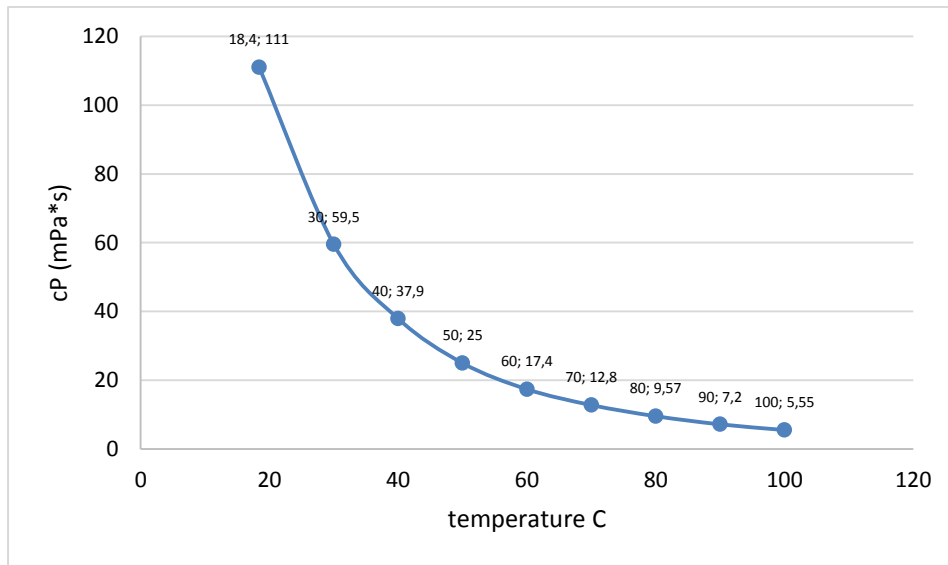
Διάγραμμα Δ.1: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 1

### Μυρμηκικό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμόνιο (2)



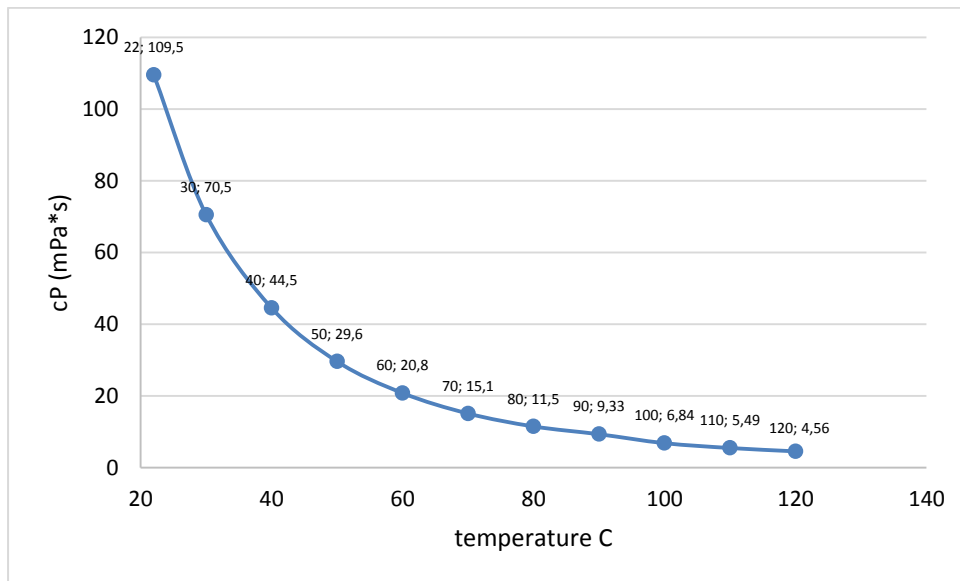
Διάγραμμα Δ.2: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 2

### Μυρμηκικό διμεθυλο-2-Υδροξαιθυλαμμώνιο (3)



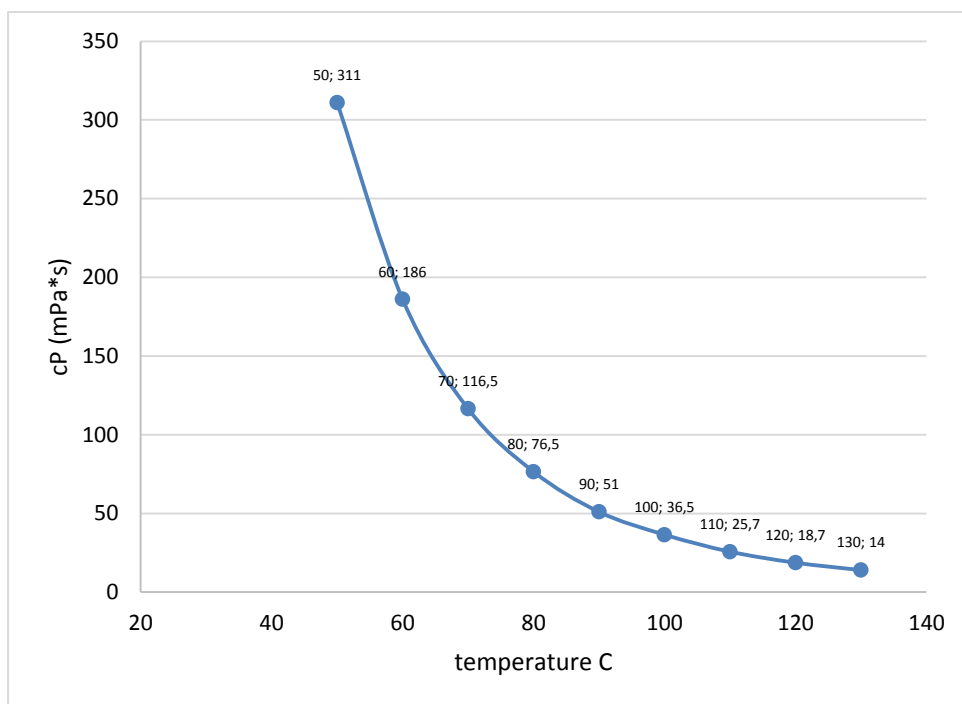
Διάγραμμα Δ.3: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 3

### Μυρμηκικό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (4)



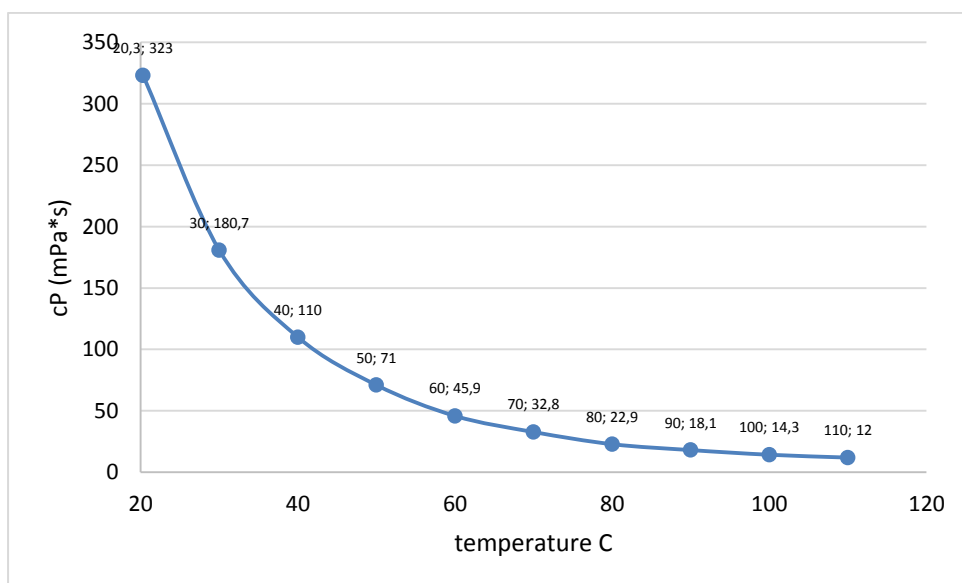
Διάγραμμα Δ.4: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 4

### Βουτυρικό 2-Υδροξυαιθαλαμμώνιο (5)



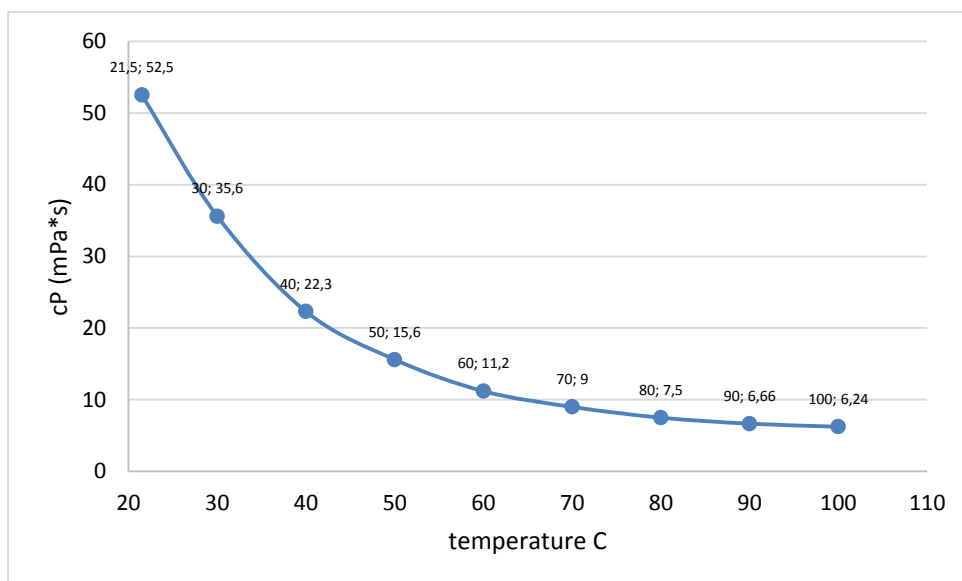
Διάγραμμα Δ.5: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 5

### Βουτυρικό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (6)



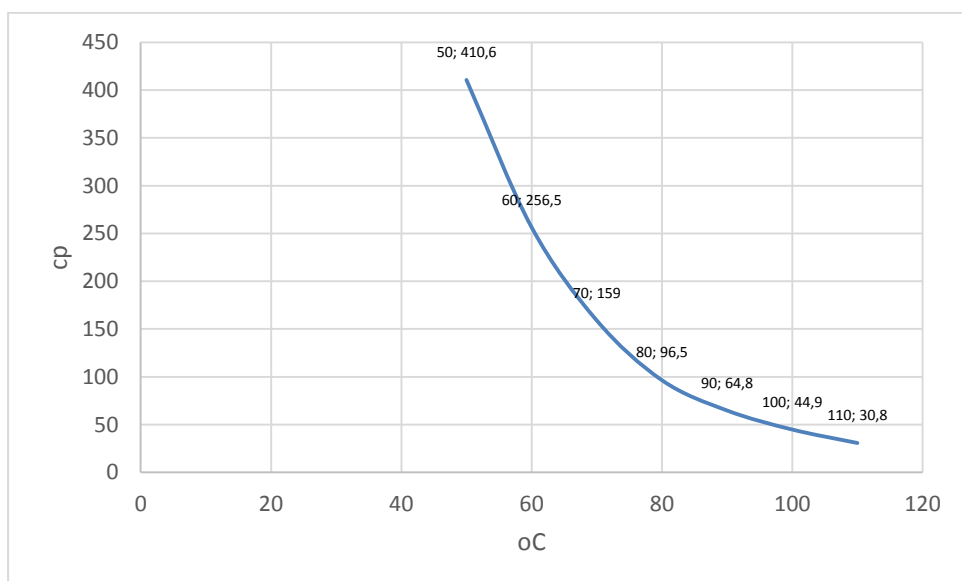
Διάγραμμα Δ.6: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 6

### Βουτυρικό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (7)



Διάγραμμα Δ.7: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 7

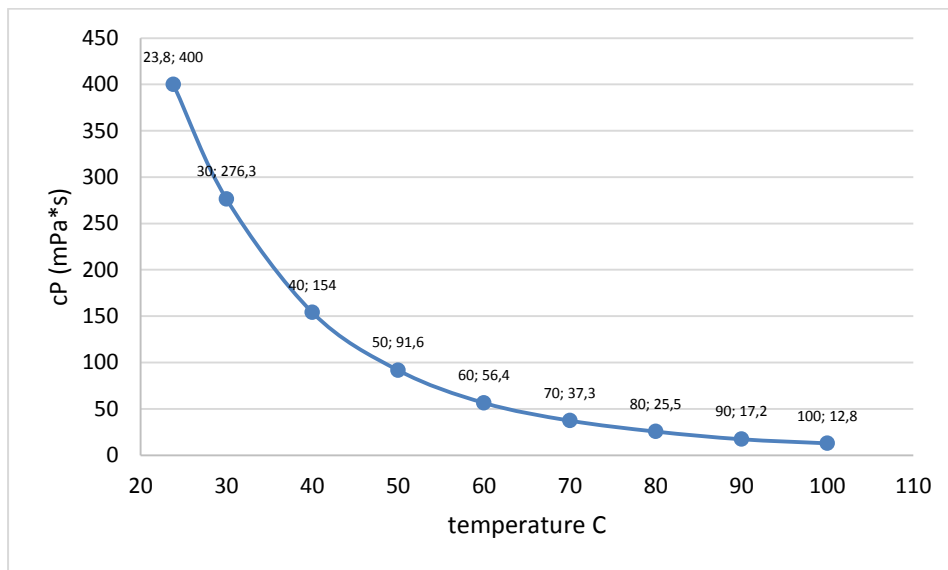
### Εξανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (9)



Διάγραμμα Δ.8: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 9

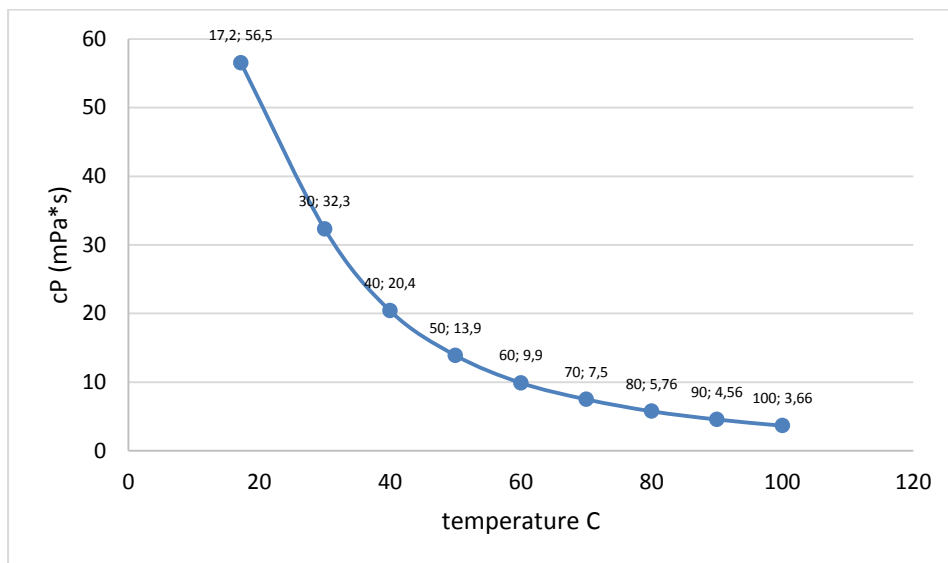


### Εξανοϊκό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (10)



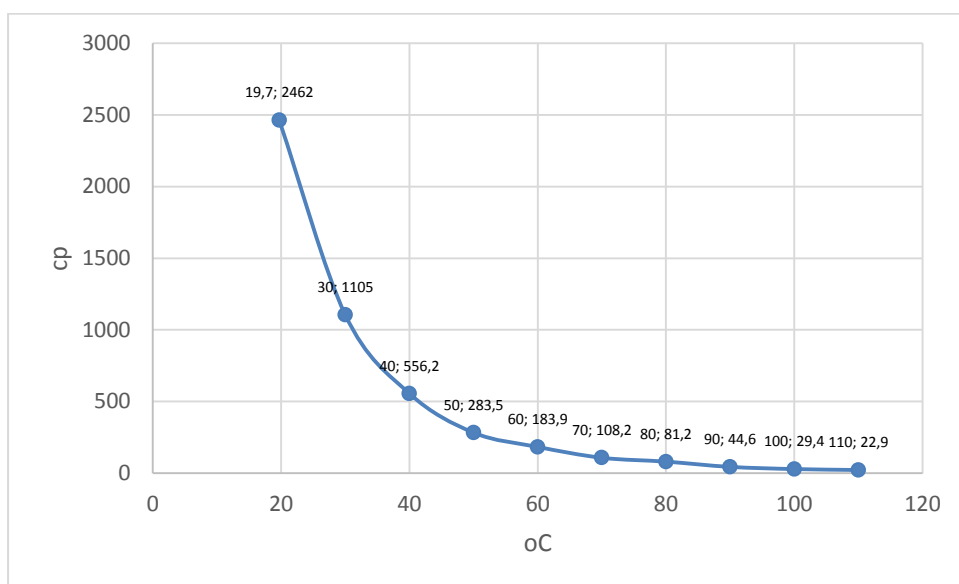
Διάγραμμα Δ.9: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 10

### Εξανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (11)



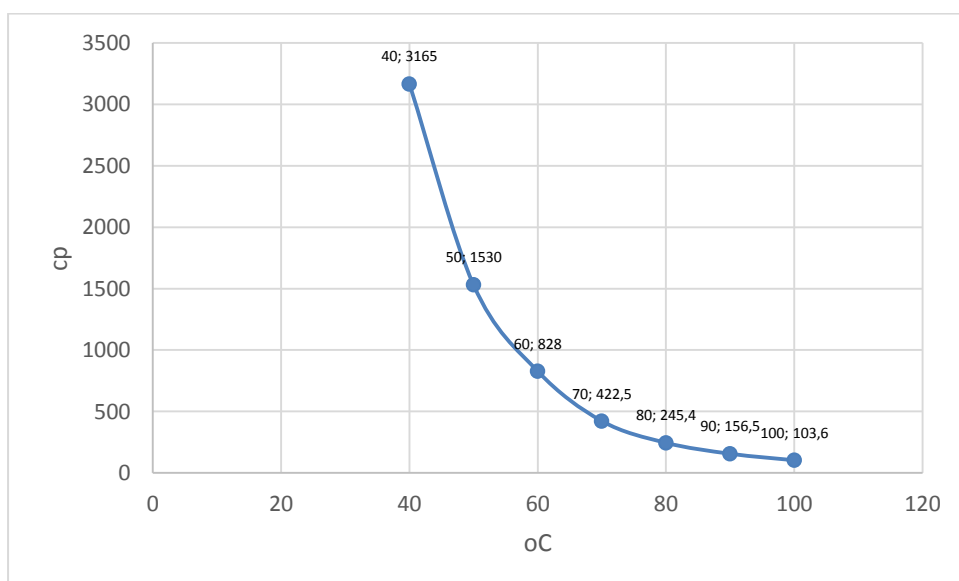
Διάγραμμα Δ.10: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 11

### Εξανοϊκό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (12)



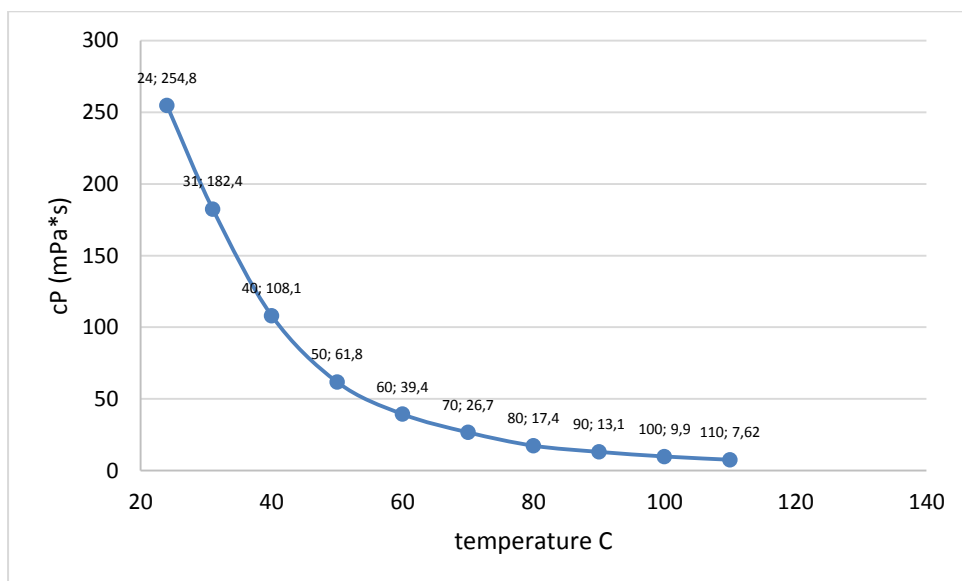
Διάγραμμα Δ.11: Διάγραμμα εξώδους ΙΥ 12

### Κυκλοπεντανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (13)



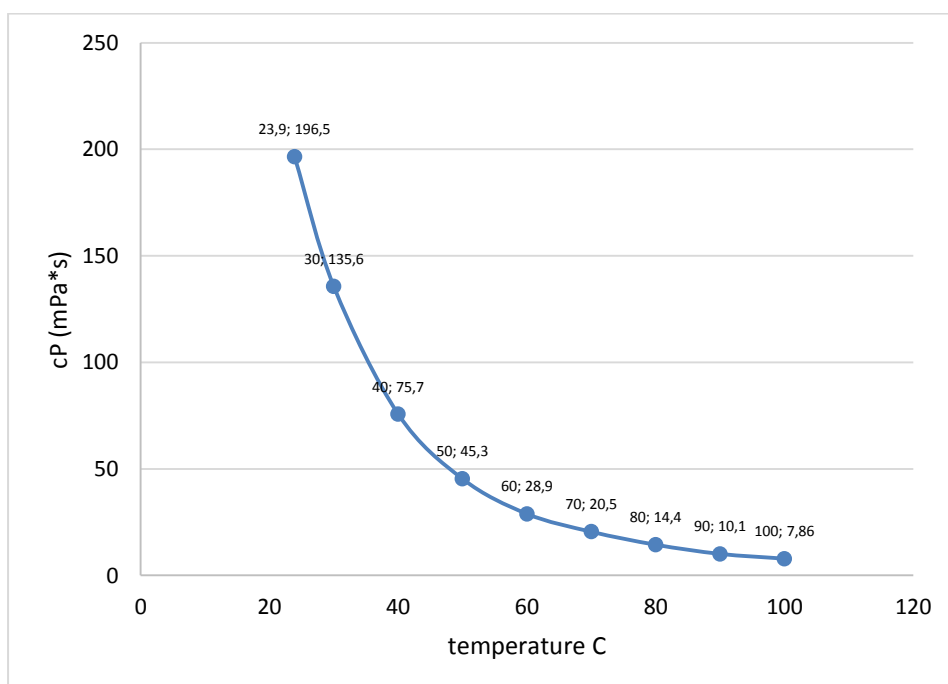
Διάγραμμα Δ.12: Διάγραμμα εξώδους ΙΥ 13

### Κυκλοπεντανοϊκό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (14)



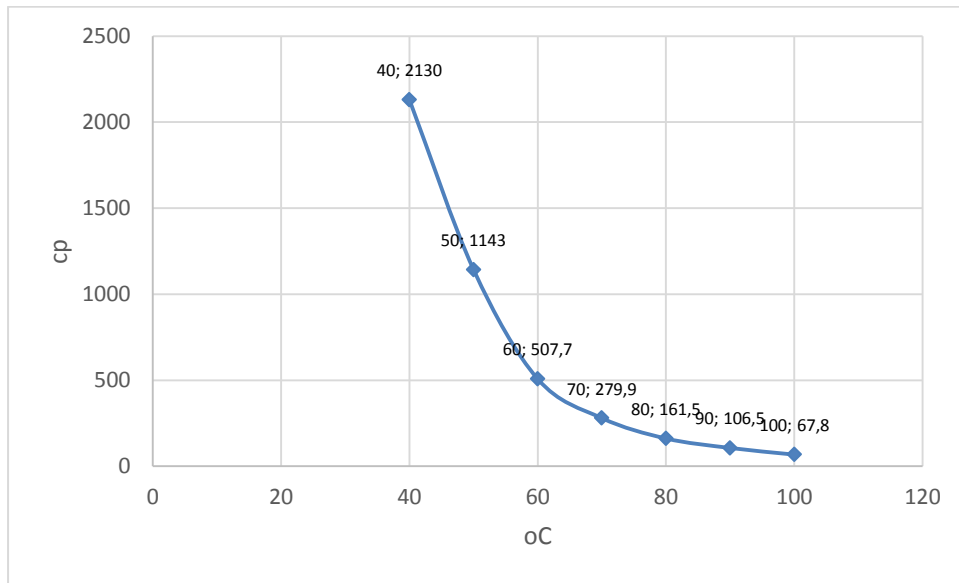
Διάγραμμα Δ.13: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 14

### Κυκλοπεντανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (15)



Διάγραμμα Δ.14: Διάγραμμα ιξώδους ΙΥ 15

### Κυκλοπεντανοϊκό διυδροξυ-αιθυλαμμώνιο (16)



**Διάγραμμα Δ.15:** Διάγραμμα εξώδους ΙΥ 16