



# **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (ΔΠΜΣ)

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

## **ΧΡΗΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΔΟΜΙΚΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΥΑΓΓΕΛΙΑΣ Δ. ΠΑΠΑΛΕΞΑΝΔΡΑΤΟΥ**

Διπλωματούχου Αρχιτέκτονος Μηχανικού Ε.Μ.Π

### **ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

Π. ΦΑΛΛΑΡΑΣ, Διευθυντής Ερευνών Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»

Γ. ΒΛΑΧΟΣ, Ε.Ε.ΔΙ.Π. Σχ. Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π.

Α. ΣΩΤΗΡΟΠΟΥΛΟΥ, Αναπλ. Καθηγήτρια Σχ. Αρχ. Μηχ. Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2013**



# **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (ΔΠΜΣ)

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

## **ΧΡΗΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΔΟΜΙΚΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΥΑΓΓΕΛΙΑΣ Δ. ΠΑΠΑΛΕΞΑΝΔΡΑΤΟΥ**

Διπλωματούχου Αρχιτέκτονος Μηχανικού Ε.Μ.Π

### **ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

Π. ΦΑΛΛΑΡΑΣ, Διευθυντής Ερευνών Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»

Γ. ΒΛΑΧΟΣ, Ε.Ε.ΔΙ.Π. Σχ. Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π.

Α. ΣΩΤΗΡΟΠΟΥΛΟΥ, Αναπλ. Καθηγήτρια Σχ. Αρχ. Μηχ. Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2013**



# **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (ΔΠΜΣ)

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

## **ΧΡΗΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΔΟΜΙΚΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΥΑΓΓΕΛΙΑΣ Δ. ΠΑΠΑΛΕΞΑΝΔΡΑΤΟΥ**

Διπλωματούχου Αρχιτέκτονος Μηχανικού Ε.Μ.Π

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Α. ΣΩΤΗΡΟΠΟΥΛΟΥ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Σ. ΤΣΙΒΙΛΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μ. ΚΑΤΤΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2013**

## Ευχαριστίες

Αναγνώριση προσφοράς και ευχαριστίες εκφράζονται προς όλους οι οποίοι συνέβαλαν, άμεσα ή έμμεσα στην πραγματοποίηση της εργασίας αυτής.

Καθοριστικής σημασίας ήταν η επίβλεψη του κ. Πολύκαρπου Φαλάρα ,Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» και του Καθηγητή κ. Γεώργιου Βλάχου, ΕΕΔΙΠ Οικοδομικού και Αρχιτεκτονικού Σχεδιασμού της Σχολής Πολιτικών Μηχ. Ε.Μ.Π., που με την ουσιαστική καθοδήγηση τους ολοκληρώθηκε αυτή η εργασία.

Θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την υπεύθυνη Καθηγήτρια μου, κυρία Αλεξάνδρα Σωτηροπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχ. Ε.Μ.Π. που ανέλαβε την ακαδημαϊκή επίβλεψη της εργασίας αυτής.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου προς τους καθηγητές του Ε.Μ.Π οι οποίοι συνέβαλαν στην διεκπεραίωση αυτής της εργασίας. Τον Καθηγητή κ. Σωτήριο Τσιβιλή που προσέφερε τον χώρο του εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας στους Χημικούς Μηχανικούς, όπου πραγματοποιήθηκε μεγάλο μέρος των πειραμάτων της εργασίας και επιπλέον βοήθησε πρόθυμα σε ότι άλλο χρειάστηκε. Τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μαρίνο Καττή της Σχολής Αγρονόμων και Τοπογράφων Μηχανικών και Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Ε.Μ.Π για την πολύτιμη βοήθεια του στην πειραματική αντοχή των υλικών. Τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Καμπουράκη, καθηγητή στους ηλεκτρολόγους μηχανικούς του Ε.Μ.Π για την βοήθεια του στα αρχικά στάδια της εργασίας αυτής. Τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Πέτρο Ταούκη για την προσφορά του σε σχέση με το χρωματόμετρο με το οποίο πραγματοποιήθηκε σημαντικό μέρος των πειραμάτων. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Λουκά Ζουμπουλάκη ο οποίος ήταν δίπλα μου σε ότι χρειάστηκα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα κ. Νίκο Μουστάκα, για την προθυμία και την συνεισφορά του στην ολοκλήρωση της πειραματικής εργασίας.

Εκφράζω ακόμα ευχαριστίες προς τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Κώστα Ασπιώτη, και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Νίκο Καραλή, για την βοήθεια τους στα πειράματα. Ακόμα τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Μιχάλη Αρφάνη, και την ΙΔΑΧ Ευφημία Δερμεσονλούογλου από το Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων στο κτίριο των Χημικών Μηχανικών.

*Επίσης θέλω να ευχαριστήσω το Ίδρυμα Μποδοσάκη για την οικονομική υποστήριξη που μου προσέφερε τα δύο αυτά χρόνια, χωρίς την βοήθεια του οποίου θα μου ήταν αδύνατο να ολοκληρώσω τις μεταπτυχιακές μου σπουδές, στην Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών.*

*Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους «δικούς μου» ανθρώπους, τον Γιώργο Αποστολόπουλο και τους γονείς μου για την στήριξη τους καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας. Ακόμα θέλω να ευχαριστήσω τις συναδέλφους μου Ανθούλα Παντελή, Έφη Προίσκου και Ευαγγελία Κουτσογούλα.*

*Αθήνα Δεκέμβριος 2013*

***Στην οικογένεια μου***

---

Περίληψη .....	13
Abstract .....	15

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1. Κονιάματα

1.1 Τα κονιάματα .....	18
1.2 Κονίες –συνδετικές ύλες .....	18
1.2α Υδραυλικές - Αερικές κονίες .....	18
1.3 Τα αδρανή υλικά .....	19
1.4 Νερό ανάμιξης .....	20

### 2. Τσιμέντο – Σκυρόδεμα

2.1 Ορισμός του τσιμέντου .....	21
2.2 Τσιμέντο Portland .....	21
2.3 Το σκυρόδεμα .....	22
2.4 Οπλισμένο σκυρόδεμα .....	22
2.5 Ποιότητα σκυροδέματος - Κανονισμοί .....	23
2.6 Εφαρμογές οπλισμένου σκυροδέματος .....	23
2.7 Είδη σκυροδέματος .....	24

### 3. Ενυδάτωση του τσιμέντου Portland

3.1 Ορισμός ενυδάτωσης του τσιμέντου .....	26
3.2 Αντιδράσεις ενυδάτωσης .....	27
3.3 Επίδραση των φάσεων ενυδάτωσης στο τσιμέντο .....	31

### 4. Παράγοντες που επιδρούν στην αντοχή και ανθεκτικότητα του σκυροδέματος

4.1 Ο λόγος νερού προς τσιμέντο .....	33
---------------------------------------	----

4.2 Το πορώδες .....	33
4.2α Εργασιμότητα .....	34
4.2β Σχέση εργασιμότητας και νερού .....	34
4.3 Συμπύκνωση .....	35
4.4 Συντήρηση .....	35
4.5 Η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος .....	36
4.6 Η διαπερατότητα του σκυροδέματος .....	36
<b>5. Μηχανική συμπεριφορά των υλικών</b>	
5.1 Κατηγορίες μηχανικών δοκιμών .....	37
5.2 Αντοχή σε εφελκυσμό .....	37
5.3 Αντοχή σε θλίψη .....	38
5.4 Αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος .....	39
5.5 Μέτρο ελαστικότητας του σκυροδέματος .....	40
<b>6. Ετερογενής Φωτοκατάλυση</b>	
6.1 Ενεργειακές ζώνες και αγωγιμότητα των ημιαγωγών .....	41
6.2 Διοξείδιο του Τιτανίου $TiO_2$ .....	43
6.3 Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης $TiO_2$ .....	44
6.4 Επίδραση εξωτερικών παραγόντων στην απόδοση της Φωτοκατάλυσης .....	46
6.4α Ακτινοβολία .....	47
6.4β Αρχική συγκέντρωση ρύπου .....	48
6.4γ Θερμοκρασία, υγρασία, οξυγόνο και μίγματα χημικών ενώσεων .....	49
6.4δ Απενεργοποίηση καταλύτη .....	51
<b>7. Φωτοκατάλυση και Υπερυδροφιλικότητα</b>	
7.1 Γωνία επαφής υγρού σε στερεά επιφάνεια .....	53
7.2 Τεχνολογία Φωτοεπαγόμενης Υπερυδροφιλικότητας .....	54
<b>8. Εφαρμογές Φωτοκατάλυσης με χρήση <math>TiO_2</math></b>	
8.1 Καινοτόμα υλικά με $TiO_2$ και υπερυδροφιλικότητα .....	57



8.2 Οικοδομικά υλικά με $TiO_2$ .....	59
<b>9. Μέτρηση χρώματος – Χρωματομετρία</b>	
9.1 Η επιστήμη της χρωματομετρίας .....	64
9.2 Χρωματικά μοντέλα	
9.2α Το χρωματικό μοντέλο RGB .....	64
9.2β Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab .....	66
<b>10. Φασματοσκοπία</b>	
10.1 Ορισμός Φασματοσκοπίας .....	68
10.2 Τα φωτόνια και η αλληλεπίδραση τους με την ύλη .....	68
10.3 Απορρόφηση και σκέδαση φωτονίων .....	69
10.4 Δονητική φασματοσκοπία .....	70
10.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου .....	72
10.6 Φασματοσκοπία RAMAN .....	75
10.7 Υπεριώδης και Ορατή Φασματοσκοπία .....	77
10.7α Θεωρία Μοριακών Τροχιακών .....	77
10.7β Κατηγορίες ηλεκτρονίων και μεταβάσεις στα διάφορα ενεργειακά επίπεδα .....	78
10.7γ Πρακτικές πλευρές των φασμάτων Υπεριώδους Φασματοσκοπίας .....	79

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

<b>1. Εισαγωγή – Σκοπός της πειραματικής μελέτης</b> .....	81
<b>2. Μέθοδος δοκιμής Ροδαμίνης</b>	
2.1 Γενικά για την μέθοδο .....	85
2.2 Βασικός τύπος κανονισμού .....	86
<b>3. Πρώτες ύλες για την παρασκευή των δειγμάτων</b> .....	86

<b>4. Προετοιμασία δειγμάτων</b> .....	87
<b>5. Εναπόθεση χρωστικής και μέτρηση χρώματος</b>	
5.1 Εναπόθεση χρωστικής .....	89
5.2 Μετρήσεις χρώματος και ακτινοβολία .....	90
<b>6. Είδη δοκιμών τσιμέντου</b> .....	92
<b>7. Εφαρμογή Ροδαμίνης Β στην πάνω πλευρά των δειγμάτων</b>	
7.1 Πρώτη ομάδα δειγμάτων (R, W, B) .....	94
7.1α Αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα R, W, B .....	95
7.1β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για τα δείγματα R, W, B .....	96
7.2 Δεύτερη ομάδα δειγμάτων (WRa, WRb, BRa, BRb) .....	97
7.2α Αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα WRa, WRb, BRa, BRb .....	97
7.2β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για τα δείγματα WRa, WRb, BRa, BRb .....	98
7.3 Τρίτη ομάδα δειγμάτων (WRc, BRc) .....	99
7.3α Αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα WRc, BRc .....	99
7.3β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για τα δείγματα WRc, BRc .....	100
<b>8. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για την πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων</b>	
8.1 Πίνακες .....	101
8.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων για την πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων .....	102
<b>9. Εφαρμογή Ροδαμίνης Β στην βάση του κύβου των δειγμάτων</b>	
9.1 Δείγματα R, W, B με Ροδαμίνη Β στην βάση τους .....	103
9.1α Αποτελέσματα μετρήσεων στην βάση των R, W, B .....	103
9.1β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για την βάση των R, W, B .....	104
9.2 Δείγματα WRa, WRb, BRa, BRb με χρωστική στην βάση τους .....	104
9.2α Αποτελέσματα μετρήσεων στην βάση των WRa, WRb, BRa, BRb .....	104
9.2β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για την βάση των WRa, WRb, BRa, BRb .....	105
9.3 Δείγματα WRc, BRc με χρωστική στην βάση τους .....	105
9.3α Αποτελέσματα μετρήσεων στην βάση των WRc, BRc .....	105

9. 3β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για την βάση των WRC, BRC .....	106
<b>10. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για την βάση όλων των δειγμάτων</b>	
10. 1 Πίνακες .....	107
10. 2 Ανάλυση αποτελεσμάτων για την βάση όλων των δειγμάτων .....	108
<b>11. Συγκεντρωτικοί πίνακες και διαγράμματα και για τις δύο πλευρές όλων των δειγμάτων .....</b>	<b>109</b>
<b>12. Αποτελέσματα –Συζήτηση για τα πειράματα της μεθόδου Ροδαμίνης Β</b>	
12. 1 Συνολικά αποτελέσματα .....	111
12. 2 Συζήτηση αποτελεσμάτων	
12. 2α Παράγοντες οι οποίο ενδεχομένως να επηρέασαν τα αποτελέσματα .....	113
12. 2β Επιγραμματικά οι παράγοντες οι οποίοι ενδέχεται να επηρέασαν τα αποτελέσματα .....	116
12. 3 Εικόνες .....	117
<b>13. Φωτοκαταλυτική ικανότητα λευκού και γκρι τσιμέντου</b>	
13. 1 Σύγκριση φωτοκαταλυτικής ικανότητας για όλα τα ποσοστά .....	119
13. 2 Σύγκριση λευκού και γκρι φωτοκαταλυτικού τσιμέντου .....	121
<b>14. Σύγκριση χρωματικού παράγοντα L* για όλα τα μίγματα .....</b>	<b>123</b>
<b>15. Απολογισμός από τα πειράματα με την μέθοδο Ροδαμίνης .....</b>	<b>124</b>
<b>16. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και δοκιμίων με φασματοσκοπικές μεθόδους</b>	
16. 1 Φασματοσκοπία Raman .....	125
16. 2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) .....	130
16. 3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους –Ορατού .....	132
<b>17. Μηχανική συμπεριφορά των δοκιμίων</b>	
17. 1 Γενικά .....	137
17. 2 Σκοπός πειράματος αντοχής σε θλίψη – Πειραματική διαδικασία .....	139
17. 3 Πειραματικά αποτελέσματα .....	142

<b>18. Αποτελέσματα – Συζήτηση για τα πειράματα αντοχής σε θλίψη</b>	
18. 1 Ανάλυση αποτελεσμάτων του πειράματος αντοχής σε θλίψη των δοκιμίων .....	145
18. 2 Συζήτηση αποτελεσμάτων πειραμάτων αντοχής σε θλίψη – σύγκριση με άλλες εργασίες .....	146
<b>19. Τελικός απολογισμός Πειραματικής Εργασίας .....</b>	<b>147</b>

### **Παράρτημα I**

Κατάλογος Πινάκων – Διαγραμμάτων – Σχημάτων .....	149
---	-----

### **Βιβλιογραφία**

Ελληνόγλωσση βιβλιογραφία .....	156
Ξενόγλωσση βιβλιογραφία .....	157
Άλλες πηγές - Κανονισμοί .....	162

### **Παράρτημα II**

II. I Τιμές από τις μετρήσεις με το χρωματόμετρο	
II.I. I Μετρήσεις στην πάνω πλευρά των δειγμάτων .....	164
II.I. II Μετρήσεις στην βάση των δειγμάτων .....	191
II. II Διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε δοκιμή αντοχής σε θλίψη .....	218

## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια λόγω των δυσμενών περιβαλλοντικών φαινομένων που έχουν ως αποτέλεσμα σοβαρά βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία, το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει στραφεί προς την ανεύρεση αποτελεσματικών μεθόδων περιβαλλοντικής αποκατάστασης και εύρεσης νέων υλικών που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν υλικά ευρέως χρησιμοποιούμενα, τα οποία δεν θα επιβαρύνουν, θα είναι φιλικά προς το περιβάλλον και επιπλέον θα επιδρούν θετικά ως προς την αποκατάσταση ενός καθαρού περιβάλλοντος. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη και εφαρμογή προχωρημένων τεχνολογιών κατάλυσης υπό την επίδραση φωτεινής ακτινοβολίας, γνωστές με τον όρο φωτοκατάλυση.

Η ανάπτυξη και εφαρμογή φωτοκαταλυτικών υλικών στον κατασκευαστικό τομέα θα μπορούσε να συντελέσει στην αποκατάσταση ενός πιο καθαρού αστικού περιβάλλοντος, εφόσον με τον τρόπο αυτό μπορεί να επιτευχθεί μείωση της συγκέντρωσης ενός μεγάλου αριθμού οργανικών και ανόργανων ρύπων στον αέρα αλλά και παθογόνων οργανισμών. Ανάμεσα στους φωτοκαταλύτες που έχουν μελετηθεί, το διοξείδιο του Τιτανίου -TiO<sub>2</sub>, παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εξαιτίας των πολλών πλεονεκτημάτων έναντι των υπολοίπων ημιαγωγών και της προοπτικής έρευνας και ανάπτυξης της χημείας του υλικού οι οποίες φαίνεται να είναι πολύ μεγάλες.

Στην παρούσα εργασία γίνεται χρήση φωτοκαταλυτικού τσιμέντου για την ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων υλικών με εφαρμογές στην οικοδομική. Συγκρίνονται είδη τσιμεντοκονιαμάτων με συνδυασμένη χρήση φωτοκαταλυτικού και απλού – μη φωτοκαταλυτικού- τσιμέντου σε μια προσπάθεια βελτιστοποίησης του ποσοστού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου στο δείγμα, έτσι ώστε το ποσοστό αυτό να είναι μειωμένο χωρίς το τσιμεντοκονίαμα να χάνει τις επιθυμητές ιδιότητες. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να μειώσει το τελικό κόστος του υλικού για την χρήση του στις οικοδομικές κατασκευές κυρίως των επιχρισμάτων, που είναι εκτεθειμένα στις εξωτερικές συνθήκες, καθώς το φωτοκαταλυτικό τσιμέντο είναι αρκετά πιο ακριβό από το απλό – μη φωτοκαταλυτικό- τσιμέντο.

Ακόμη μελετήθηκε η μηχανική συμπεριφορά των δοκιμίων με την διαφορετική σύσταση σε φωτοκαταλυτικό τσιμέντο, ώστε να φανεί πώς και αν επιδρά η προσθήκη TiO<sub>2</sub>

στην μηχανική αντοχή του τσιμέντου. Αυτό πραγματοποιήθηκε υποβάλλοντας τα δοκίμια σε δοκιμή αντοχής σε θλίψη  $\sigma_D$ .

Για το σκοπό αυτό δημιουργήθηκαν 9 διαφορετικά είδη τσιμεντοκονιάματος, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους μόνο ως προς το είδος του τσιμέντου ή την αναλογία απλού τσιμέντου με φωτοκαταλυτικό. Τα τσιμέντα που χρησιμοποιήθηκαν είναι το απλό - μη φωτοκαταλυτικό γκρι τσιμέντο, λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο και το γκρι φωτοκαταλυτικό. Ο προσδιορισμός της φωτοκαταλυτικής ιδιότητας των τσιμεντοκονιαμάτων έγινε με βάση τον ιταλικό κανονισμό UNI 11259. Συγκεκριμένα εφαρμόστηκε η μέθοδος “δοκιμής Ροδαμίνης” (Rhodamine test).

Επιπλέον μελετήθηκε η χημική και φυσική σύσταση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν όπως και των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή τους, με την χρήση των παρακάτω φασματοσκοπικών μεθόδων, Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Infrared Spectroscopy, IR), Φασματοσκοπία RAMAN (Raman spectroscopy), Υπεριώδης και Ορατή Φασματοσκοπία (Ultraviolet–visible spectroscopy, UV-VIS).

## **Abstract**

Nowadays, due to anthropogenic environmental degradation that causes serious short or long range problems in public health, scientific interest focuses on the development of efficient methods of environmental restoration and the discovery of pioneering materials that could replace existing materials used worldwide. New materials should not be harmful, but friendly to the surroundings, as well as positively contributing to the restoration of a healthy living environment. In this context, the study and application of sophisticated technology of catalysis under the effect of light radiation, known as photocatalysis, is of special interest.

The application of photocatalytic materials in the field of construction could be conducive to the restoration of a healthier urban environment, under the condition that it achieves reduction of the concentration of a large number of organic and inorganic harmful pollutants of city air. Among the photocatalysts that have been studied, Titanium Dioxide –  $\text{TiO}_2$  arouses the strongest interest, because of its many advantages when compared to other semiconductors as well as the great perspectives revealed in the fields of research and evolution of the chemistry of the element.

In the present thesis, an effort has been made to study  $\text{TiO}_2$ -embedded photocatalytic cement and the interaction between it and non-photocatalytic cement, regarding the preservation of photocatalytic properties. In addition, it has been attempted to find a borderline percentage in the mixture of photocatalytic and non-photocatalytic cement, in the bounds of which mortar cement would sustain its photocatalytic properties as well as structural equability. A mortar cement as such, would reduce the final cost of building material like coating material, that is exposed to external conditions, as photocatalytic cement is more expensive than plain non-photocatalytic cement.

Moreover, the mechanical behavior of samples with varying mixture proportions of photocatalytic cement has been researched, as to show how and whether the addition of  $\text{TiO}_2$  has an effect on the mechanical strength of the construction material. This experiment was conducted by submission of the samples to compressive strength test  $\sigma_D$ .

For this purpose, mixtures of mortar cement were made with different proportions of three kinds of cement; white photocatalytic cement, grey photocatalytic cement, plain –non

photocatalytic cement. The definition of the photocatalytic property of mortar cement was achieved in accordance to the Italian regulation UNI 11259; namely, the Rhodamine test was applied.

Finally, the chemical and physical properties of the samples constructed and of the raw materials used for their construction has been studied. This experiment was conducted with the use of spectroscopic techniques, such as Infrared Spectroscopy - IR, Raman spectroscopy and Ultraviolet–visible spectroscopy - UV-VIS.



## **Θεωρητικό Μέρος**

## **1. Κονιάματα**

### **1.1 Τα κονιάματα**

Τα κονιάματα είναι μίγματα λεπτόκοκκων αδρανών (μέγιστη διάμετρος κόκκου <4mm) με κονίες και νερό. Η βασική τους διάκριση είναι τα κονιάματα δόμησης και τα κονιάματα επιχρισμάτων. Για την παρασκευή τους χρησιμοποιούνται διαφόρων ειδών κονίες.

### **1.2 Κονίες -συνδετικές ύλες**

Συνδετική ύλη ή κονία ονομάζεται κάθε υλικό το οποίο με κατάλληλη προεργασία μπορεί να γίνει πλαστικό και να εκδηλώνει συγκολλητικές ιδιότητες και βαθμιαία να στερεοποιείται έως ότου σχηματίσει σκληρή και συμπαγή μάζα. Οι περισσότερες συνδετικές ύλες γίνονται πλαστικές και εμφανίζουν συγκολλητικές ιδιότητες όταν αναμειχτούν με νερό. Στερεοποιούνται είτε λόγω της εξατμίσεως του νερού όπως π.χ. ο πηλός είτε λόγω χημικών αντιδράσεων όπως π.χ. η άσβεστος και το τσιμέντο. Χωρίς την προσθήκη του νερού οι παραπάνω κονίες δεν παρουσιάζουν συνδετικές ιδιότητες.

### **1.2α Υδραυλικές – Αερικές κονίες**

Υδραυλικές ιδιότητες είναι οι ιδιότητες που έχουν ορισμένα υλικά, όπως π.χ. το τσιμέντο, να σχηματίζουν κάτω από την επίδραση του νερού σταθερές ένυδρες ενώσεις που είναι ελάχιστα υδατοδιαλυτές και έχουν μεγάλη συνάφεια μεταξύ τους και με τα αδρανή. Οι ενώσεις αυτές με την πάροδο του χρόνου αυξάνουν την συνοχή των πολτών και των κονιαμάτων που προέρχονται από αυτές με αποτέλεσμα την ανάπτυξη αντοχών. Τα υλικά αυτά λέγονται υδραυλικές κονίες, σε αντίθεση με τις αερικές κονίες, για παράδειγμα ο ασβέστης, που αναπτύσσουν τις αντοχές τους και σκληρύνονται εκτιθέμενες στον αέρα. Υπάρχουν και άλλες κονίες, όπως οι ασφαλτικές, οι οποίες γίνονται πλαστικές όταν θερμανθούν και σκληραίνονται όταν ψυχθούν, επίσης οι συνθετικές, οι οποίες βρίσκονται σε υγρή κατάσταση και στερεοποιούνται λόγω χημικών αντιδράσεων.

Οι κονίες δεν συνδέονται μόνο μεταξύ τους αλλά μπορούν να συνδεθούν και με κόκκους άλλων υλικών, όπως είναι οι κόκκοι λίθινων προϊόντων. Με την σύνδεση και στερεοποίηση της κονίας με τον παρακάτω τρόπο, σχηματίζονται σώματα στερεά κατάλληλα για τις κατασκευές. Τα λίθινα προϊόντα δεν συμμετέχουν ενεργά στην διεργασία αυτή της συγκολλησεως και για αυτό τα λίθινα προϊόντα καλούνται αδρανείς ύλες ή αδρανή υλικά.

Αν αναμειχθεί μια κονία (π.χ. άσβεστος ή τσιμέντο) με νερό και αδρανείς ύλες (π.χ. άμμο ή σκύρα) λαμβάνεται ένα πλαστικό μίγμα που ονομάζεται κονίαμα (λάσπη) ή σκυρόδεμα (μπετόν ,beton, concret). Κατά την σκλήρυνση της κονίας οι κόκκοι των αδρανών συνδέονται μεταξύ τους και έτσι σχηματίζεται ένα στερεό σώμα. Οι διάφορες ιδιότητες του στερεού αυτού εξαρτώνται κατά μέγιστο βαθμό από το είδος της κονίας που χρησιμοποιήθηκε [11].

### **1. 3 Τα αδρανή υλικά**

Τα αδρανή υλικά οφείλουν την ονομασία τους στο γεγονός ότι παραμένουν χημικά αδρανή, σε αντίθεση με το τσιμέντο και το νερό, στη χημική δράση των οποίων οφείλεται η σκλήρυνση του σκυροδέματος. Τα αδρανή υλικά συνδέονται και συγκολλούνται μεταξύ τους και συμβάλλουν, μηχανικά μόνο, στην αντοχή του τελικού προϊόντος (Εικ.1).

Για αδρανή υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν θεωρητικά οποιαδήποτε υλικά συγκεντρώνουν τις τρεις βασικές απαιτήσεις: επαρκή αντοχή, επαρκή πρόσφυση και χημική ανεκτικότητα με την τσιμεντοκονία. Τα καταλληλότερα πετρώματα είναι τα ασβεστολιθικά ή τα πυριτικά.

Τα κύρια χαρακτηριστικά των αδρανών που επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος είναι : η αντοχή τους (αντοχή του μητρικού πετρώματος), η καθαρότητα (η ύπαρξη δηλαδή ή όχι πρόσμικτων ουσιών), η πρόσφυση με την κονία, η χημική συμπεριφορά τους με άλλα συστατικά του σκυροδέματος, η κοκκομετρική τους διαβάθμιση, (σχήμα και μέγεθος των κόκκων) κ.α.

Καθαρότητα αδρανών: δεν πρέπει να έχουν στην επιφάνεια τους, μέσα στη μάζα τους ή αναμεταξύ τους ξένες ουσίες που μπορεί να εμποδίσουν την πρόσφυση με το κονίαμα ή να έχουν επιβλαβή χημική επίδραση στο τσιμέντο ή στο σίδηρο.

Κοκκομετρική σύνθεση ή διαβάθμιση: Οι κόκκοι των αδρανών υλικών στηρίζονται ο ένας πάνω στον άλλον, αλλά λόγω του ακανόνιστου πολυγωνικού σχήματος που έχουν, δεν εφάπτονται απόλυτα μεταξύ τους, παρά αφήνουν ενδιάμεσα κενά. Τα κενά αυτά μεταξύ των αδρανών, τα γεμίζει το κονίαμα που συνδέει μ' αυτό τον τρόπο τους κόκκους σε ένα συμπαγές υλικό. Η ποσότητα του κονιάματος πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με τα μεταξύ των κόκκων κενά. Επειδή από την άλλη μεριά το κονίαμα είναι κατά κανόνα περισσότερο πορώδες και λιγότερο ανθεκτικό από το πέτρωμα των αδρανών, όσο λιγότερα είναι τα παραπάνω κενά τόσο μεγαλώνει και η αντοχή και η πυκνότητα του σκυροδέματος.

Τα αδρανή που διακρίνονται σε ανόργανα και σε οργανικά (πχ φελλοί, συνθετικά υλικά) . Ο όρος αδρανή περιλαμβάνει γενικά την άμμο, το γαρμπίλι και τα σκύρα ή χαλίκια.



*Εικ.1 Αδρανή υλικά διαφορετικής κοκκομετρικής διαβάθμισης.*

#### **1. 4 Νερό ανάμιξης**

Το νερό είναι ένα από τα δύο ενεργά συστατικά του σκυροδέματος. Μαζί με το τσιμέντο παίρνει μέρος σε σειρά χημικών αντιδράσεων, που οδηγούν, με τη δημιουργία ένυδρων κρυστάλλων, στην πήξη και τη σκλήρυνση του μίγματος. Δραστικό περιεχόμενο νερό είναι αυτό που προκύπτει από την διαφορά μεταξύ του συνολικού νερού που υπάρχει στο φρέσκο σκυρόδεμα και του νερού που απορροφάται από τα αδρανή. Λόγος νερού προς τσιμέντο (W/C ratio) είναι η κατά βάρος αναλογία του δραστικού νερού προς το τσιμέντο στο φρέσκο σκυρόδεμα. Η βασική απαίτηση απέναντι στο νερό είναι να μην περιέχει συστατικά που μπορούν να βλάψουν ή να επηρεάσουν τις αντιδράσεις ενυδατώσεως.

## 2. Τσιμέντο - Σκυρόδεμα

### 2.1 Ορισμός του τσιμέντου

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1, το τσιμέντο είναι μία υδραυλική κονία, η οποία όταν αναμιχθεί με το νερό σχηματίζει έναν πολτό (πάστα) που πήζει και σκληρύνεται διαμέσου αντιδράσεων και μηχανισμών ενυδάτωσης και το οποίο, μετά την σκλήρυνση, διατηρεί την αντοχή και τη σταθερότητα του ακόμη και μέσα στο νερό.

Υπάρχουν διάφορα είδη τσιμέντων. Σήμερα στη διεθνή αγορά κυριαρχεί ένα είδος τσιμέντου το «τσιμέντο πόρτλαντ» (Portland cement). Εκτός από το τσιμέντο πόρτλαντ υπάρχουν και άλλα είδη τσιμέντου όπως τα ποζολανικά τσιμέντα (pozzolanic cements), τα τσιμέντα σκωρίας (slag cement), τα φερριτικά τσιμέντα (ferrus cements), τα διογκούμενα τσιμέντα (expansive cements).

Το τσιμέντο αποτελείται από τα κύρια συστατικά του, τα δευτερεύοντα συστατικά και από τα πρόσθετα. Ως κύρια συστατικά, εκτός του κλίνκερ του τσιμέντου Πόρτλαντ (Κ) το οποίο έχει τον σημαντικότερο ρόλο, χρησιμοποιούνται η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνων (S), διάφορα ποζολανικά υλικά φυσικά (P) ή τεχνητά (Q), διάφορες τέφρες πυριτικές (V) ή ασβεστιτικές (W), Burnt shale (T), ασβεστόλιθος (L) και Πυριτική παιπάλη (D). Κάποια από τα δευτερεύοντα συστατικά είναι τα φύλλερς (γεμιστικά) και το θειϊκό ασβέστιο (προστίθεται κυρίως ως γύψος κατά την τελική άλεση του κλίνκερ με σκοπό να ρυθμίσει την πήξη του τσιμέντου). Χρησιμοποιούνται και διάφορα πρόσθετα τα οποία έχουν σκοπό να βελτιώσουν είτε την παραγωγική διαδικασία είτε τις ιδιότητες του τσιμέντου.

### 2.2 Τσιμέντο Portland

Το τσιμέντο Portland είναι το προϊόν, που προκύπτει από την έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1380-1420<sup>0</sup>C) ενός κατάλληλα αλεσμένου και πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος που αποτελείται από 75% ασβεστολιθικά και 25% περίπου αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του δημιουργούμενου προϊόντος, που ονομάζεται κλίνκερ, με την κατάλληλη ποσότητα γύψου (CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O). Μικρές προσθήκες άλλων υλικών σαν βελτιωτικά είναι δυνατόν να γίνουν π.χ. πυριτικό χώμα. Ως τσιμέντα Portland χαρακτηρίζονται δύο τύποι τσιμέντων (CEM I και II), όπου το κλίνκερ συμμετέχει σε ποσοστό μεγαλύτερο του 65%. Μια

ενδεικτική σύνθεση φάσεων του τσιμέντου Portland είναι η εξής, C<sub>3</sub>S 55%, C<sub>2</sub>S 20%, C<sub>3</sub>A 11%, C<sub>4</sub>AF 10%, CaSO<sub>4</sub> 3%.

### **2.3 Το σκυρόδεμα**

Το σκυρόδεμα ή μπετόν (cement, concrete, beton) είναι ένα τεχνητό δομικό υλικό που παρασκευάζεται με την ανάμιξη του τσιμέντου μαζί με λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα αδρανή όπως τα χαλίκια ή αλλιώς σκύρα (διάμετρος κόκκου >4mm) και νερό. Εκτός από τα παραπάνω υλικά, σύμφωνα με το νέο Ευρωπαϊκό πρότυπο (EN 206), προβλέπεται η προσθήκη και άλλων ομάδων συστατικών όπως βελτιωτικά πρόσθετα (admixtures) και πρόσθετα συστατικά (additions), τα οποία στοχεύουν στην τροποποίηση κατά συγκεκριμένο τρόπο κάποιων ιδιοτήτων του. Η στερεοποίηση του σκυροδέματος επιτυγχάνεται μέσω της χημικής ένωσης του νερού με το τσιμέντο (ενυδάτωση), εγκλωβίζοντας μέσα στην μάζα του τα αδρανή υλικά. Το αποτέλεσμα είναι ένα υλικό που έχει σημαντικά υψηλή αντοχή σε θλίψη, όμως παρουσιάζει χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί εδώ η διαφορά μεταξύ τσιμέντου και σκυροδέματος. Το τσιμέντο δεν είναι δομικό υλικό, ενώ το σκυρόδεμα είναι. Ο όρος τσιμέντο ή τσιμεντοκονία αναφέρεται στη συνδετική σκόνη, συνήθως προ της ανάμιξης με νερό, χωρίς άλλα αδρανή πρόσθετα όπως άμμος και χαλίκι. Ενώ το σκυρόδεμα αναφέρεται είτε στο μείγμα τσιμέντου με ποσότητα από άλλα αδρανή υλικά, είτε συνήθως στο στερεό κατασκευαστικό υλικό που προκύπτει μετά την ανάμιξη αυτού του μίγματος με νερό, πήξη και σκλήρυνση (Εικ. 2).

### **2.4 Οπλισμένο σκυρόδεμα**

Για να αυξηθεί η αντοχή του σκυροδέματος σε εφελκυσμό εφαρμόζεται σε συνδυασμό με τον χάλυβα, καθώς έχει την ιδιότητα να συνεργάζεται πολύ καλά μαζί του και ονομάζεται οπλισμένο σκυρόδεμα ή οπλισμένο μπετόν. Ο οπλισμός, δηλαδή ο χάλυβας χρησιμοποιείται με την μορφή ράβδων ή πλέγματος και αποτελεί τον σκελετό της κατασκευής. Το σκυρόδεμα εφαρμόζεται με την βοήθεια καλουπιών.

## **2. 5 Ποιότητα σκυροδέματος - Κανονισμοί**

Για να παρασκευασθεί ένα καλό σκυρόδεμα, χρειάζεται πρώτα απ' όλα να επιλεχθούν ποιοτικές πρώτες ύλες (τσιμέντο, άμμο, χαλίκια και νερό) και να δοθεί προσοχή στις αναλογίες ανάμιξης, στην συμπίκνωση μέσα στα καλούπια και στην συντήρηση του σκυροδέματος, ιδιαίτερα τις πρώτες επτά μέρες από την παρασκευή του. Στην Ελλάδα σχετικές λεπτομερείς οδηγίες υπάρχουν στον Κανονισμό Τεχνολογίας Σκυροδέματος (ΚΤΣ-97), όπου επίσης δίνονται πολλές πληροφορίες για τον έλεγχο της ποιότητας του σκυροδέματος.

Στα πλαίσια της έκδοσης κοινών Ευρωπαϊκών κανονισμών για όλες τις χώρες της CEN (Committee Europeenne de Normalisation) στην οποία μετέχει και η Ελλάδα, έχουν διαμορφωθεί σειρές προτύπων που διέπουν το τσιμέντο και το σκυρόδεμα. Τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα που είναι σε ισχύ τα τελευταία χρόνια είναι τα EN 197-1 και EN 197-2. Το τσιμέντο που καλύπτεται από τα πρότυπα αυτά ονομάζεται CEM και μπορεί όταν αναμειχθεί με κατάλληλη αναλογία νερού και αδρανών, να δώσει σκυρόδεμα ή κονίαμα που διατηρεί την εργασιμότητα του για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και στην συνέχεια αποκτά συγκεκριμένα επίπεδα αντοχών σε συνάρτηση με τον χρόνο, ενώ παράλληλα έχει αενάως σταθερότητα όγκου. Στο πρότυπο αυτό κάθε χώρα έχει συμπεριλάβει εκτός του κλίνκερ και τα δικά της κύρια συστατικά, τα οποία προκύπτουν ως υποπροϊόντα βασικών βιομηχανικών δραστηριοτήτων της ή αποτελούν μέρος του ορυκτού της πλούτου και τα οποία, όπως έχει μελετηθεί συνεργάζονται με το τσιμέντο βελτιώνοντας κατά περίπτωση ορισμένες από τις ιδιότητες του.

## **2. 6 Εφαρμογές οπλισμένου σκυροδέματος**

Το σκυρόδεμα είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται ευρύτατα στις κατασκευές γιατί είναι εύκολο να κατασκευαστεί, να σχηματιστεί και έχει χαμηλό κόστος. Λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που έχει χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στις δομικές κατασκευές αλλά και σε ένα αρκετά εκτεταμένο εύρος διαφορετικών ποιοτήτων για το σύνολο σχεδόν των κατασκευαστικών έργων. Για παράδειγμα εκτός των κτιριακών εγκαταστάσεων στην βιομηχανία χρησιμοποιείται για την κατασκευή δεξαμενών, σιλό, σωληνώσεων και καναλιών. Η χρήση κονιαμάτων τσιμέντου γίνεται ακόμα και για την επικάλυψη εσωτερικά σωληνώσεων ώστε να προστατευθούν από την διάβρωση (cement lined pipes).

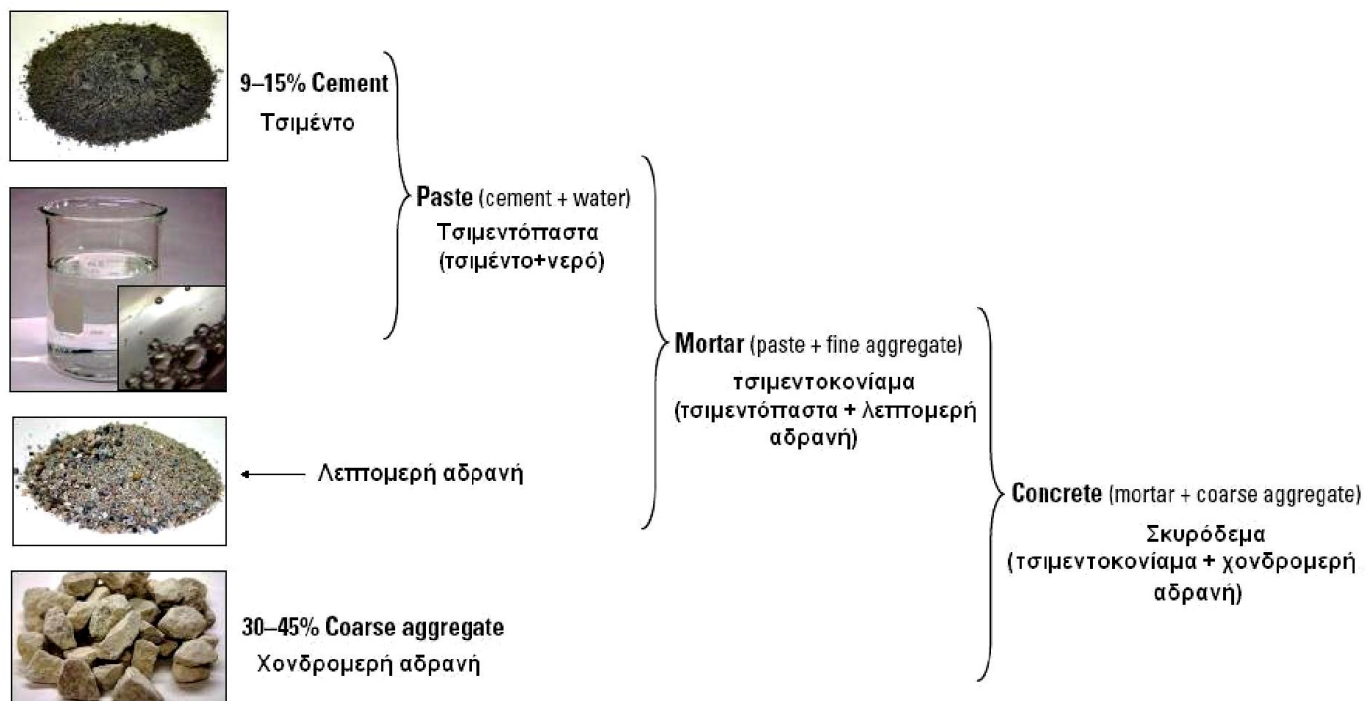
## 2.7 Είδη σκυροδέματος

Η ευρεία χρησιμοποίηση του σκυροδέματος οδήγησε στην παρασκευή πολλών κατηγοριών σκυροδέματος. Με κατάλληλη εκλογή αδρανών είναι δυνατόν να παραχθεί σκυρόδεμα με ειδικό βάρος από 5,5 kg/dm<sup>3</sup> (το λεγόμενο βαρύ μπετόν κατάλληλο για περιβλήματα πυρηνικών αντιδραστήρων) μέχρι 0,5 kg/dm<sup>3</sup> (ελαφρύ μπετόν κατάλληλο για θερμικές μονώσεις). Ακόμη η προένταση του οπλισμού οδήγησε στην παραγωγή του προεντεταμένου σκυροδέματος που διακρίνεται για τις αυξημένες αντοχές του. Με προεντεταμένο σκυρόδεμα κατασκευάζονται μεγάλου ανοίγματος πλάκες, κελύφη κλειστών σταδίων και άλλα.

Η σπουδαιότητα των ιδιοτήτων του σκυροδέματος στην ασφάλεια ενός δομικού έργου είναι διαφορετική και εξαρτάται από το είδος της κατασκευής, το περιβάλλον που αυτή θα εκτεθεί και την ειδική χρήση που αυτή θα έχει. Άλλες απαιτήσεις υπάρχουν για το σκυρόδεμα από το οποίο θα κατασκευαστεί ένα φράγμα, άλλες για μια οικοδομή, για μια υποθαλάσσια κατασκευή, για μία γέφυρα ή για το πηγάδι μίας γεώτρησης. Οι διαφορές επίσης στις ιδιότητες του σκυροδέματος εξαρτώνται από την παρασκευή του, την ποιότητα των πρώτων υλών και μεταβάλλονται σημαντικά σε συνάρτηση με την βασική του ιδιότητα που είναι οι αντοχές του.

Κεφαλιώδους όμως σημασίας για την πρόβλεψη όλης της μετέπειτα συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων του σκυροδέματος είναι η εμφάνιση στην βασική του πρώτη ύλη που είναι το τσιμέντο και το οποίο σε πολύ μεγάλο βαθμό είναι υπεύθυνο για την ανθεκτικότητα της κατασκευής από το σκυρόδεμα. Για τον λόγο αυτό, για τα ειδικών να απαιτήσεων σκυροδέματα, συνεχώς δημιουργούνται νέοι τύποι ειδικών τσιμεντών. Μερικά από αυτά είναι τα Σύνθετα τσιμέντα Portland (CEM II), Σκωριοτσιμέντα (CEM III), Ποζολανικά τσιμέντα (CEM IV), Σύνθετα τσιμέντα (CEM V). Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν οργανικές επικαλύψεις για την προστασία του σκυροδέματος (μπετοχρώματα), όπως και για την προστασία των μεταλλικών κατασκευών.





*Εικ.2* Κατά προσέγγιση συμμετοχή των πρώτων υλών στο σκυρόδεμα. [9].

### 3. Ενυδάτωση του τσιμέντου Portland

#### 3.1 Ορισμός ενυδάτωσης του τσιμέντου

Ο όρος «ενυδάτωση» δηλώνει το σύνολο των αλλαγών που πραγματοποιούνται όταν άνυδρο τσιμέντο, ή κάποιο από τα συστατικά του, αναμιγνύεται με νερό. Η ενυδάτωση του τσιμέντου είναι μία διαδικασία περισσότερο πολύπλοκη από την απλή μετατροπή ένυδρων ενώσεων στις αντίστοιχες ενυδατωμένες και περιλαμβάνει ένα σύνολο χημικών και φυσικό-μηχανικών μεταβολών που προχωρούν είτε παράλληλα είτε διαδοχικά. Αποτέλεσμα όλων αυτών η πήξη και η ανάπτυξη των αντοχών του τσιμέντου.

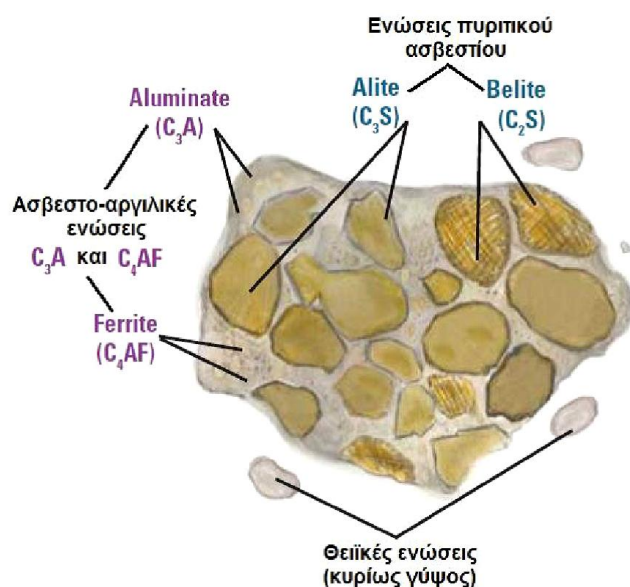
Η ενυδάτωση καλύπτει το χρονικό διάστημα από την ανάμιξη του τσιμέντου με νερό, μέχρις ότου το ενυδατωμένο τσιμέντο αποκτήσει την τελική αντοχή του και περιλαμβάνει τα στάδια της πήξης και της σκλήρυνσης. Κατά την διάρκεια της ενυδάτωσης οι τριχοειδείς πόροι του πήγματος είναι γεμάτοι με νερό. Όταν αυτοί δεν περιέχουν νερό, η ενυδάτωση διακόπτεται. Συνεπώς χρειάζεται συνεχής διαβροχή. Μερική ενυδάτωση του τσιμέντου μπορεί να προκαλέσει ακόμα και η αυξημένη υγρασία του χώρου, αλλά για πλήρη ενυδάτωση απαιτείται η ανάμιξη με ικανή ποσότητα νερού. Ο λόγος νερού προς τσιμέντο καθορίζει τη ρεολογία του μίγματος, την πορεία της ενυδάτωσης και τις ιδιότητες του ενυδατωμένου υλικού και κυμαίνεται συνήθως από 0,3 έως 0,6. Μίγμα νερού τσιμέντου στις παραπάνω αναλογίες καλείται «πάστα τσιμέντου» και με την πρόοδο της ενυδάτωσης παρουσιάζει πήξη και σκλήρυνση. Η πήξη δηλώνει τη σταδιακή απώλεια της πλαστικότητας της πάστας, χωρίς την ανάπτυξη αξιόλογων αντοχών, και ολοκληρώνεται τις πρώτες ώρες μετά την ανάμιξη τσιμέντου-νερού. Η σκλήρυνση είναι το επόμενο στάδιο και περιλαμβάνει την αύξηση της σκληρότητας και την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών. Το μεγαλύτερο μέρος των αντοχών του αποκτά το τσιμέντο με την συμπλήρωση των 28 ημερών από την ανάμιξη του με το νερό. Η διαδικασία της ενυδάτωσης έχει διάρκεια που κυμαίνεται από λίγες ώρες έως και 1-2 χρόνια.

Η διαδικασία της ενυδάτωσης αρχίζει αμέσως μετά την επαφή τσιμέντου-νερού και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας. Η θερμότητα που εκλύεται κατά την ενυδάτωση οφείλεται στη δημιουργία και καταστροφή χημικών δεσμών που λαμβάνουν χώρα με την επίδραση του νερού.

### 3. 2 Αντιδράσεις ενυδάτωσης

Οι ενώσεις (φάσεις) στο κλίνκερ του τσιμέντου είναι κατά προσέγγιση:

		Σύντμηση	Ποσοστό (περίπου), %
Πυριτικό τριασβέστιο	3. CaO .SiO <sub>2</sub>	<b>C<sub>3</sub>S</b> (αλίτης)	50
Πυριτικό διασβέστιο	2. CaO .SiO <sub>2</sub>	<b>C<sub>2</sub>S</b> (βελίτης)	25
Αργιλικό τριασβέστιο	3. CaO .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>C<sub>3</sub>A</b> (σελίτης)	10
Αργιλοσιδηρούχο τετρασβέστιο	4. CaO .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>C<sub>4</sub>AF</b> (φερρίτης)	10
Γύψος	CaSO <sub>4</sub>	<b>CSH<sub>2</sub></b>	5



**Σχήμα 3.1** Κόκκος τσιμέντου στον οποίο εμφανίζονται οι διάφορες φάσεις του κλίνκερ που ενυδατώνονται. [9].

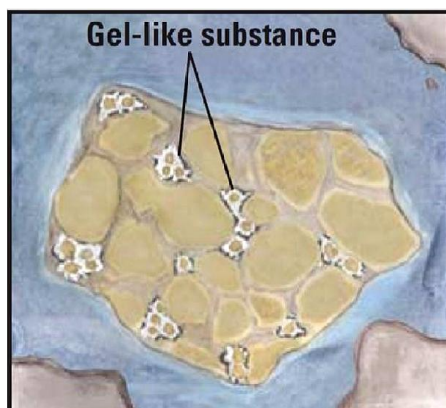
Το σύστημα νερού τσιμέντου είναι ετερογενές και συμμετέχουν τρεις φάσεις: η στερεή (κόκκοι τσιμέντου), η υγρή (νερό και στη συνέχεια ενδιάμεσο διάλυμα) και η αέριος (φουσαλίδες αέρα).

Όταν προστεθεί νερό στο τσιμέντο (σχήμα 3.1) αρχίζουν οι αντιδράσεις της ενυδάτωσης.

Είναι γνωστό ότι μόνο οι ασβεστοπυριτικές ενώσεις (**C<sub>3</sub>S**, **C<sub>2</sub>S**) ευθύνονται, δηλαδή συμμετέχουν στην αύξηση αντοχής (πρώιμης και σε βάθος χρόνου) του σκυροδέματος. Και οι φάσεις C<sub>3</sub>A και C<sub>4</sub>AF ενυδατώνονται, αλλά δεν συμβάλλουν σημαντικά στην αντοχή του σκυροδέματος.

Οι ταχύτητες ενυδάτωσης των ενώσεων (φάσεων) του τσιμέντου κατατάσσονται ως εξής: **C<sub>3</sub>A > C<sub>3</sub>S > C<sub>4</sub>AF > C<sub>2</sub>S**

Το αργλικό τριασβέστιο (C<sub>3</sub>A) και οι θειϊκές φάσεις (π.χ. γύψος), μετά την προσθήκη νερού, δίστανται και αντιδρούν πολύ γρήγορα μεταξύ τους και με μεγάλη έκλυση θερμότητας σχηματίζοντας ενώσεις τύπου γέλης-gel (C-A-S-H) (Σχήμα 3.2) που είναι οι πρόδρομες ενώσεις σχηματισμού στερεής φάσης βελονοειδούς μορφής (εττρινγκίτης). Οι ενώσεις αυτής της μορφής παρεμποδίζουν την πρόσβαση του νερού στις αργλικές φάσεις, οπότε οι αντιδράσεις σχηματισμού τους επιβραδύνονται και η έκλυση θερμότητας μειώνεται, λόγω και του μικρού % ποσοστού της αργλικής φάσης στο τσιμέντο. Οι θειϊκές ενώσεις προστίθενται στο τσιμέντο με στόχο τον έλεγχο της ταχύτητας ενυδάτωσης των αργλικών φάσεων. Όταν η περιεκτικότητα σε θειϊκές ενώσεις στο τσιμέντο είναι χαμηλή, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία (σχεδόν ακαριαία) πήξη (flash set) της τσιμεντοκοινίας, ενώ μεγάλη περιεκτικότητά τους προκαλεί την παραγωγή ιζήματος ή κακή πήξη (false set), η οποία διορθώνεται με επιπλέον αναμόχλευση του μείγματος. Οι ενώσεις τύπου γέλης (C-A-S-H) μετατρέπονται σε εττρινγκίτη (στερεή φάση βελονοειδούς μορφής) και συμβάλλουν ελάχιστα στην πρώιμη αντοχή.

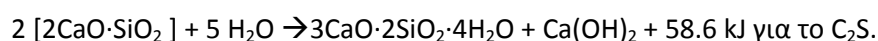
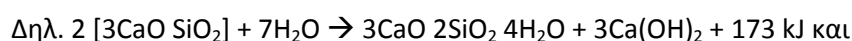
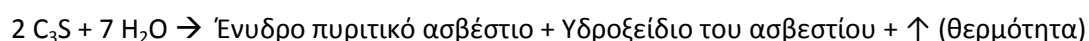


**Σχήμα 3.2** Ενώσεις τύπου γέλης – gel (C-A-S-H) από την υδρόλυση του C<sub>3</sub>A και της γύψου [9].

Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων ενυδάτωσης των αργιλικών φάσεων και τη δημιουργία των ενώσεων γέλης, λόγω και της σχετικής μικρής διάρκειας του φαινομένου (2-4 ώρες περίοδος ωρίμανσης), το σκυρόδεμα έχει χαμηλή θερμοκρασία, είναι πλαστικό και έχει χαμηλό ιξώδες (είναι ακόμη εργάσιμο).

Σχεδόν αμέσως μετά τη λήξη της περιόδου ωρίμανσης, το  $C_3S$  αντιδρά πολύ γρήγορα με το νερό, απελευθερώνοντας ιόντα  $Ca^{+}$  και  $(OH)^{-}$ , σύμφωνα με την αντίδραση υδρόλυσης. Η απελευθέρωση ιόντων  $Ca^{+}$  και  $(OH)^{-}$  από το πυριτικό τριασβέστιο επιταχύνει την αντίδραση της υδρόλυσης, με ταυτόχρονη πολύ μεγάλη απελευθέρωση θερμότητας. Το pH του περιβάλλοντος γίνεται, λόγω της παρουσίας των ιόντων  $(OH)^{-}$  περίπου 12. Όμως, αυτή η αρχική υδρόλυση επιβραδύνεται γρήγορα μετά την έναρξη της ενυδάτωσης. Ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται σχετικώς σύντομα και συνοδεύεται από μείωση της εκλυόμενης ποσότητας θερμότητας. Η παραγωγή ιόντων  $Ca^{+}$  και  $(OH)^{-}$  (υδρόλυση) συνεχίζεται με χαμηλότερο ρυθμό μέχρι κορεσμού του συστήματος. Αφού συμβεί αυτό, δηλαδή αφού το διάλυμα γίνει υπέρκορο σε ιόντα ασβεστίου και οδηγείται στην παραγωγή νέων φάσεων, όπως:

- Κρυστάλλων υδροξειδίου του ασβεστίου και
- Ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων ινώδους μορφής, οι οποίες προσκολλώνται πάνω στα αδρανή και προσδίδουν αντοχή στο σκυρόδεμα, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις ενυδάτωσης των πυριτικών φάσεων ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ):

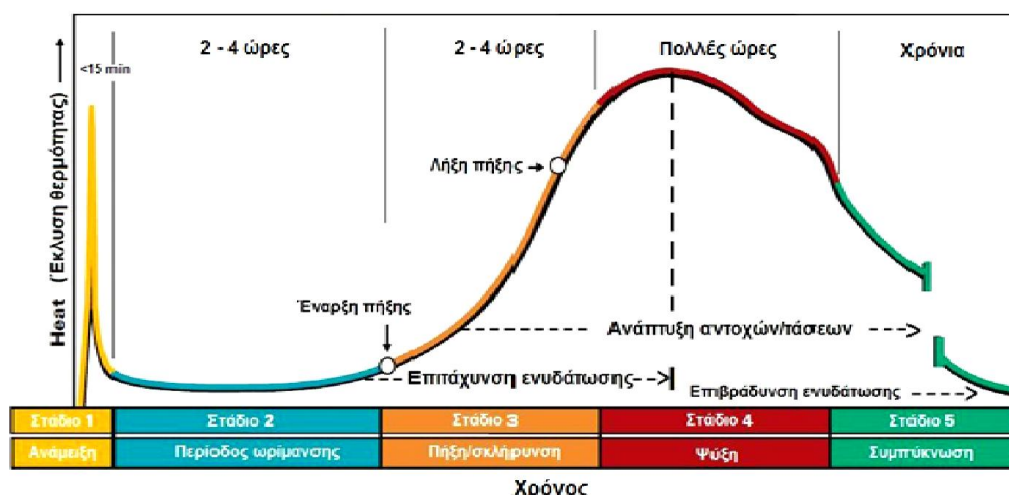


Ο σχηματισμός κρυστάλλων υδροξειδίου του ασβεστίου και ένυδρου πυριτικού ασβεστίου δημιουργούν τους «πυρήνες» γύρω από τους οποίους αρχίζει να συσσωρεύεται μεγαλύτερη ποσότητα ένυδρου πυριτικού ασβεστίου. Οι κρύσταλλοι του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου διαρκώς μεγαλώνουν εμποδίζοντας τα μόρια του νερού να προσεγγίσουν το μη ενυδατωμένο πυριτικό τριασβέστιο. Ο ρυθμός της αντίδρασης ρυθμίζεται τώρα πλέον από το ρυθμό διάχυσης των μορίων του νερού διαμέσου της επικάλυψης του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου. Το πάχος της επικάλυψης διαρκώς μεγαλώνει προκαλώντας μείωση του ρυθμού παραγωγής ένυδρου πυριτικού ασβεστίου.

Ο σχηματισμός των φάσεων αυτών παράγει θερμότητα και μικρή διόγκωση, ενώ η έναρξη συνένωσης των παραπάνω ενώσεων προσδίδει αρχικά στο μίγμα μικρή συνοχή και η φάση αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης πήξης (initial set) (Σχήμα 3.3). Όσο συνεχίζεται η συνένωση αυτών των φάσεων, το σκυρόδεμα αποκτά σημαντική αντοχή ώστε κάποια χρονική στιγμή γίνεται «βατό». Αυτό χαρακτηρίζεται ως σημείο τελικής πήξης (final set).

Το  $C_3S$  ευθύνεται για την αύξηση της αντοχής του σκυροδέματος τις πρώτες 7 ημέρες μετά τη διάστρωσή του (αντιδρά πολύ γρηγορότερα με το νερό), ενώ το  $C_2S$  αντιδρά με αργότερους ρυθμούς και αυξάνει την αντοχή του σκυροδέματος στα μετέπειτα στάδια.

Στο Σχήμα 3.3 φαίνονται τα στάδια ενυδάτωσης του τσιμέντου, η κατά προσέγγιση χρονική διάρκειά τους και επίσης ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας. Στο στάδιο 1 φαίνεται η μικρή χρονική διάρκεια του σταδίου της υδρόλυσης της φάσης  $C_3A$  του τσιμέντου [απελευθέρωση ιόντων  $Ca^{+}$  και  $(OH)^{-}$ ], που συνοδεύεται από υψηλό ρυθμό έκλυσης θερμότητας και αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος κατά πολλούς βαθμούς. Το στάδιο 2 είναι γνωστό ως στάδιο ωρίμανσης (dormancy period), έχει χρονική διάρκεια 2-4 ώρες και είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το σκυρόδεμα διατηρεί πλαστικές ιδιότητες δηλ. μπορεί να μεταφερθεί στον τόπο του έργου και να διαστρωθεί, πριν αρχίσει να πήζει και να σκληρύνεται. Μετά το στάδιο 2 αρχίζει η κύρια αντίδραση της ενυδάτωσης των πυριτικών φάσεων, δηλαδή η σταδιακή πήξη και σκλήρυνση του σκυροδέματος με παράλληλη έκλυση σημαντικής ποσότητας θερμότητας από την ενυδάτωση κατ' αρχήν του  $C_3S$ . Οι φάσεις αυτές αναφέρονται στα στάδια 3 και 4. Το στάδιο 5 αρχίζει πρακτικά μετά την πάροδο 36 ωρών και κατά τη διάρκειά του συνεχίζεται ο αργός σχηματισμός ένυδρων πυριτικών ενώσεων, εφόσον βέβαια συνεχίζουν να υπάρχουν μη ενυδατωμένες πυριτικές ενώσεις, παρουσία νερού και πρόσβαση του νερού σε αυτές.



**Σχήμα 3.3** Ρυθμός έκλυσης θερμότητας και ανάπτυξη αντοχών κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland [9].

### 3. 3 Επίδραση των φάσεων ενυδάτωσης στο τσιμέντο

Στο τσιμέντο υπάρχει ένα μέρος του CaO που χαρακτηρίζεται σαν ελεύθερο, δηλ. δεν περιέχεται στις ασβεστοπυριτικές ή ασβεστοαργλικές ενώσεις. Το ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου με το νερό σχηματίζει  $\text{Ca(OH)}_2$ . Ομοίως υδροξείδιο του ασβεστίου σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση του αλίτη και του βελίτη, και σχηματίζει την φάση του πορτλαντίτη. Το υδροξείδιο του ασβεστίου όμως δεν είναι αδιάλυτο στο νερό. Όταν διαλυθεί στο νερό μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας σχηματίζει ανθρακικό ασβέστιο. Το  $\text{CaCO}_3$  έχει μεγαλύτερο μοριακό όγκο από το  $\text{Ca(OH)}_2$ . Έτσι αυξανόμενου του ποσού του  $\text{CaCO}_3$  ασκούνται εσωτερικά πιέσεις στο σκυρόδεμα με αποτέλεσμα την ρηγμάτωσή του. Επιπλέον η πτώση του pH του σκυροδέματος, λόγω της ανθρακοποίησης, εάν φτάσει στην επιφάνεια του σιδηροπλισμού διευκολύνει την διάβρωση του. Η ταχύτητα της ενανθράκωσης αυξάνει με την θερμοκρασία. Ο ρόλος της υγρασίας είναι πιο σύνθετος. Σε ξηρό περιβάλλον ο πορτλαντίτης παραμένει αδιάλυτος και δεν αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα. Όσο όμως η υγρασία αυξάνει ο πορτλαντίτης διαλύεται και αντιδρά προς ανθρακικό ασβέστιο. Όταν όμως η υγρασία φθάσει τιμές υψηλότερες του 80%, οι πόροι γεμίζουν από νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα έχει πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό και έτσι η ανθρακοποίηση σταματά. Η πλέον ευνοϊκή τιμή της σχετικής υγρασίας για την ανθρακοποίηση είναι 60%. Την ίδια δράση με το  $\text{CO}_2$  της ατμόσφαιρας εμφανίζουν τα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά που περιέχονται στο νερό. Μόνο πολύ μαλακά νερά έχουν την ικανότητα να διαλύουν τον πορτλαντίτη.

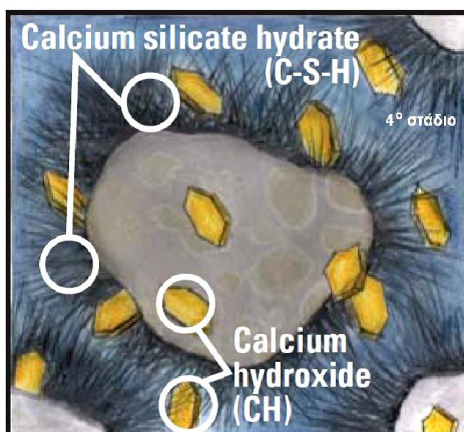
Ο πορτλαντίτης υπάρχει ανεξάρτητα από την ύπαρξη της ελεύθερας άσβεστου. Η ελεύθερη άσβεστος αφενός αυξάνει το ποσό του πορτλαντίτη και αφετέρου αυξάνει λόγω της διάλυσης της στο πορώδες. Και τα δύο αυξάνουν την προσβολή από ανθρακοποίηση. Από την άλλη όμως πλευρά το ελεύθερο CaO επιταχύνει την σκλήρυνση του σκυροδέματος και δίνει υψηλότερες αντοχές σε θλίψη. Τελικά η περιεκτικότητα σε ελεύθερο CaO είναι ένας συμβιβασμός μεταξύ αντοχής σε θλίψη και αντοχής σε διάβρωση. Το ποσό του ελεύθερου CaO στο τσιμέντο πόρτλαντ πρέπει να είναι μικρότερο του 2%.

Ένα ακόμη σημαντικό σημείο είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ελεύθερο MgO. Το MgO με το νερό σχηματίζει βρουσίτη  $\text{Mg(OH)}_2$ . Το υδροξείδιο με τη σειρά του αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας (όπως και ο πορτλαντίτης) προς ανθρακικό μαγνήσιο, που είναι επίσης μεγαλομοριακό (και μάλιστα μεγαλομοριακότερο του ανθρακικού ασβεστίου) και προκαλεί ρηγματώσεις. Το MgO στην κρυσταλλική του μορφή

αντιδρά αρκετά αργά με το νερό. Στην άμορφη μορφή του αντιδρά πιο γρήγορα. Ακόμη ιόντα μαγνησίου, που περιέχονται στο νερό, αντικαθιστούν το ασβέστιο στον πορτλαντίτη και έχουν την ίδια επίδραση με το οξείδιο του ασβεστίου. Για τους λόγους αυτούς το οξείδιο του μαγνησίου που περιέχεται στο τσιμέντο πόρτλαντ πρέπει να είναι λιγότερο από 5%.

Η περιεκτικότητα του τσιμέντου πόρτλαντ σε  $C_3A$  είναι ακόμη ένα αξιοπρόσεκτο σημείο από άποψη διάβρωσης. Το  $C_3A$  κατά την πήξη του τσιμέντου αντιδρά με τον περιεχόμενο γύψο και νερό και σχηματίζει τον μεγαλομοριακό εντριγκίτη (όπως ήδη περιγράφηκε στις αντιδράσεις ενυδάτωσης). Η αντίδραση αυτή είναι η σημαντικότερη από άποψη διάβρωσης του σκυροδέματος. Για τον λόγο αυτό η προσθήκη του γύψου στο τσιμέντο πόρτλαντ είναι αυστηρά περιορισμένη. Όμως ο σχηματισμός του εντριγκίτη ( $C_6AS_3H_{32}$ ) δεν συμβαίνει μόνο κατά την πήξη. Μπορεί να συμβεί μετά την πήξη με τη βοήθεια θεικών αλάτων διαλυμένων στο νερό ή με το τριοξείδιο του θείου. Επομένως η περιεκτικότητα σε  $C_3A$  είναι πολύ σημαντική από άποψη διάβρωσης του τσιμέντου πόρτλαντ ιδιαίτερα από τα θειικά ιόντα. Η περιεκτικότητα του  $C_3A$  στο τσιμέντο πόρτλαντ κυμαίνεται από 6 μέχρι 16%. Για την αποφυγή των κινδύνων της διάβρωσης συνήθως η περιεκτικότητα του περιορίζεται κάτω του 11%. Εάν όμως το σκυρόδεμα πρόκειται να εκτεθεί σε πυκνά διαλύματα θεικών αλάτων τότε είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί άλλο είδος τσιμέντου.

Από την άλλη όμως πλευρά το  $Al_2O_3$  δεν είναι ανεπιθύμητη πρόσμιξη στο κλίνκερ. Χωρίς την παρουσία αργιλίου η σύνθεση του  $C_2S$  είναι δύσκολη. Ακόμη το οξείδιο του αργιλίου δίνει την συνεργασιμότητα και την πλαστικότητα στο κλίνκερ. Τέλος η παρουσία του οξειδίου του αργιλίου στο σκυρόδεμα χρησιμεύει στην δέσμευση των χλωριόντων που προωθούν την διάβρωση του σιδηροπλισμού.



**Σχήμα 3.4** Φαίνεται ο σχηματισμός ενώσεων ένυδρου πυριτικού ασβεστίου, εντριγκίτη (C-S-H) και κρυστάλλωσης υδροξειδίου του ασβεστίου [9].



## **4. Παράγοντες που επιδρούν στην αντοχή και ανθεκτικότητα του σκυροδέματος**

### **4.1 Ο λόγος νερού προς τσιμέντο**

Επειδή η αντοχή του σκυροδέματος εξαρτάται κυρίως από την αντοχή του συνδετικού μέσου δηλαδή του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού, ο παράγοντας W/C είναι καθοριστικός για την μελέτη της σύνθεσης του σκυροδέματος ώστε αυτό να αποκτήσει την επιθυμητή αντοχή. Εξ' άλλου η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος στις επιδράσεις του περιβάλλοντος εξαρτάται από την διαπερατότητα του (σε νερό ή σε αέρια) η οποία, επειδή τα συνήθη αδρανή έχουν μικρή διαπερατότητα, εξαρτάται από το ποσοστό των χώρων του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού. Έτσι λιγότεροι και μικρότεροι πόροι συντελούν σε μικρότερη διαπερατότητα. Επομένως ο κοινός καθοριστικός παράγοντας τόσο για την αντοχή, όσο και για την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος είναι ο λόγος W/C, όσο μικρότερος είναι τόσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή και η ανθεκτικότητα.

### **4.2 Το πορώδες**

Το σκυρόδεμα όπως και οι φυσικοί λίθοι, δεν είναι υλικό απόλυτα συμπαγές και πλήρες, αλλά περιέχει πλήθος από μικροσκοπικές και μακροσκοπικές κοιλότητες. Οι κοιλότητες αυτές είναι κενές από στερεό υλικό, γι' αυτό και ονομάζονται πόροι ή κενά. Το σύνολο αυτών των κοιλότητων το ονομάζουμε πορώδες του σκυροδέματος. Οι κοιλότητες αυτές μπορεί να περιέχουν αέρα ή να είναι γεμάτες νερό.

Ανάλογα με την προέλευση τους διακρίνονται σε κατηγορίες:

- πόροι των αδρανών υλικών, δηλαδή πόροι των κόκκων της άμμου και των σκύρων.
- πόροι που δημιουργούνται από εγκλεισμό φυσαλίδων αέρα μέσα στο τσιμεντοκονίαμα.
- πόροι ή τριχοειδή κενά που δημιουργούνται μέσα στην τσιμεντοκονία μετά την εξάτμιση του νερού που περισσεύει.
- κοιλότητες μεταξύ τσιμεντοκονιάματος και αδρανών, είτε από κακή πρόσφυση μεταξύ τους, είτε λόγω συστολής του τσιμεντοκονιάματος, είτε από το νερό που συγκεντρώνεται στην κάτω κυρίως πλευρά των κόκκων, λόγω της εξίδρωσης του μίγματος.
- μακροσκοπικές κοιλότητες που προέρχονται από κακή συμπύκνωση

- τριχοειδή κενά δημιουργημένα μετά τις μικρορηγματώσεις που οφείλονται στις συστολές του τσιμεντοκονιάματος ή και στις εξωτερικές καταπονήσεις.

Στην μείωση του πορώδους συντείνουν οι εξής παράγοντες:

- α) η ελάττωση του νερού και επομένως η ελάττωση των πόρων που δημιουργούνται από την εξάτμιση του νερού που περισσεύει.
- β) η κοκκομετρική διαβάθμιση των αδρανών που πλησιάζει στην άριστη περιοχή, δηλαδή πυκνότερη δομή αδρανών.
- γ) η καλή ποιότητα και καθαρότητα των αδρανών για την καλύτερη προσκόλληση της τσιμεντοκονίας. Τα ασβεστολιθικά πετρώματα π.χ. έχουν καλύτερη πρόσφυση από όση έχουν τα πυριτικά.
- δ) η αποτελεσματική συμπύκνωση του νωπού σκυροδέματος.
- ε) η καλή συντήρηση για την αποφυγή ρηγματώσεων κατά την διάρκεια της πήξης.

Ένα σημαντικό ερώτημα είναι πόσο νερό χρειάζεται το τσιμέντο για να ενυδατωθεί πλήρως. Εκτός των θεωρητικών υπολογισμών στην πράξη το σκυρόδεμα πρέπει να έχει μια κατάλληλη τιμή εργασιμότητας (εξηγείται παρακάτω η έννοια της εργασιμότητας) ώστε να είναι δυνατό να μορφοποιηθεί σε καλούπια. Η ελάχιστη τιμή του λόγου νερού προς τσιμέντο θεωρείται ότι είναι 0,4 αλλά οι συνήθεις τιμές του λόγου αυτού είναι 0,45-0,65. Τελικά η τιμή του λόγου νερού προς τσιμέντο είναι ένας συμβιβασμός μεταξύ καλής εργασιμότητας και μικρού πορώδους.

#### **4. 2α Εργασιμότητα**

Με τον όρο «εργάσιμο» ή «εργασιμότητα» χαρακτηρίζουμε γενικά την ευκολία με την οποία μπορούμε να μεταφέρουμε, διαστρώσουμε και συμπυκνώσουμε το σκυρόδεμα. Ένας άλλος τρόπος ορισμού της έννοιας της εργασιμότητας μπορεί να δοθεί προσδιορίζοντας το έργο που απαιτείται για την υπερνίκηση των εσωτερικών τριβών μέχρι να πετύχουμε πλήρη συμπύκνωση.

#### **4. 2β Σχέση εργασιμότητας και νερού**

Το εργάσιμο αυξάνεται γενικά όσο αυξάνεται το νερό ανάμιξης, δηλαδή η ρευστότητα εξαρτάται περισσότερο από την ποσότητα του νερού ανάμιξης και πολύ λιγότερο από τον λόγο νερού προς τσιμέντου. Για την ίδια ρευστότητα το απαιτούμενο νερό ελαττώνεται γενικά όσο ελαττώνεται η ειδική επιφάνεια των αδρανών. Έτσι ελαττώνεται όσο

αυξάνεται ο μέγιστος κόκκος (αυξάνεται δηλαδή το χονδρόκοκκο υλικό). Από την άλλη πλευρά όμως ή αύξηση του μέγιστου κόκκου και των χονδρόκοκκων αδρανών συντελεί στη μείωση της πλαστικότητας και της συνοχής με κίνδυνο την απόμειξη, δηλαδή το φαινόμενο της διαφορικής καθ' ύψος κατανομής των αδρανών που έχει ως αποτέλεσμα «ασθενή» σκυροδέματα.

### **4.3 Συμπύκνωση**

Με την συμπύκνωση γίνεται προσπάθεια μείωσης των κενών του αέρα στο σκυρόδεμα σε περιεκτικότητα μικρότερη από 1%. Επιπλέον επιτυγχάνεται η μέγιστη πυκνότητα του σκυροδέματος μέσω της ταξινόμησης των αδρανών σε πυκνή διάταξη. Με τη δόνηση κατά την χύτευση, η περίσσεια του νερού και του τσιμεντοπολτού, της πάστας καθώς και εγκλωβισμένος αέρας οδηγούνται προς την επιφάνεια του σκυροδέματος, μειώνοντας έτσι το πορώδες. Με τον τρόπο αυτό υπάρχει προσωρινή αύξηση της διαπερατότητας κατά την κατακόρυφη διεύθυνση λόγω της δημιουργίας των τριχοειδών πόρων, οι οποίοι όμως σφραγίζονται με την πρόοδο της ενυδάτωσης. Τα αδρανή περιστρέφονται και κατακαθίζουν υπό την επίδραση του βάρους τους, αποκτώντας την μέγιστη πυκνότητα. Ο τσιμεντοπολτός αναδύεται στην επιφάνεια γεμίζοντας τα κενά και σφηνώνοντας τα αδρανή.

Η συμπύκνωση του σκυροδέματος αποτελεί την σημαντικότερη φάση στην επεξεργασία του, διότι για κάθε 1% φυσαλίδων αέρων που αφήνεται εγκλωβισμένο στο σκυρόδεμα μειώνεται κατά 4-5% η θλιπτική αντοχή του [84].

### **4.4 Συντήρηση**

Η συντήρηση του σκυροδέματος συνίσταται στην διατήρηση ευνοϊκών συνθηκών υγρασίας και θερμοκρασίας ώστε να προχωρήσουν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης. Ο ελάχιστος χρόνος συντήρησης εκτιμάται στις 7 ημέρες. Η συντήρηση γίνεται με σκοπό να βοηθήσει το σκυρόδεμα να συγκρατήσει την σωστή υγρασία για να γίνει η ενυδάτωση του τσιμέντου και να προστατεύσει το σκυρόδεμα από τις απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας. Η ποιότητα της συντήρησης συμβάλλει στην διαπερατότητα του σκυροδέματος και επομένως στην ανθεκτικότητα του όπως φαίνεται παρακάτω.

#### 4.5 Η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος

Η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος είναι η πλέον σημαντική του ιδιότητα καθόσον αποτελεί την συνισταμένη πολλών ιδιοτήτων και καθορίζει την αντοχή της κατασκευής στο χρόνο. Σύγκειται από τρεις ομάδες παραγόντων όπως είναι οι παράγοντες που αναφέρονται 1) στην διαπερατότητα 2) στις περιβαλλοντικές συνθήκες και 3) στις φυσικές ή χημικές επιδράσεις. Οι παράγοντες αυτοί πολλές φορές αλληλοκαλύπτονται σε σημείο που η φθορά του σκυροδέματος πολλές φορές να αποδίδεται στην συνδυασμένη δράση τους.

Η διαπερατότητα εξαρτάται από την σύσταση του τσιμέντου, τον λόγο N/T, το πορώδες, την συμπύκνωση, την συντήρηση και την ύπαρξη ρωγμών. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες επηρεάζονται από την διαθέσιμη υγρασία, την παρουσία διαβρωτικών ουσιών στο νερό και την θερμοκρασία, ενώ η τρίτη κατηγορία χωρίζεται στις μηχανικές φυσικές και χημικές επιδράσεις. Στις μηχανικές επιδράσεις επιγραμματικά αναφέρονται τα επιβαλλόμενα φορτία και οι επιβαλλόμενες παραμορφώσεις όπως η διαφορική καθίζηση, η συστολή ξήρανσης, ο ερπυσμός, ο σεισμός, και οι θερμοκρασιακές μικροαλλαγές. Στις φυσικές επιδράσεις υπάγονται η μηχανική φθορά (απότριψη, υδροφθορά) και ακραίες θερμοκρασίες (παγετός πυρκαγιά). Τέλος στις χημικές ή βιολογικές επιδράσεις αναφέρονται τα οξέα οι βάσεις τα άλατα και τα βακτηρίδια.

#### 4.6 Η διαπερατότητα του σκυροδέματος

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την διαπερατότητα και μέσω αυτής την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος, καθώς και ο τρόπος που καθένας δρα επιγραμματικά έχουν ως εξής:

- Σύσταση του τσιμέντου. Όταν το σκυρόδεμα περιέχει τσιμέντο σε ποσότητα μεγαλύτερη από  $300 \text{ kg/m}^3$  και παράλληλα έχει μικρό N/T και έχει γίνει προσεκτική συντήρηση, τότε θα έχει μικρή διαπερατότητα.
- Λόγος N/T. Όταν ο λόγος υπερβεί την τιμή 0,6, υπάρχει δυσανάλογη αύξηση της διαπερατότητας επειδή αυξάνεται το μέγεθος και ο αριθμός των τριχοειδών πόρων.
- Πορώδες. Το μέγεθος και η κατανομή των πόρων καθώς και η ποσότητα νερού που περιέχουν, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την διαπερατότητα του σκυροδέματος. Συνήθως η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε φυσικές και χημικές επιδράσεις μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε τριχοειδείς πόρους.

## 5. Μηχανική συμπεριφορά των υλικών

### 5.1 Κατηγορίες μηχανικών δοκιμών

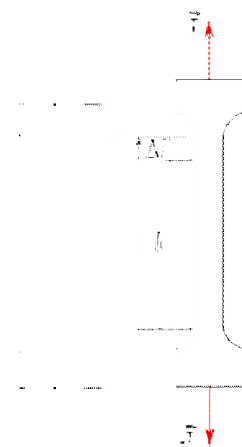
Οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών αφορούν τη συμπεριφορά τους υπό εξωτερικές μηχανικές φορτίσεις και εκφράζουν την αντίστασή τους σ' αυτές. Η μηχανική συμπεριφορά των υλικών είναι πολύ σημαντική, τόσο για την απευθείας χρήση τους σε κατασκευές, όσο και για την επιλογή του τρόπου διαμόρφωσης τους σε συγκεκριμένη γεωμετρία. Οι μηχανικές δοκιμές έχουν ως σκοπό τον έλεγχο των μηχανικών τους ιδιοτήτων και χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες: α) στις καταστρεπτικές μεθόδους (άμεσοι μέθοδοι), στις οποίες απαιτείται καταστροφή του δοκιμίου. β) στις μη καταστρεπτικές μεθόδους (έμμεσοι μέθοδοι), στις οποίες δεν απαιτείται καταστροφή του δοκιμίου.

Στην κατηγορία των δοκιμών με καταστροφή του δοκιμίου ανήκουν βασικά οι μηχανικές δοκιμές, που έχουν ως αντικειμενικό στόχο τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Τέτοιες δοκιμές είναι η δοκιμή εφελκυσμού και θλίψεως (κάμψεως, ψαλιδισμού, στρέψης), δοκιμή σκληρότητας, δοκιμή κρούσης, δοκιμή κόπωσης, δοκιμή ερπυσμού.

### 5.2 Αντοχή σε εφελκυσμό

Εφελκυσμός (tension) ονομάζεται η εντατική κατάσταση κατά την οποία σε ένα σώμα ασκούνται δυνάμεις αντίθετης φορά που τείνουν να το επιμηκύνουν. Ο εφελκυσμός είναι μία από τις δύο μονοαξονικές εντατικές καταστάσεις ενός παραμορφώσιμου στερεού σώματος. Η άλλη μονοαξονική εντατική κατάσταση είναι η θλίψη.

Η δοκιμή του εφελκυσμού, είναι ίσως η σημαντικότερη της πειραματικής αντοχής των υλικών. Με την δοκιμή αυτή κατασκευάζεται το διάγραμμα τάσεων - παραμορφώσεων και προσδιορίζονται το μέτρο Ελαστικότητας και τα χαρακτηριστικά για κάθε υλικό τασικά όρια (αναλογίας, ελαστικότητας, διαρροής, θραύσεως και η μέγιστη αντοχή) καθώς επίσης και διάφορα ενεργειακά μεγέθη, όπως η ελαστική ανάπαυση.



### 5.3 Αντοχή σε θλίψη

Στην απλή θλίψη (simple compression), τα φορτία που επιβάλλονται στα σώματα είναι αντίθετης φοράς από αυτά της περιπτώσεως του εφελκυσμού και προκαλούν ελάττωση (βράχυνση) της διαστάσεως των σωμάτων κατά την διεύθυνση στην οποία επενεργούν. Επομένως στην θλίψη, κατά την επιβολή των φορτίων έχουμε αύξηση της εγκάρσιας διαστάσεως των σωμάτων, δηλαδή το αντίθετο απ' ότι συμβαίνει στον εφελκυσμό. Για την μελέτη της αντοχής των υλικών σε θλιπτικές καταπονήσεις, κατασκευάζουμε (όπως και στον εφελκυσμό) το διάγραμμα τάσεων - παραμορφώσεων. Για την κατασκευή ενός τέτοιου διαγράμματος, χρησιμοποιούμε τυποποιημένα (σύμφωνα με τους κανονισμούς) κυλινδρικά ή κυβικά δοκίμια.

Η δοκιμή αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία για τα ψαθυρά υλικά (π.χ. τα κατασκευαστικά υλικά όπως σκυρόδεμα, πέτρες, μάρμαρα, χυτοσίδηρος, ξύλο), τα οποία τοποθετούνται στις κατασκευές έτσι ώστε να καταπονούνται με θλιπτικά φορτία συνηθέστερα απ' ότι τα όλκιμα υλικά. Όλκιμο υλικό είναι αυτό που δέχεται σχετικά μεγάλη παραμόρφωση μέχρι το σημείο θραύσης, ενώ ψαθυρό υλικό είναι αυτό που θραύεται πριν αποκτήσει μεγάλη παραμόρφωση.

Καθώς το αξονικό φορτίο αυξάνεται βαθμιαία, μετριέται η συνολική βράχυνση σε κάθε αύξηση του φορτίου και αυτό συνεχίζεται μέχρι την θραύση του δοκιμίου. Γνωρίζοντας το αρχικό εμβαδό της διατομής του δοκιμίου, η ορθή τάση, που συμβολίζεται με  $\sigma$ , μπορεί να υπολογιστεί για οποιαδήποτε τιμή του αξονικού φορτίου από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma = \frac{P}{A}$$

Όπου  $\sigma$  η **τάση** σε ΜΡα, το  $P$  συμβολίζει το αξονικό **φορτίο** σε Ν και το  $A$  το αρχικό εμβαδό της **διατομής** σε mm<sup>2</sup>. Αν έχουμε πολλά ζεύγη τιμών ορθής τάσης  $\sigma$  και ανηγμένης παραμόρφωσης  $\epsilon$ , μπορούμε να προσδιορίσουμε αντίστοιχα σημεία σε ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Έτσι σχηματίζεται η καμπύλη τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης ή το διάγραμμα τάσεων – παραμορφώσεων του υλικού για τον συγκεκριμένο τύπο φόρτισης.

Για οποιοδήποτε υλικό στο οποίο η σχέση μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης είναι γραμμική ισχύει ο νόμος του Hooke, ο οποίος περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma = E \times \epsilon \rightarrow E = \frac{\sigma}{\epsilon}, \text{ όπου } E: \text{ μέτρο Ελαστικότητας}$$

Η ποσότητα  $E$ , δηλαδή ο λόγος της τάσης προς την ανηγμένη παραμόρφωση, λέγεται μέτρο ελαστικότητας του υλικού.

#### 5.4 Αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος

Η μονοαξονική θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος,  $f_c$ , αποτελεί το πιο χαρακτηριστικό μέγεθος του υλικού και μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί πειραματικά. Για το λόγο αυτό βασικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού (όπως το μέτρο ελαστικότητας) που απαιτούνται για το σχεδιασμό των κατασκευών και των οποίων ο προσδιορισμός είναι λιγότερο ευχερές, εκφράζονται συνήθως, συναρτήσει του μεγέθους αυτού. Επιπλέον, η θλιπτική αντοχή αποτελεί γενικό δείκτη της ποιότητας του σκυροδέματος, γιατί όλες σχεδόν, οι ιδιότητες του σκληρυμένου σκυροδέματος (υδατοστεγανότητα, αντοχή σε επιφανειακή φθορά, ανθεκτικότητα κλπ), βελτιώνονται με τη μείωση της διαπερατότητας του σκυροδέματος η οποία σχετίζεται με το πορώδες του υλικού το οποίο είναι καθοριστικός παράγοντας της θλιπτικής αντοχής του.

Η αντοχή του σκυροδέματος σε μονοαξονική θλίψη προσδιορίζεται με επιπόνηση σε κεντρική θλίψη δοκιμίων από σκυροδέμα, οριζόμενη ως η μέγιστη τάση θράυσεως των δοκιμίων. Τα αποτελέσματα αυτού του προσδιορισμού για ηλικία σκυροδέματος 28 ημερών και για συμβατικές συνθήκες παρασκευής, συντήρησης και δοκιμασίας των δοκιμίων (που προδιαγράφονται στους κανονισμούς τεχνολογίας σκυροδέματος) χρησιμοποιούνται για να χαρακτηρίσουν την ποιότητα του υλικού και αναγράφονται μετά το συμβολισμό C του σκυροδέματος. Έτσι, C16/20 σημαίνει σκυροδέμα με χαρακτηριστικές αντοχές κυλίνδρου και κύβου 16 MPa και 20 MPa, αντίστοιχα. Η αντοχή του κύβου προκύπτει μεγαλύτερη από αυτήν του κυλίνδρου λόγω της ευνοϊκής επιρροής της τριαξονικότητας που αναπτύσσεται στις περιοχές επαφής του δοκιμίου με τις πλάκες της μηχανής. Η επιρροή αυτή εκτείνεται σε όλο το ύψος του κυβικού δοκιμίου, ενώ στα κυλινδρικά μηδενίζεται στην μεσαία περιοχή.

Επειδή η ενυδάτωση του τσιμέντου συνεχίζεται για πάρα πολλά χρόνια μετά τη σκυροδέτηση, η αντοχή γενικώς αυξάνεται με το χρόνο. Η αντοχή του σκυροδέματος με τσιμέντου Portland τύπου II (κοινό τσιμέντο) στις 7 και 14 ημέρες είναι μικρότερη περίπου κατά 30% και 20%, αντίστοιχα, της αντοχής των 28 ημερών, ενώ στους 3 μήνες μεγαλύτερη κατά 15-20%, σε 1 χρόνο κατά 25-40% και σε 3 χρόνια κατά 50% περίπου. Μετρήσεις έχουν δείξει ότι η αντοχή 25 χρόνια μετά τη σκυροδέτηση μπορεί να είναι περίπου 2 έως και 3 φορές μεγαλύτερη από αυτήν των 28 ημερών.

## 5.5 Μέτρο ελαστικότητας του σκυροδέματος

Το μέτρο ελαστικότητας ( $E_c$ ) εκφράζει το μέτρο αντίστασης του σκυροδέματος στην παραμόρφωσή του υπό μονοαξονική επιπόνηση και προσδιορίζεται ως η κλίση της καμπύλης τάσεων ( $\sigma$ ) – παραμορφώσεων ( $\epsilon$ ) κυλινδρικών ή πρισματικών δοκιμίων υπό μονοαξονική βραχυχρόνια θλιπτική επιπόνηση.

Το κύριο αίτιο της μη γραμμικής παραμορφωσιακής συμπεριφοράς του σκυροδέματος, όπως φαίνεται από την καμπύλη μορφή του διαγράμματος τάσεων – παραμορφώσεων του σχήματος, είναι η ρηγμάτωση που υφίσταται το υλικό αυτό κατά τη διάρκεια της φόρτισης, αλλά και πριν από αυτή. Σε μικροσκοπικό επίπεδο παρατήρησης, οι ρωγμές στο σκυρόδεμα προϋπάρχουν της φόρτισης και οφείλονται στην «πολυφασική» φύση του υλικού. Λόγω των διαφορετικών μηχανικών ιδιοτήτων των επιμέρους φάσεων (συστατικών), προκαλούνται συγκεντρώσεις τάσεων στις διεπιφάνειες μεταξύ των συστατικών (όταν το υλικό επιπονεύεται από διάφορες έμμεσες δράσεις όπως ενδογενείς ή εξωγενείς θερμοκρασιακές μεταβολές, συστολή ξήρανσης κλπ). Κατά κάποιον τρόπο οι μικρορωγμές αποτελούν ένα πρόσθετο κύριο «συστατικό» του σκυροδέματος (εκτός από το ενυδατωμένο τσιμέντο και τα αδρανή) καθώς συντελούν στη μικρή εφελκυστική αντοχή του σκυροδέματος αλλά και στη μη-γραμμική συμπεριφορά του (η οποία συμβάλλει στην πλάσσιμη συμπεριφορά των δομικών στοιχείων από οπλισμένο σκυρόδεμα) [14].

Με την επιβολή των φορτίων οι προϋπάρχουσες μικρορωγμές πολλαπλασιάζονται και προεκτείνονται ώστε να ανακουφίσουν το υλικό από τις υψηλές εφελκυστικές ή θλιπτικές τάσεις που προκαλούνται στις άκρες του από το εντατικό πεδίο που αναπτύσσεται από τη φόρτιση.



## 6. Ετερογενής Φωτοκατάλυση

### 6. 1 Ενεργειακές ζώνες και αγωγιμότητα των ημιαγωγών

Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία των στερεών, τα κρυσταλλικά υλικά παρουσιάζουν ενεργειακό διάγραμμα που χαρακτηρίζεται από τη παρουσία ενεργειακών ζωνών. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους ( $E_{VB}$ ) (valence band) ενώ η χαμηλότερα κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας ( $E_{CB}$ ) (conduction band) και ανάμεσα σ' αυτές πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Σε ποια ενεργειακή ζώνη βρίσκονται τα υψηλοενεργειότερα ηλεκτρόνια, το αν είναι πλήρως κατειλημμένη ή όχι και το πόσο μεγάλο είναι το ενεργειακό χάσμα που χωρίζει αυτή τη ζώνη (σθένους) από την επόμενη (αγωγιμότητας) παίζει καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού μας.

Στους ημιαγωγούς και στους μονωτές οι δύο ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ένα χάσμα, κενό από ενεργειακές στάθμες, που ονομάζεται ζώνη χάσματος ή απαγορευμένη ζώνη (band gap). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των άκρων της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους ονομάζεται ενέργεια ζώνης χάσματος ή ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) (band gap energy), και αποτελεί το βασικό κριτήριο για την ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να δοθεί από το περιβάλλον στο σύστημα ώστε ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από τη μία ζώνη στην άλλη. Στους αγωγούς η ζώνη σθένους δεν είναι πλήρως συμπληρωμένη και το πόσο καλός αγωγός είναι ένα υλικό εξαρτάται από το ποσοστό κατάληψης. Επίσης αγωγός μπορεί να είναι όταν η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη, αλλά βρίσκεται σε πάρα πολύ μικρή (ενεργειακή) απόσταση η ζώνη αγωγιμότητας ή ακόμα υπάρχει και αλληλεπικάλυψη.

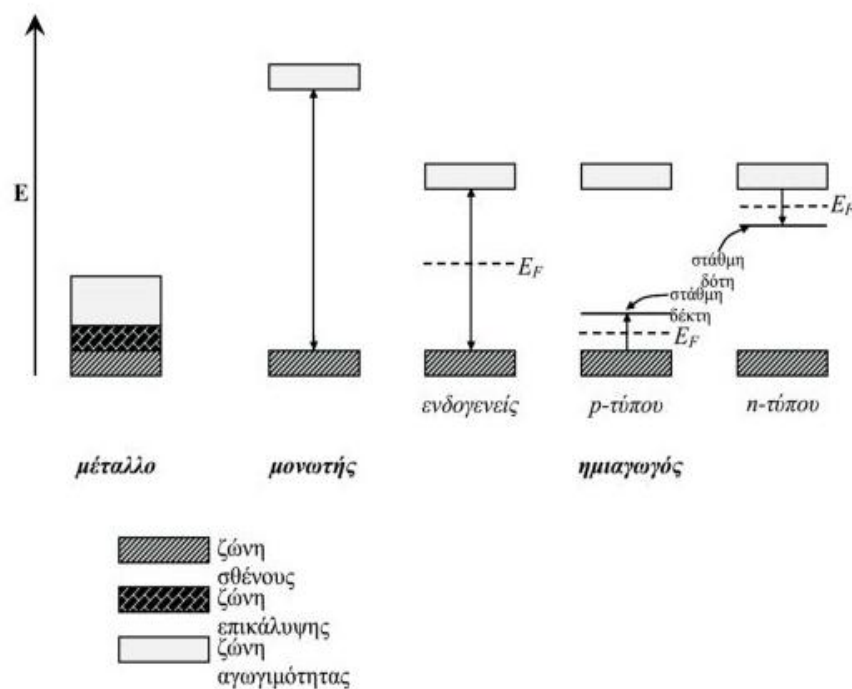
Στα μέταλλα, οι κενές στάθμες είναι ενωμένες με τις κατειλημμένες στάθμες οπότε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων στις κενές στάθμες είναι αυτόματη. Αντίθετα, στους ημιαγωγούς λόγω της ύπαρξης της ζώνης χάσματος (το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από 4 eV), είναι απαραίτητη η θερμική διέγερση με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την τιμή του ενεργειακού χάσματος. Με την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου (electron –  $e^-$ ) στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια κενή θέση στη ζώνη σθένους που καλείται οπή (hole –  $h^+$ ) και είναι θετικά φορτισμένη. Όπως ισχύει για τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας έτσι και οι οπές της ζώνης σθένους είναι φορείς αγωγιμότητας.

Στη περίπτωση που οι ημιαγωγοί δεν έχουν προσμίξεις (doping) ή συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας ( $n$ ) είναι ίση με την συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους ( $p$ ). Οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ενδογενείς (intrinsic semiconductors) (Σχ. 6.1).

Εξωγενείς ημιαγωγοί είναι αυτοί οι οποίοι προσφέρουν και τους περισσότερους φορείς φορτίου. Στους εξωγενείς ημιαγωγούς υπάρχει έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στον κρύσταλλο ή αντικατάσταση ενός ξένου στοιχείου στο πλέγμα του ημιαγωγού (doping). Οι ημιαγωγοί αυτού του είδους διακρίνονται σε  $n$ -τύπου και σε  $p$ -τύπου ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου, ηλεκτρόνια ή οπές αντίστοιχα.

Στους  $n$ -τύπου ημιαγωγούς, η αγωγιμότητα οφείλεται σε αρνητικούς φορείς φορτίου. Η περίσσεια αρνητικών φορέων φορτίου οφείλεται σε ενεργειακές στάθμες δοτών, που προκαλούνται από ατέλειες ή προσμίξεις, και βρίσκονται σε μικρή απόσταση από το κατώτερο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια της στάθμης ενός δότη μπορούν εύκολα να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας.

Στους  $p$ -τύπου ημιαγωγούς, η αγωγιμότητα οφείλεται σε θετικούς φορείς φορτίου (φορείς πλειονότητας). Η έλλειψη αρνητικών φορέων φορτίου οφείλεται σε ενεργειακές στάθμες αποδεκτών (acceptor level) που βρίσκονται σε μικρή απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν εύκολα από τη ζώνη σθένους στη στάθμη αποδέκτη, δημιουργώντας θετικές οπές (σχήμα 6.1).



**Σχήμα 6.1** Ενεργειακό διάγραμμα για μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς (ενδογενείς,  $p$ -τύπου και  $n$ -τύπου) [1].

## 6. 2 Διοξείδιο του τιτανίου $TiO_2$

Το διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ) αποτελεί ένα κοινά απαντώμενο υλικό στην καθημερινή μας ζωή. Χρησιμοποιείται ευρέως σε μια ποικιλία προϊόντων όπως σε φαρμακευτικά προϊόντα, καλλυντικά, είδη καλλωπισμού και περιποίησης, χρώματα και βαφές, ακόμη και σε τρόφιμα (E171/χρωστική). Στις μέρες μας, η ετήσια κατανάλωση  $TiO_2$  στον πλανήτη υπερβαίνει τους τρεις εκατομμύρια τόνους.

Το  $TiO_2$  βρίσκεται συνήθως σε μορφή σκόνης λευκού χρώματος, η οποία είναι χημικώς αδρανής, μη τοξική και φιλική προς το περιβάλλον. Παρασκευάζεται εύκολα σε μεγάλες ποσότητες και η προμήθεια της παρουσιάζει χαμηλό κόστος. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν το  $TiO_2$  έναν από τους πιο σημαντικούς από πρακτική άποψη ημιαγωγούς.

Η έρευνα του  $TiO_2$  ξεκίνησε στο τέλος της δεκαετίας του 1960 στο πανεπιστήμιο του Τόκιο με την εφαρμογή του σε φωτοηλεκτροχημικές ηλιακές κυψελίδες (photo electrochemical solar cells), και έλαβε σημαντική ώθηση, από τότε που οι Fujishima και Honda πέτυχαν την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού σε ηλεκτρόδια  $TiO_2$ , χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης και ουσιαστικά την δημιουργία της πρώτης φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας το 1972. Το γεγονός αυτό έδωσε το έναυσμα μιας νέας εποχής στην ετερογενή φωτοκατάλυση.

Μεταξύ των διαφόρων ημιαγωγών που κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, το  $TiO_2$  έχει αναδειχτεί μέχρι στιγμής ο καταλληλότερος υποψήφιος στον τομέα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης για τον καθαρισμό τόσο του νερού όσο του αέρα και διάφορων επιφανειών, εμφανίζοντας σημαντικά πλεονεκτήματα και εξαιρετες φυσικοχημικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες έναντι των άλλων ημιαγωγών.

Η ικανότητα του  $TiO_2$  να οξειδώνει και να ανάγει ένα μεγάλο αριθμό ενώσεων αποτελεί ίσως το σημαντικότερο πλεονέκτημα της εφαρμογής του στο τομέα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Ωστόσο η χρήση του  $TiO_2$  ως φωτοκαταλύτη εμφανίζει και άλλα πλεονεκτήματα, τα οποία κρίνονται ιδιαίτερα σημαντικά για την ενσωμάτωση του υλικού αυτού σε πραγματικά συστήματα αντιρρύπανσης και σε καθημερινές πρακτικές εφαρμογές. Ανάμεσα στα σημαντικότερα πλεονεκτήματα αναφέρεται η ικανότητα του υλικού να ενεργοποιείται σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και ακτινοβολίας χωρίς περαιτέρω ενεργειακές απαιτήσεις καθώς και η δυνατότητα λήψης υψηλών αποδόσεων ακόμη και σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων. Επιπλέον, το χαμηλό κόστος του

υλικού, η μεγάλη διαθεσιμότητά του, η υψηλή αντοχή του στη φωτοδιάβρωση, η χημική σταθερότητα και η χαμηλή έως ανύπαρκτη τοξικότητά του αποτελούν εξίσου σημαντικές ιδιότητες που κάνουν τη χρήση του  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτη εύκολη, ασφαλή και κυρίως οικονομικά βιώσιμη.

Το  $\text{TiO}_2$  είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου, εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου, με ενεργειακό χάσμα από 3 έως 3.2 eV. Έτσι για τη διέγερση του, απαιτείται ακτινοβολήση στο υπεριώδες. Η ενέργεια Fermi του  $\text{TiO}_2$  ( $E_f$ ) βρίσκεται 1.6 eV κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας ( $E_{CB}, E_f=1.6$  eV).

Κρυσταλλογραφικά απαντάται σε τρεις κύριες δομές πολυμορφισμού που παρουσιάζουν διαφορετική διεύθυνση των ατόμων στο χώρο: ανατάση (anatase) ρουτιλίου (rutile) και μπρουκίτη (brookite). Στις δυο πρώτες οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί ενώ στον μπρουκίτη, ορθορομβικοί. Οι συνηθέστερες δομές είναι του ανατάση και του ρουτιλίου. Από τις τρεις φάσεις του  $\text{TiO}_2$  ο ανατάσης εμφανίζει την υψηλότερη φωτοδραστικότητα με το ρουτίλιο να ακολουθεί. Ο μπρουκίτης δεν εμφανίζει ενδιαφέρον ως φωτοκαταλύτης καθώς εμφανίζει ατέλειες στην κρυσταλλική του δομή, οι οποίες δυσχεραίνουν σημαντικά τη φωτοδραστικότητά του. Αντίστοιχα αναφέρεται ότι και η άμορφη τιτάνια σπάνια εμφανίζει φωτοδραστικότητα εξαιτίας της ύπαρξης ατελειών στη θέση των δεσμών Ti-O, οι οποίοι δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου.

### 6.3 Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης $\text{TiO}_2$

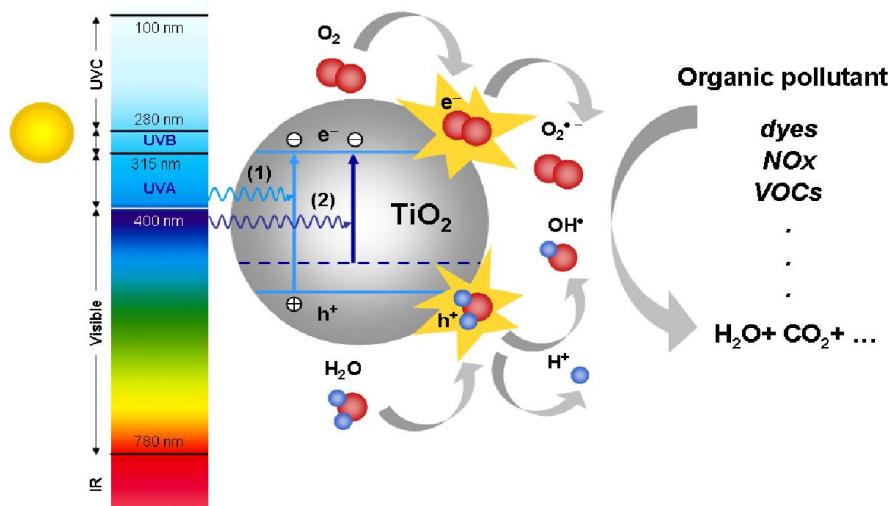
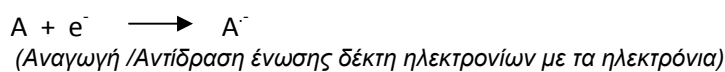
Ο όρος φωτοκατάλυση περιγράφει την κατάλυση (οξειδωση) υπό την επίδραση του φωτός. Η φωτοκαταλυτική οξειδωση περιλαμβάνει μια σειρά οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ενός στερεού ημιαγωγού, ο οποίος με τη σειρά του είναι ικανός να παράγει ισχυρά οξειδωτικά μέσα όταν σε αυτόν προσπέσει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος.

Η έναρξη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$ , γίνεται με την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από εκείνη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ( $E_{hv} \geq E_g = 3.2$  eV  $\Rightarrow \lambda \leq 387.5$  nm). Ως αποτέλεσμα αυτής της

διέγερσης, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας του δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορτισμένων (φωτοεπαγόμενων) φορτίων: φωτοηλεκτρόνια ( $e_{CB}^-$ ) στη ζώνη αγωγιμότητας και θετικές οπές ( $h_{VB}^+$ ) στη ζώνη σθένους, αντίστοιχα.

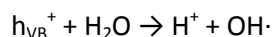
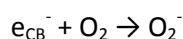
Τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων ( $e_{CB}^-$ ) και οπών ( $h_{VB}^+$ ) μπορούν στη συνέχεια να ακολουθήσουν δυο πορείες: είτε μεταφέρονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού όπου και έρχονται σε επαφή με τα προσροφημένα μόρια δέκτες και δότες ηλεκτρονίων, προκαλώντας την αναγωγή και την οξείδωσή τους αντίστοιχα, είτε μπορούν να επανασυνδεθούν (*recombination*) μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική (παραγωγή θερμότητας).

Η επανασύνδεση των φορέων φορτίου μπορεί να συμβεί είτε στην κύρια μάζα του σωματιδίου (bulk) είτε στην επιφάνεια του. Ένα άλλο φαινόμενο το οποίο και αποτελεί πιθανή πορεία της φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι η επανεκχώρηση (*back-donation*) του φωτοεπαγόμενου ηλεκτρονίου από την προσροφημένη ένωση στον ημιαγωγό.



Σχήμα 6.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης [2].

Στην περίπτωση που τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων ( $e^-_{CB}$ ) και οπών ( $h^+_{VB}$ ) μεταφέρονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες (μοριακό οξυγόνο –διοξυγόνο-) και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα (νερό) σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξείδωσης για την αποικοδόμηση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων. Η αποικοδόμηση δεν γίνεται άμεσα αλλά απαιτεί αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια. Ωστόσο, τα τελικά προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και το νερό ( $H_2O$ ).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων ακόμα και σε απόσταση 500 μm από την επιφάνεια του  $TiO_2$ . Όπως είναι ωστόσο αναμενόμενο, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σαφώς μειωμένη σε αυτές τις αποστάσεις. Μάλιστα, τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με την παρουσία ή απουσία νερού, υποδεικνύοντας ότι η ελεύθερη ρίζα που ενδεχομένως εμπλέκεται σε αυτές τις αποστάσεις είναι η ανιονική ρίζα του οξυγόνου  $O_2^-$ .

#### **6. 4 Επίδραση εξωτερικών παραγόντων στην απόδοση της φωτοκατάλυσης**

Έχει αποδειχτεί ότι μια σειρά φυσικών αλλά και χημικών παραγόντων ανάμεσα στους οποίους η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, η ακτινοβολία, η θερμοκρασία, η υγρασία αλλά και ο χρόνος επαφής του ρύπου με το φωτοκαταλύτη παίζουν σημαντικό ρόλο στην πορεία της φωτοκαταλυτικής διεργασίας καθορίζοντας την απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Οι παράγοντες αυτοί φαίνεται να επιδρούν τόσο στην κινητική της αντίδρασης, καθορίζοντας έτσι το ρυθμό της αντίδρασης (*reaction rate*) όσο και στο στάδιο της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη, στάδιο το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει και καθορίζει το ρυθμό μεταφοράς μάζας των μορίων του ρύπου προς και από την επιφάνεια του καταλύτη (*convective mass transfer*).

## 6. 4α Ακτινοβολία

Ο παράγοντας «ακτινοβολία» διαδραματίζει ίσως το σημαντικότερο ρόλο στη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των ρύπων. Η ακτινοβολία αποτελεί το κλειδί για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, καθώς δίνει το έναυσμα για την ενεργοποίηση του καταλύτη, ο οποίος με τη σειρά του απορροφώντας τα εκπεμπόμενα προς την επιφάνειά του φωτόνια θα παράγει τα οξειδωτικά μέσα που θα οδηγήσουν στην αποδόμηση των προσροφημένων χημικών ενώσεων. Σύμφωνα με μια σειρά μελετών -[43], [44],[58]- η επίδραση της ακτινοβολίας στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος έγκειται πρωτίστως στην επίδραση του μήκους κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και κατά δεύτερο λόγο στην ολική ένταση που φτάνει στην επιφάνεια του καταλύτη.

Στην περίπτωση του  $TiO_2$  η διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους επιτυγχάνεται με την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας προκειμένου τα ηλεκτρόνια να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα ζώνης των 3.2 eV.

Αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα των πειραματικών μελετών ότι η συμπεριφορά των φωτοκαταλυτικών συστημάτων δεν είναι ίδια σε όλες τις περιπτώσεις αλλά αντιθέτως μεταβάλλεται ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που εκπέμπει η κάθε πηγή. Η εξάρτηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος από το είδος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας οφείλεται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά των εκπεμπόμενων φωτονίων. Σε χαμηλότερα μήκη κύματος υπεριώδους ακτινοβολίας τα εκπεμπόμενα φωτόνια χαρακτηρίζονται από υψηλότερα ποσά ενέργειας, υψηλότερες ταχύτητες ροής, μεγαλύτερη διεισδυτικότητα και υψηλότερη δραστικότητα. Τα χαρακτηριστικά αυτά επηρεάζουν την ταχύτητα αλλά και την πορεία της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη.

Η επίδραση της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας στην απόδοση του συστήματος ερμηνεύεται με βάση τον αριθμό των φωτονίων που φτάνουν στην επιφάνεια του καταλύτη. Όπως υποστηρίζει ένας αριθμός μελετών -[36],[64],[65],[66]- αύξηση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνεπάγεται αύξηση του αριθμού των φωτονίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε σημαντική αύξηση των σχηματιζόμενων φορέων φορτίου ( $e^-_{CB}$  και  $h^+_{VB}$ ) αυξάνοντας έτσι την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, ενώ φαίνεται να επηρεάζει θετικά και την ταχύτητα της αντίδρασης. Μελέτες αποκαλύπτουν -[55],[58],[62]- ότι η αύξηση του ρυθμού

φωτοκατάλυσης δεν γίνεται επ' αόριστον, αλλά αντιθέτως υπάρχει μια ορισμένη τιμή έντασης ακτινοβολίας πέραν της οποίας επέρχεται ενός είδους κορεσμός (light saturation) με το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης να παραμένει σχεδόν σταθερός για μεγαλύτερες τιμές έντασης ακτινοβολίας.

Παραταύτα η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, εξαρτάται πρωτίστως από την ενέργεια των φωτονίων και δευτερευόντως από την έντασή τους. Το συμπέρασμα αυτό είναι υψίστης σημασίας καθώς υπογραμμίζει τη δυνατότητα εφαρμογής της φωτοκατάλυσης ακόμη και σε συνθήκες χαμηλού/αδύναμου φωτισμού (συννεφιά ή συνθήκες φωτισμού δωματίου) όπου ο αριθμός των φωτονίων είναι μικρός. Έτσι, για παράδειγμα ακόμη και σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού δωματίου η ύπαρξη ενός μικρού αριθμού φωτονίων με την απαιτούμενη ενέργεια και για χαμηλές σχετικά συγκεντρώσεις ρύπων μπορεί να συμβάλλει στη διατήρηση της καθαρότητας του περιβάλλοντα χώρου όπως τοίχοι, έπιπλα κτλ, στα οποία δύναται να επικαθίσουν οι ρύποι, και γενικότερα να οδηγήσει στην αναβάθμιση της ποιότητας του αέρα με την καταστροφή των οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Περαιτέρω αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας, δύναται να αποδομήσει ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ρύπων.

#### **6. 4β Αρχική συγκέντρωση ρύπου**

Σύμφωνα με τις αρχές της κινητικής ο ρυθμός μιας αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί ως ο ρυθμός κατανάλωσης ενός αντιδρώντος ή ως ρυθμός παραγωγής ενός προϊόντος και κατ' επέκταση αποτελεί συνάρτηση της συγκέντρωσης των χημικών μέσων τα οποία λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Οποιαδήποτε αλλαγή στη συγκέντρωση των χημικών ειδών που μετέχουν στην αντίδραση εκφράζεται με μια αλλαγή στο ρυθμό της αντίδρασης τους.

Σε γενικές γραμμές, μελέτες -[25],[38],[59]- υπογραμμίζουν ότι ο τρόπος που επιδρά η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσής του είναι συνάρτηση του είδους του ρύπου και των συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ενώ ταυτόχρονα υποστηρίζεται και η ύπαρξη μιας βέλτιστης τιμής της συγκέντρωσης του ρύπου στην οποία ο ρυθμός της αντίδρασης λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του όταν οι υπόλοιπες συνθήκες παραμένουν σταθερές.



Προσπαθώντας να ερμηνεύσουν την επίδραση των επιπέδων συγκέντρωσης του ρύπου στο ρυθμό και στην απόδοση της φωτοκατάλυσης, μελέτες -[39],[57],[59]- υποστηρίζουν ότι η σχέση αυτή καθορίζεται από την επίδραση που έχει η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στην προσρόφηση του στην επιφάνεια του καταλύτη. Σύμφωνα με τους θεωρητικούς ισχυρισμούς, σε πολύ χαμηλές τιμές αρχικής συγκέντρωσης ρύπου τα ποσοστά προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη είναι χαμηλά και η κάλυψη της επιφάνειας ελλιπής. Σαν αποτέλεσμα ένας σημαντικά μικρότερος αριθμός μορίων ρύπου είναι διαθέσιμος ώστε να αντιδράσει με τις φωτοοξειδοαναγωγικές ρίζες και συνεπώς τόσο ο ρυθμός όσο και η απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι χαμηλοί. Σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη και καλύτερη κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από τα μόρια του ρύπου, φαινόμενο το οποίο εκδηλώνεται με αύξηση του ρυθμού φωτοκατάλυσης και με υψηλότερες τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Σε ακόμη ωστόσο υψηλότερες συγκεντρώσεις, ο αυξημένος αριθμός μορίων του ρύπου στο σύστημα μπορεί να οδηγήσει σε κορεσμό της επιφάνειας του καταλύτη, ενώ παράλληλα μπορεί να εμφανιστούν και σημαντικές αντιστάσεις στη μεταφορά της μάζας των μορίων του ρύπου προς και από την επιφάνεια του καταλύτη. Ο κορεσμός της επιφάνειας του καταλύτη και η εμφάνιση αντιστάσεων κατά την προσρόφηση και εκρόφιση του ρύπου επιφέρει επιβράδυνση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η οποία και εκφράζεται με μείωση του ρυθμού φωτοαντίδρασης του ρύπου και κατ' επέκταση μείωση της απόδοσης του συστήματος.

#### **6. 4γ Θερμοκρασία, υγρασία, οξυγόνο και μίγματα χημικών ενώσεων**

Οι διάφορες μελέτες που έχουν γίνει, σχετικά -[26],[56],[58],[60]- με την επιρροή της θερμοκρασίας πάνω στην φωτοκαταλυτική δράση, στις περισσότερες περιπτώσεις έχουν δείξει ότι σε υψηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός της φωτοκατάλυσης μειώνεται. Η μείωση του ρυθμού της αντίδρασης έχει αποδοθεί στη μείωση της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη και στο μικρότερο αριθμό των ριζών υδροξυλίου που ανιχνεύτηκαν στην επιφάνεια, φαινόμενο το οποίο στη συνέχεια αποδόθηκε στη σημαντική μείωση των προσροφημένων μορίων νερού ως αποτέλεσμα της θερμοκρασιακής αύξησης. Υπάρχουν όμως και έρευνες -[57]- στις οποίες φαίνεται η αύξηση της θερμοκρασίας να επιφέρει αύξηση του ρυθμού της φωτοκατάλυσης.

Τελικά η άποψη η οποία βρίσκει όλο και μεγαλύτερη απήχηση στους επιστημονικούς κύκλους υποστηρίζει ότι η σχέση της θερμοκρασίας με το ρυθμό της αντίδρασης δεν καθορίζεται μόνο από την επίδραση της μεταβλητής αυτής στη προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη, αλλά γενικότερα επηρεάζεται από την επίδρασή της σε όλη τη φωτοκαταλυτική διεργασία, όπως αυτή εκφράζεται από τη σχέση ανάμεσα στη ρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη και στην αντίδρασή του με τις οξειδοαναγωγικές ρίζες.

Σε γενικές γραμμές υποστηρίζεται ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις νερού οι διεργασίες της προσρόφησης, εκρόφησης και κατανάλωσης των μορίων νερού βρίσκονται σε ισορροπία, γεγονός το οποίο οδηγεί σε υψηλές φωτοκαταλυτικές αποδόσεις. Αύξηση της υγρασίας έχει ως συνέπεια τη διατάραξη της ισορροπίας αυτής -[40]- καθώς όλο και περισσότερα μόρια νερού προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ παράλληλα παρεμποδίζεται και η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος. Διαταραχή στην ισορροπία προσρόφησης-κατανάλωσης όμως φαίνεται να επιφέρει και μια σημαντική μείωση της υγρασίας καθώς σε αυτή την περίπτωση ο σχηματισμός και η αναγέννηση των ριζών υδροξυλίου μειώνεται σημαντικά εξαιτίας της δραματικής μείωσης των προσροφημένων στην επιφάνεια μορίων νερού, φαινόμενο το οποίο και οδηγεί σε σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη -[55]-.

Με βάση τις αρχές της φωτοκατάλυσης το οξυγόνο αποτελεί βασικό οξειδωτικό μέσο της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Πράγματι μελέτες επιβεβαιώνουν ότι η παρουσία οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα παίζει καθοριστικό ρόλο στην πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας -[61]-. Σε γενικές γραμμές αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο σύστημα οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απόδοσης του -[47],[61]-, ενώ ακόμη και σε πολύ υψηλά ποσοστά συγκεντρώσεων οξυγόνου δε φαίνεται να εκδηλώνονται φαινόμενα ανταγωνιστικής προσρόφησης για την κατάληψη των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη ανάμεσα στα μόρια του οξυγόνου και στα μόρια του ρύπου. Μάλιστα, σε έρευνα -[63]- αποκαλύφθηκε ότι η ύπαρξη περίσσειας οξυγόνου στο αέριο μείγμα μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη οξείδωση του ρύπου (αποδόσεις της τάξης του 100%) με περιορισμό του σχηματισμού παραπροϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη και ελαχιστοποίηση της πιθανότητας αδρανοποίησής του.

Επιπλέον, σημασία έχει η παρουσία άλλων ενώσεων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Μελέτες -[27],[28],[37],[48],[66]- αναφέρουν ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση μιας χημικής

ένωσης μπορεί να επιταχυνθεί ή να επιβραδυνθεί εξαιτίας της παρουσίας μιας άλλης ένωσης στο σύστημα.

## **6. 4δ Απενεργοποίηση καταλύτη**

Η πιθανότητα απενεργοποίησης του φωτοκαταλύτη αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά θέματα στο πεδίο της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αέριων ρύπων. Η διάρκεια ζωής του φωτοκαταλύτη αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ενσωμάτωση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων σε καθημερινές πρακτικές εφαρμογές καθώς ορίζει τη μέγιστη χρονική διάρκεια χρήσης τους και τους χρόνους αναγέννησης και αντικατάστασης τους, παράγοντες που σχετίζονται με το κόστος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Σε γενικές γραμμές και σύμφωνα πάντα με τα αποτελέσματα μιας σειράς μελετών - [29],[49] έχει παρατηρηθεί ότι η δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη μειώνεται με το χρόνο, απαιτώντας την εφαρμογή ενεργειών για τον καθαρισμό και την πλήρη ανάκτησή του. Εξετάζοντας τα αίτια της μείωσης ή της απώλειας της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του καταλύτη, μελέτες -[29],[32],[49]-

υποδεικνύουν το σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων, παραπροϊόντων ακόμη και προϊόντων της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ως τη συνηθέστερη αιτία αδρανοποίησης του καταλύτη. Σύμφωνα με τους ισχυρισμούς τους, τα προϊόντα αυτά παραμένουν προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη ως κατάλοιπα πλέον της αντίδρασης, καταλαμβάνοντας τις ενεργές θέσεις και μπλοκάροντας την προσρόφηση νέων μορίων του ρύπου. Η συνεχής χρήση του καταλυτικού συστήματος χωρίς τη λήψη μέτρων για την απομάκρυνσή τους από την επιφάνεια οδηγεί σε σταδιακή συσσώρευση των ενώσεων αυτών στην επιφάνεια, η οποία και εκδηλώνεται με σταδιακή μείωση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, ενώ μακροπρόθεσμα μπορεί να προκαλέσει και την πλήρη απενεργοποίηση του καταλύτη.

Πέραν του σχηματισμού και της εναπόθεσης προϊόντων της αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλύτη, ο φωτο-πολυμερισμός των χημικών ενώσεων αποτελεί άλλη μια αιτία απενεργοποίησής, ένα φαινόμενο το οποίο παρατηρείται κυρίως σε συνθήκες απουσίας υγρασίας από το σύστημα. Τέλος, η πλήρωση των πόρων του καταλύτη από ξένα σωματιδιακά υλικά αναφέρεται και αυτή ως αιτία απενεργοποίησης του καταλύτη, όμως σε αυτή την περίπτωση η ανάκτηση του καταλύτη αποδεικνύεται να είναι σχεδόν αδύνατη

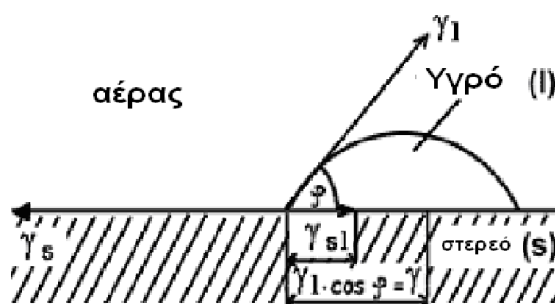
οδηγώντας σε μια μόνιμη δηλητηρίαση και απώλεια της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητάς του.

Διάφορες τεχνικές έχουν προταθεί για την απομάκρυνση των προσροφημένων ανεπιθύμητων προϊόντων και την αναγέννηση των ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνειά του φωτοκαταλυτικού υλικού με απώτερο σκοπό την ανάκτηση και πάλι της δραστηριότητάς του. Ανάμεσα στις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες αναφέρεται η έκθεση του καταλύτη σε ξηρό ή υγροποιημένο ρεύμα αέρα, η ακτινοβολήσή του με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, η θερμική κατεργασία του σε υψηλές θερμοκρασίες και τέλος η κατεργασία της επιφάνειάς του με χρήση υγροποιημένου ρεύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, χλωριούχων συστημάτων ή ακόμη και όζοντος. Η επιλογή της μεθόδου και του συνολικού χρόνου εφαρμογής της γίνεται με βάση τη φύση του αντιδρώντος ρύπου και τη χρήση του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Σε γενικές γραμμές οι τεχνικές αυτές είναι ικανές να επαναφέρουν πλήρως τη δραστηριότητα του καταλύτη. Ωστόσο, αναφέρονται και περιπτώσεις όπου παρατηρείται περαιτέρω μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του υλικού ακόμη και μετά την εφαρμογή μέρους ή συνδυασμού των άνωθεν μεθόδων.

## 7. Φωτοκατάλυση και υπερυδροφιλικότητα

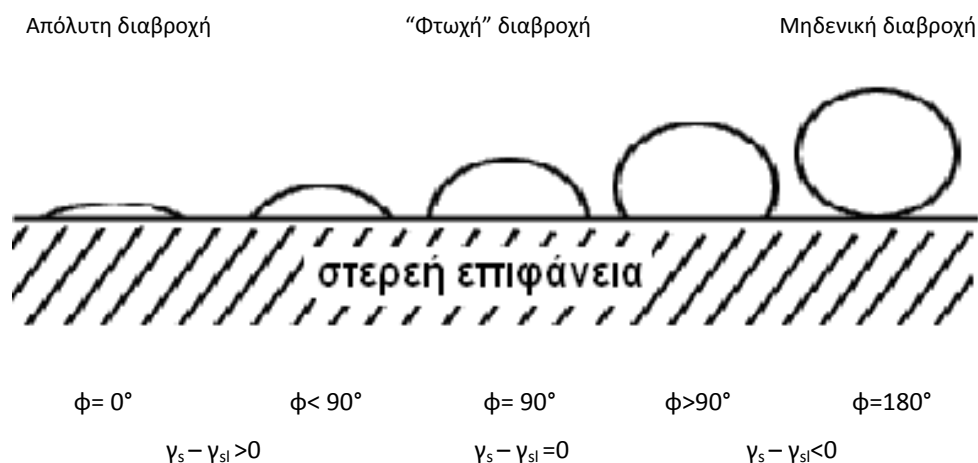
### 7.1 Γωνία επαφής υγρού σε στερεά επιφάνεια

Σε συνήθεις συνθήκες, η επιφάνεια ενός υλικού αλληλεπιδρά με το νερό σε διάφορους βαθμούς. Η αλληλεπίδραση αυτή εκφράζεται με τη βοήθεια της γωνίας επαφής μεταξύ μιας σταγόνας νερού και της επιφάνειας:



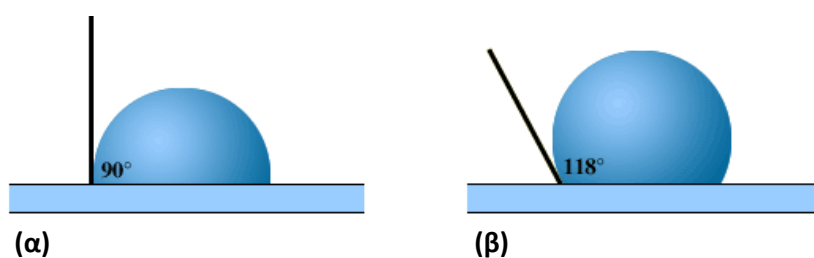
Σχήμα 7.1 Ορισμός της γωνίας επαφής σταγόνας ύδατος με την υποκείμενη επιφάνεια [1].

Πάνω στην σταγόνα, ασκούνται τρεις διεπιφανειακές τάσεις ( $\gamma_s$ ,  $\gamma_l$ ,  $\gamma_{sl}$ ) (Σχήμα 7.1) όπου  $\gamma_s$  η διεπιφανειακή τάση μεταξύ της στερεής επιφάνειας και του αέρα,  $\gamma_l$  η διεπιφανειακή τάση μεταξύ του υγρού και του αέρα και  $\gamma_{sl}$  η διεπιφανειακή τάση μεταξύ της στερεής επιφάνειας και του υγρού. Οι παραπάνω τάσεις καθορίζουν το τρόπο διαβροχής της επιφάνειας και η ποσοτική μέτρηση της γίνεται με τον υπολογισμό της γωνίας επαφής  $\phi$  σύμφωνα με την σχέση :

$$\gamma_l \cos \phi = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (\text{Σχήμα 7.2})$$


Σχήμα 7.2 Μορφή της γωνίας επαφής σταγόνας ύδατος, ανάλογα με την υποκείμενη επιφάνεια [1].

Η γωνία επαφής του απλού γυαλιού ή άλλων ανόργανων επιφανειών με σταγονίδια νερού κυμαίνεται μεταξύ  $30^\circ$  και  $50^\circ$ . Η αντίστοιχη τιμή για ρητίνες είναι  $70^\circ$  έως  $90^\circ$ , ενώ ειδικές μεμβράνες υδρόφοβων ρητινών, όπως η σιλικόνη, επιτυγχάνουν τιμές πάνω από  $90^\circ$  (Σχήμα 7.3). Για το λόγο αυτό η σιλικόνη χρησιμοποιείται στη μόνωση κτιρίων και κατασκευών. Ελάχιστες είναι οι επιφάνειες που παρουσιάζουν γωνία επαφής μικρότερη των  $20^\circ$ .



**Σχήμα 7.3** Μορφή σταγόνας νερού, (α) σε επιφάνεια ρητίνης και (β) υδροφοβικής ρητίνης [1].

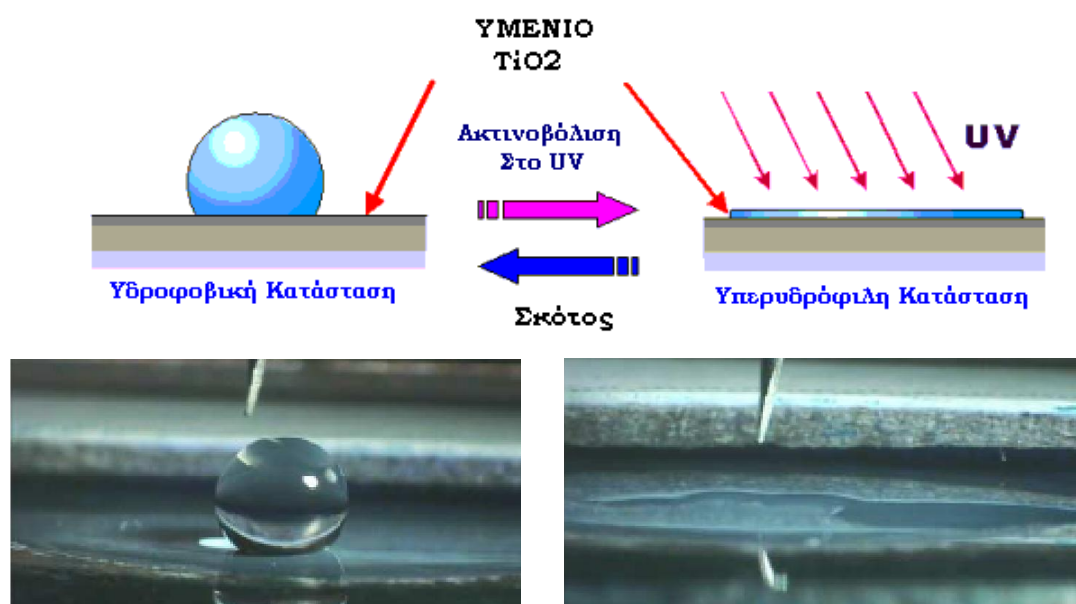
## 7.2 Τεχνολογία φωτοεπαγόμενης υπερυδροφιλικότητας

Η υπερυδροφιλικότητα (super-hydrophilicity), είναι μία χαρακτηριστική ιδιότητα που επιδεικνύουν ορισμένα υλικά. Ένα (υπερ)-υδρόφιλο υλικό δηλώνεται ως "super-hydrophilic materials" και τέτοιου είδους υλικά προσροφούν εύκολα το νερό. Στα υλικά αυτά κατά την διαβροχή τους, σχηματίζεται ένα πολύ λεπτό υμένιο (φιλμ) νερού στην επιφάνειά τους. Τα υπερυδρόφιλα υλικά επίσης χαρακτηρίζονται από υψηλή επιφανειακή τάση και έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν επιφανειακά δεσμούς υδρογόνου με το νερό, σε αντίθεση με τα υδρόφοβα υλικά, όπως αναφέρεται παρακάτω. Πρακτικά, η υπερυδροφιλικότητα ενός υλικού μπορεί επίσης να μετρηθεί με τη βοήθεια της γωνίας επαφής ( $\phi$ ) μεταξύ της σταγόνας νερού και της επιφάνειας του υλικού, καθώς αυτή έχει την ιδιότητα να αλληλεπιδρά με τις σταγόνες νερού σε διάφορους βαθμούς και η αλληλεπίδραση αυτή εκφράζεται με τη βοήθεια της γωνίας επαφής. Όσο υψηλότερη είναι η γωνία επαφής τόσο χαμηλότερη είναι η προσκόλληση της σταγόνας στην επιφάνεια. Η μείωση της γωνίας επαφής οδηγεί στην διεύρυνση της προσκόλλησης της σταγόνας στην επιφάνεια (υπερυδρόφιλες επιφάνειες).

Αντίθετα όταν αναφερόμαστε σε (υπερ)υδρόφοβα υλικά, εννοούμε τα υλικά εκείνα, τα οποία έχουν αντίθετη συμπεριφορά στην αλληλεπίδραση τους με το νερό σε σχέση με

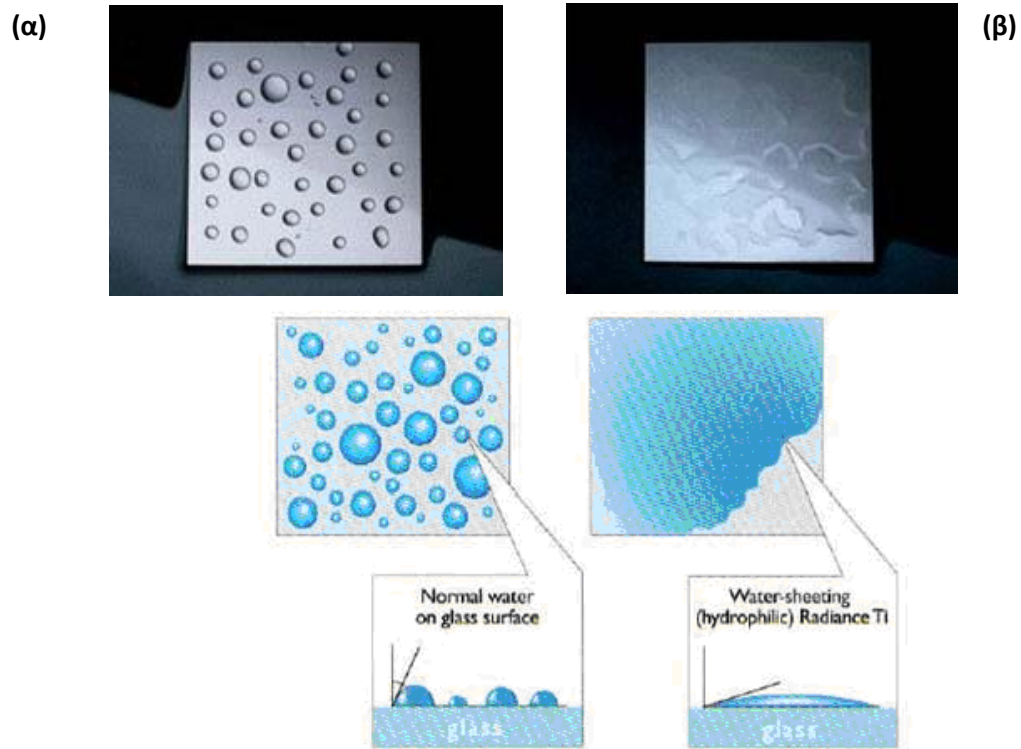
αυτή των υπερυδροφίλων υλικών. Τα υπερυδροφοβα υλικά ("super-hydrophobic materials") έχουν μικρή ή καθόλου τάση να προσροφούν το νερό, με αποτέλεσμα το νερό να τείνει να σχηματίζει σταγονίδια στις επιφάνειές τους [18].

Ένα λεπτό υμένιο  $\text{TiO}_2$  όταν υποστεί ακτινοβολήση με υπεριώδες φως, έχει την ικανότητα να μεταβάλλει την γωνία επαφής, σε τιμές  $5^\circ$  και ακόμα χαμηλότερες. Όσο περισσότερο η επιφάνεια ακτινοβολείται με υπεριώδες φως, τόσο μικρότερη γίνεται η γωνία επαφής, προσεγγίζοντας μετά από συνεχή ακτινοβολήση στο UV τις μηδέν μοίρες, κάτι που σημαίνει ότι το νερό απλώνεται τέλεια πάνω στην επιφάνεια. Έτσι το ακτινοβολούμενο υμένιο  $\text{TiO}_2$  χαρακτηρίζεται ως υπερυδροφίλο υλικό. Εάν η ακτινοβολήση σταματήσει, η επιφάνεια διατηρεί τις υπερυδροφίλες ιδιότητες της για χρονικό διάστημα που εκτείνεται από μερικές ημέρες μέχρι και αρκετούς μήνες.



**Σχήμα 7.4** Πάνω: Μηχανισμός Φωτοεπαγόμενης Υπερυδροφιλικότητας υμενίων διοξειδίου του τιτανίου. Κάτω: Μεταβολή της γωνίας επαφής της σταγόνας νερού ως προς την επιφάνεια χάρη στην ανάπτυξη υπερυδροφίλων ιδιοτήτων μετά από ακτινοβολήση υλικού το οποίο είναι επιφανειακά τροποποιημένο με  $\text{TiO}_2$  [1].

Στο Σχήμα 7.5 παρουσιάζεται η κάτοψη ενός λεπτού υμενίου  $\text{TiO}_2$ , όπου και στην περίπτωση αυτή η γωνία επαφής με το νερό μειώνεται όσο το υμένιο ακτινοβολείται στο UV. Συγκεκριμένα πριν την ακτινοβολήση στο UV, η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη των  $90^\circ$ , ενώ κατά την ακτινοβολήση, η γωνία μειώνεται βαθμιαία και καταλήγει σε τιμές μικρότερες των  $<5^\circ$ .



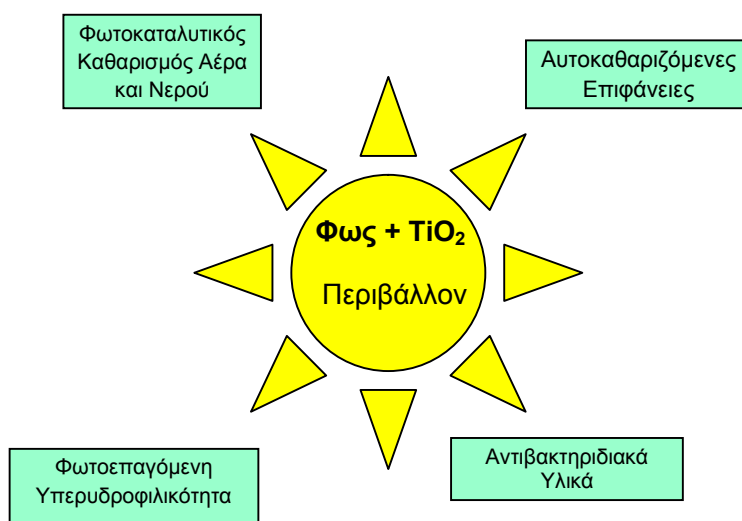
*Σχήμα 7.5 Η κάτοψη υμενίου  $TiO_2$  και η αλλαγή στην γωνία επαφής (α) πριν και (β) μετά την ακτινοβολήση στο UV [1].*



## 8. Εφαρμογές φωτοκατάλυσης με χρήση $\text{TiO}_2$

### 8.1 Καινοτόμα υλικά με $\text{TiO}_2$ και υπερυδροφιλότητα

Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η τεχνολογία της φωτοκατάλυσης σε σύγκριση με τις παραδοσιακές διαδικασίες οξείδωσης καθώς και οι απεριόριστες δυνατότητες ανάπτυξης μιας ευρείας γκάμας υλικών με φωτοεπαγόμενες ιδιότητες μέσω της τροποποίησής τους με  $\text{TiO}_2$  αποτέλεσαν τον ακρογωνιαίο λίθο για την αξιοποίηση του ημιαγωγού αυτού και σε άλλους τομείς της επιστήμης μεταξύ των οποίων η ανάπτυξη υπερυδρόφιλων επιφανειών με αυτοκαθαριζόμενες και αντιθαμβωτικές ιδιότητες αλλά και καινοτόμων υλικών με αντιβακτηριδιακή δράση όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.1.



*Σχήμα 8.1. Σημαντικοί τομείς δραστηριότητας της τεχνολογίας της φωτοκατάλυσης διοξειδίου του τιτανίου [1].*

Το ενδιαφέρον ενσωμάτωσης των υπερυδροφιλικών ιδιοτήτων του  $\text{TiO}_2$  σε διάφορα προϊόντα από γυαλί ανάμεσα στα οποία καθρέπτες, υαλοπίνακες παραθύρων, γυάλινα πλακίδια κ.α. έχει αρχίσει να επεκτείνεται και σε άλλους κλάδους της βιομηχανίας και ειδικότερα στο πεδίο της ανάπτυξης επιστρώσεων με αντιθαμβωτικές ιδιότητες (antifogging coatings). Το θόλωμα στην επιφάνεια των καθρεπτών και των υάλων εμφανίζεται όταν υγρός αέρας συμπυκνώνεται στην επιφάνεια σχηματίζοντας πολλά μικρά σταγονίδια νερού, τα οποία στην συνέχεια διασκορπίζουν την ηλιακή ακτινοβολία που πέφτει στην επιφάνειά τους. Όπως αποδεικνύει ένας σημαντικός όμως αριθμός μελετών -[50],[51]- σε μια υπερυδρόφιλη επιφάνεια δεν παρατηρείται το φαινόμενο αυτό. Στις υπερυδρόφιλες

επιφάνειες τα εναποτιθέμενα σταγονίδια υδρατμών σχηματίζουν ένα ομοιόμορφο στρώμα νερού, το οποίο δεν διασκορπίζει την προσπίπτουσα ακτινοβολία με αποτέλεσμα να μην προκαλείται θάμβωμα, ενώ παράλληλα δύναται να απομακρυνθεί γρήγορα από την επιφάνεια ιδιαίτερα αν η υγρασία και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι τέτοιες που επιτρέπουν την εξάτμισή του. Η χρήση της φωτοεπαγώμενης υπερυδροφιλικότητας με  $\text{TiO}_2$  για την ανάπτυξη αντιθαμβωτικών ιδιοτήτων εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως είναι το χαμηλό κόστος και η ευκολία παρασκευής των υλικών, και ξεπερνά τα προβλήματα άλλων τεχνικών που έχουν κατά καιρούς εφαρμοστεί στον τομέα αυτό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα σήμερα εφαρμογής της υπερυδρόφιλης αντιθαμβωτικής ιδιότητας αποτελεί ο εξοπλισμός πολλών ιαπωνικών αυτοκινήτων με αντιθαμβωτικά υπερυδρόφιλα παράθυρα και καθρέπτες.

Το  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλυτικό υλικό έχει την ικανότητα να αποσυνθέτει ρύπους, τοξικές χημικές ουσίες, βακτήρια, μικρόβια. Τα τελευταία χρόνια, η μελέτη για την εκμετάλλευση της ικανότητας αυτής του  $\text{TiO}_2$  έχει επικεντρωθεί στην αποικοδόμηση υγρών και αέριων ρύπων, που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος. Οι εξαιρετές φυσικοχημικές και κυρίως φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του  $\text{TiO}_2$  έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης και εφαρμογής σε πεδία όπως είναι η ανάπτυξη συστημάτων για τον καθαρισμό αέρα (*air purifiers*) και την απομάκρυνση οσμών (*odor control*), η αντιμετώπιση εξαιρετων περιβαλλοντικών προβλημάτων (μετατροπή  $\text{SO}_2$  απομάκρυνση υδραργύρου, διάλυση πετρελαιοκηλίδων), ακόμα και στην εύρεση εναλλακτικών μεθόδων θεραπείας για την αντιμετώπιση σοβαρών προβλημάτων υγείας (αδρανοποίηση καρκινικών κυττάρων), τοποθετώντας έτσι το  $\text{TiO}_2$  με τη μορφή κυρίως του ανατάση στο επίκεντρο της έρευνας και της τεχνολογίας.

## 8.2 Οικοδομικά υλικά με $TiO_2$

Κάθε χρόνο μια μεγάλη ποσότητα ενέργειας προσπίπτει στην επιφάνεια της Γής η οποία προέρχεται από τον ήλιο. Το ποσό αυτό είναι 10.000 φορές μεγαλύτερο από την ετήσια κατανάλωση ενέργειας όλου του πλανήτη. Η ανάγκη εύρεσης μιας μεθόδου για την αξιοποίηση αυτής της ανεξάντλητης πηγής ενέργειας σε συνδυασμό με την ανάγκη αντιμετώπισης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια σε μια προσπάθεια ανάπτυξης και προώθησης υλικών και λύσεων που περιορίζουν την κατανάλωση της ενέργειας, μειώνουν τη ρύπανση ιδίως στις πυκνοκατοικημένες περιοχές και αξιοποιούν κατά το βέλτιστο δυνατό τρόπο την ηλιακή ενέργεια.

Οι ερευνητές πιστεύουν ότι η φωτοκαταλυτική τεχνολογία με βάση κυρίως το  $TiO_2$  θα μπορούσε να αποδειχτεί μια πολύ καλή λύση στην αποκατάσταση και τη διατήρηση ενός καθαρού περιβάλλοντος. Με στόχο την εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας και στα πλαίσια της προσπάθειας ανάπτυξης και προώθησης περιβαλλοντικά φιλικών και οικονομικά βιώσιμων λύσεων, το ενδιαφέρον των ερευνητών στρέφεται στην ενσωμάτωση της φωτοκαταλυτικής λειτουργικότητας σε δομικά υλικά που μπορούν να βρουν άμεση εφαρμογή στη βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος και του κόστους του κύκλου ζωής των κτιρίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μείωσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αποτελεί η εφαρμογή φωτοκαταλυτικού υλικού στην οδό Jean Bleuzen στην συνοικία Vanves του Παρισιού, όπου απονεμήθηκε το βραβείο “Roc d’Or”.

Μέχρι τώρα το ενδιαφέρον έχει στραφεί στην τροποποίηση των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων δομικών υλικών όπως είναι το τσιμέντο, ο περλίτης και τα μεταλλικά φύλλα με σκοπό τη χρήση τους σε μια πληθώρα εφαρμογών ανάμεσα στις οποίες αναφέρονται η χρήση φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων τσιμέντου για την κάλυψη της εξωτερικής επιφάνειας μεγάλων έργων (δρόμοι πεζοδρόμια, πλευρικά τοιχία εθνικών οδών, ηχοπετάσματα, τούνελ, κολώνες, γέφυρες), οικοδομημάτων (εξωτερικές επιφάνειες κτιρίων, γήπεδα) και εσωτερικών τοίχων, η εφαρμογή φωτοκαταλυτικά ενεργού περλίτη για την επένδυση ψευδοροφών και πληρωτικών υλικών, καθώς και η τελική διαμόρφωση και διακόσμηση των σύγχρονων οικοδομημάτων με τοποθέτηση και συναρμολόγηση φωτοκαταλυτικών μεταλλικών φύλλων σαν έτοιμες εξωτερικές επιφάνειες. Μάλιστα, αξίζει να αναφερθεί ότι σήμερα σε χώρες της Ασίας και της Ευρώπης γίνονται ήδη κάποιες πρώτες δοκιμές πεδίου με στόχο την αξιολόγηση της χρήσης του  $TiO_2$  ως φωτοκαταλύτη σε πραγματικές συνθήκες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η εφαρμογή υλικών  $TiO_2$  σε τοιχώματα αυτοκινητόδρομων στην Ιαπωνία (Osaka, Tokyo) και η κατασκευή κτηρίων στη

Ρώμη ανάμεσα στα οποία η διάσημη καθολική εκκλησία Dives στην περιοχή Misericordia αμιγώς από δομικά υλικά τροποποιημένα με  $TiO_2$  (Εικόνα 8.2).

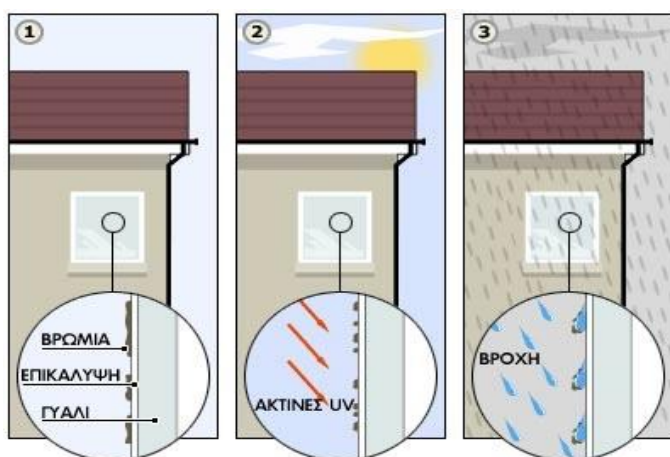


*Εικόνα 8.2 Φωτογραφία της καθολικής εκκλησίας Dives in Misericordia της Ρώμης. Δείγμα εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας σε δομικά υλικά.*

Σύμφωνα με μελέτες η ενσωμάτωση ή τροποποίηση των δομικών και οικοδομικών υλικών με ποσότητα  $TiO_2$  που φτάνει το 5% κ.β είναι τεχνολογικά εφαρμόσιμη αφού δεν φαίνεται να επιφέρει αλλαγές στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των αρχικών σωμάτων - [30],[48]-. Τα υλικά ωστόσο που προκύπτουν αποκτούν υψηλή προστιθέμενη αξία αφού η τροποποίησή έχει αποδειχθεί ότι τους προσδίδει μοναδικές ιδιότητες ενώ η εφαρμογή τους επιτρέπει και την επίτευξη θεμελιώδους σημασίας περιβαλλοντικών στόχων όπως περιβαλλοντική πρόνοια και καταπολέμηση ρύπων σε αστικές περιοχές και επιβαρημένα σημεία (αστικοί κόμβοι και εθνικοί οδοί), ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών με μεγαλύτερο χρόνο ζωής και ανθεκτικότητα στη διάβρωση, ο σχεδιασμός και η χρήση απλών τεχνολογιών χαρακτηριζόμενες από απλές χημικές διεργασίες και σαφώς η ανάπτυξη προϊόντων υψηλής τεχνολογίας και προστιθέμενης αξίας αφού οι πρώτες ύλες χαρακτηρίζονται φθηνές και ευρείας χρήσης ενώ το τελικό προϊόν κατέχει προηγμένες ιδιότητες.

Επιπροσθέτως τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας της φωτοεπαγόμενης υπερυδροφιλικότητας έχουν αρχίσει να βρίσκουν πρακτική εφαρμογή στον τομέα της απομάκρυνσης ακαθαρσιών από επιφάνειες εξωτερικών ή εσωτερικών χώρων (π.χ. ρύποι ή ελαιούχοι λεκέδες στην επιφάνεια των τοίχων) μέσω της τροποποίησης δομικών και οικοδομικών υλικών με υπερυδρόφιλες επικαλύψεις  $TiO_2$  (π.χ. υμένια  $TiO_2$ ) προκειμένου αυτές να αποκτήσουν ιδιότητες αυτοκαθαρισμού (self-cleaning coatings). Όπως υποστηρίζεται οι υπερυδρόφιλες επιστρώσεις δίνουν στο υλικό τη δυνατότητα πλήρους απομάκρυνσης των εναποτιθέμενων σε αυτό ρύπων με απλή έκπλυση της επιφάνειάς του, ενώ παράλληλα φαίνεται να εμποδίζουν και την επικάλυψη νέων με πολύ μικρή διαβροχή της

επιφάνειας, η οποία μπορεί να επιτευχθεί ακόμη και με χαμηλά επίπεδα υγρασίας στο χώρο. Η ωφέλεια ενός τέτοιου εγχειρήματος αποδεικνύεται ιδιαίτερα σημαντική για τις αστικές περιοχές όπου το πρόβλημα της ρύπανσης είναι ιδιαίτερα έντονο. Λεκέδες και ρύποι, προερχόμενοι κυρίως από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων και τα εργοστάσια, επικαθόνται στις εξωτερικές επιφάνειες των κτιρίων (π.χ. τοίχοι, παράθυρα) προκαλώντας την ρύπανσή τους. Το μεγαλύτερο μέρος των εναποτιθέμενων ρύπων αποτελούν ενώσεις που είναι υδρόφοβες και λιπαρές. Για την απομάκρυνσή τους απαιτείται η χρήση κάποιου απορρυπαντικού κοινής φύσης με τη φύση του ρύπου. Στην περίπτωση όμως τροποποίησης της επιφάνειας με μια υπερυδρόφιλη επικάλυψη καθίσταται εύκολος ο καθαρισμός του με απλή ενυδάτωση της επιφάνειας του χωρίς να είναι αναγκαία η χρήση κάποιου απορρυπαντικού, όπως φαίνεται στην Σχήμα 8.3 όπου απεικονίζεται η περίπτωση απλού υαλοπίνακα παραθύρου εξωτερικά τροποποιημένου με υπερυδρόφιλη επικάλυψη.



*Σχήμα 8.3 Η διαφορά της συμπεριφοράς λεκέδων σε υπερυδρόφιλο υαλοπίνακα κατά την ενυδάτωση της επιφάνειας [2].*

Σε κάποιες χώρες έχουν ήδη προχωρήσει στην αξιοποίηση του φωτοεπαγώμενου αυτού φαινομένου. Στην Εικόνα 8.4 φαίνεται η εφαρμογή υπερυδρόφιλων επικαλύψεων  $TiO_2$  στην στέγη ενός σιδηροδρομικού σταθμού στην Ιαπωνία (Taiyo Kogyo Corporation).



*Εικόνα 8.4 Εφαρμογή υπερυδρόφιλων επικαλύψεων σε στέγη σιδηροδρομικού σταθμού στην Ιαπωνία (Taiyo Kogyo Corporation) [2].*

Επιπλέον η δυνατότητα αντιμικροβιακής δράσης με χρήση απλών και ταυτόχρονα οικονομικά βιώσιμων τεχνικών όπως είναι η τεχνολογία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης και μάλιστα χωρίς να υπάρχει απαίτηση περαιτέρω χημικής απολύμανσης, αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο για την καταπολέμηση του «άρρωστου» κτιρίου καθώς και για τον αυτοκαθαρισμό και την αποστείρωση επιφανειών. Μελέτες -[21]- αποδεικνύουν ότι η εφαρμογή της τεχνολογίας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης μπορεί να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην καταπολέμηση της ανάπτυξης μικροοργανισμών όπως είναι τα βακτήρια και οι ιοί. Η αντιβακτηριδιακή δράση του  $TiO_2$  έχει ήδη αρχίσει να βρίσκει πρακτικές εφαρμογές στην κατασκευή των κτιρίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η κατασκευή χώρων νοσοκομειακών εγκαταστάσεων και ειδικότερα χειρουργείων και μονάδων εντατικής θεραπείας με εφαρμογή δομικών υλικών όπως πλακάκια δαπέδου, τοίχου και ψευδοροφές τα οποία είναι τροποποιημένα με  $TiO_2$ .

Πέραν όμως του περιβαλλοντικού οφέλους, η χρήση φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών και οικοδομικών υλικών έχει και αισθητικό όφελος. Τα κτίρια, τα μνημεία και οποιαδήποτε κατασκευή με το πέρασμα του χρόνου και εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης τείνουν να χάσουν το αρχικό τους χρώμα αποκτώντας μια πιο σκούρα απόχρωση λόγω προσρόφησης αιωρούμενων σωματιδίων και άλλων ρύπων στην επιφάνειά τους. Η ανάπτυξη δομικών, οικοδομικών και άλλων υλικών διοξειδίου του τιτανίου αποτελεί έναν εναλλακτικό τρόπο πρόληψης και αντιμετώπισης του φαινομένου αυτού καθώς χάρη στις υπερυδρόφιλες ιδιότητες του ημιαγωγού τα υλικά μπορούν να αποκτήσουν ιδιότητες αυτοκαθαρισμού επιτρέποντας έτσι τη διατήρηση του αρχικού χρώματος των επιφανειών και συμβάλλοντας στη μείωση των δαπανών συντήρησης. Επιπλέον, συχνά αναφέρεται και η δυνατότητα καθαρισμού και ρύπων τύπου graffiti, ιδιότητα που αποκτά το υλικό χάρη στην τροποποίησή του με  $TiO_2$  και η οποία επιτρέπει τη διάλυση και άρα απομάκρυνση των οργανικών συστατικών που περιέχονται στα χρώματα-spray με τη μορφή  $CO_2$  και  $H_2O$  μέσω του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης μετά από απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας από το υλικό.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει έρευνα σύμφωνα με την οποία παρουσιάστηκε απομάκρυνση ανόργανων ρυπαντών όπως είναι τα οξείδια του αζώτου με εφαρμογή φωτοκαταλυτικού τσιμέντου εμπλουτισμένου με ποσότητα 5% κ.β  $TiO_2$  -[52]-. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μελετών αυτών κατά τη διάρκεια μιας ηλιόλουστης καλοκαιρινής ημέρας μπορεί να επιτευχθεί μείωση της συγκέντρωσης των  $NO_x$  έως και 50% ενώ η

δραστικότητα του υλικού δύναται να παραμένει σταθερή για ένα τουλάχιστον χρόνο από την εφαρμογή -[41]-.

Αν και σημαντικά βήματα έχουν γίνει στον τομέα της φωτοκατάλυσης περαιτέρω μελέτη και έρευνα είναι απαραίτητη για την κατανόηση των φωτοκαταλυτικών διεργασιών αλλά κυρίως την ανάπτυξη αποδοτικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων σε τυπικές συνθήκες και συγκεντρώσεις ρύπων ώστε να γίνει εφικτή ευρέως η πρακτική εφαρμογή των συστημάτων αυτών. Είναι γεγονός ότι αν και υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον στον εμπορικό κόσμο για τέτοιου είδους «πράσινα», όπως αναφέρονται, δομικά και οικοδομικά υλικά ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων είναι ακόμη πολύ περιορισμένος και μάλιστα σε πραγματικές συνθήκες ρύπου ενώ ακόμη απαιτούνται αρκετά βήματα για την εύρεση της χρυσής τομής ανάμεσα στη βέλτιστη σύνθεση και απόδοση τέτοιων υλικών -[42]-.

Συμπερασματικά, η φωτοκαταλυτική τεχνολογία βρίσκεται στο επίκεντρο της προσπάθειας που έχει ξεκινήσει τις τελευταίες δεκαετίες στους κόλπους της ερευνητικής κοινότητας με στόχο την «πράσινη ανάπτυξη». Πιστεύεται ότι στις επόμενες δεκαετίες οι απεριόριστες δυνατότητες της εν λόγω τεχνολογίας θα ανοίξουν νέους δρόμους βρίσκοντας εφαρμογή σε ακόμη περισσότερους τομείς οι οποίοι μέχρι στιγμής είναι άγνωστοι σε εμάς.

## 9. Μέτρηση χρώματος – Χρωματομετρία

### 9.1 Η επιστήμη της χρωματομετρίας

Το χρώμα είναι μια φυσική ιδιότητα των σωμάτων, η οποία αν και γίνεται κατανοητή με ακρίβεια από το ανθρώπινο μάτι, δεν είναι δυνατό να μετρηθεί. Η ακρίβεια του μεγέθους αντίληψης της ιδιότητας αυτής εξαρτάται όχι μόνο από την ακρίβεια διέγερσης των φωτοευαίσθητων κυττάρων του παρατηρητή, αλλά και από τον τρόπο φωτισμού και τις συνθήκες παρατήρησης.

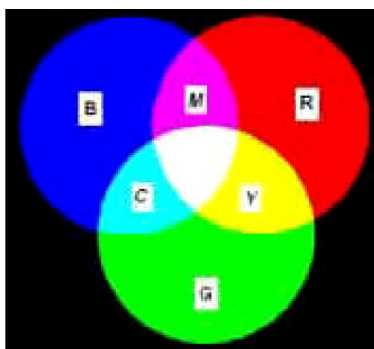
Χρωματομετρία (colorimetry) είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και την φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος. Η χρωματομετρία ως επιστήμη εμφανίστηκε το 1930 από την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού (*COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE - CIE*) με την διεξαγωγή πειραμάτων οπτικής. Τα χρωματομετρικά συστήματα της CIE είναι τα μόνα παγκοσμίως αποδεκτά για την μέτρηση του χρώματος, με συνέπεια όλα τα διεθνή πρότυπα να είναι βασισμένα σε αυτά που ορίζονται από αυτή. Το χρώμα εκφράζεται από την CIE με μαθηματικές τιμές οι οποίες προκύπτουν από μαθηματικές εξισώσεις. Η προσπάθεια να προσδιοριστεί επακριβώς το χρώμα ξεκίνησε στις αρχές του 19ου αιώνα με την δημιουργία *χρωματικών μοντέλων*, χώρων δηλαδή όπου σε κάθε χρώμα αντιστοιχούν αριθμητικές συντεταγμένες. Τελικά, περίπου το 1930, η CIE εισαγάγει το χρωματικό μοντέλο RGB με βάση την αρχή των τριών διεγέρσεων του ανθρώπινου οφθαλμού στο κόκκινο (Red) στο πράσινο (Green) και στο μπλε (Blue).

### 9.2 Χρωματικά μοντέλα

#### 9.2α Το χρωματικό μοντέλο RGB

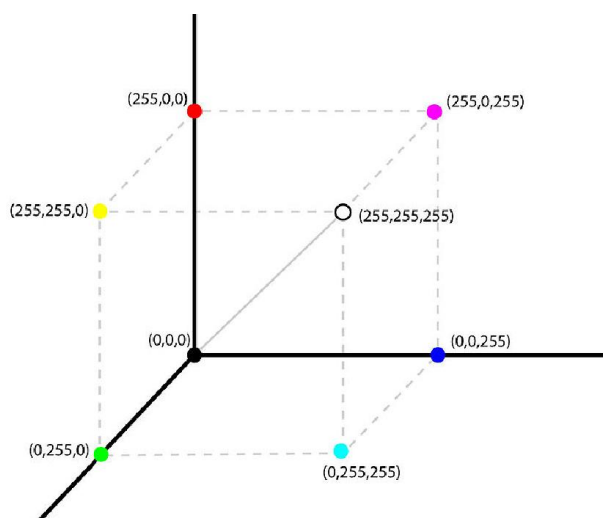
Το χρωματικό μοντέλο RGB βασίζεται στα τρία βασικά χρώματα: Κόκκινο (R), Πράσινο (G) και Μπλε (B) και στο γεγονός πως προσθέτοντας στις κατάλληλες αναλογίες τα τρία αυτά χρώματα μπορούμε να πάρουμε οποιοδήποτε άλλο. Ειδικά συνδυάζοντάς τα ανά δύο παίρνουμε τα τρία δευτερεύοντα χρώματα: α) Κίτρινο (Yellow - Y) συνδυάζοντας το Κόκκινο και το Πράσινο, β) Κυανό (Cyan - C) συνδυάζοντας Πράσινο και Μπλε και γ) Κόκκινο-Πορφυρό (Magenta - M) συνδυάζοντας Μπλε και Κόκκινο.





*Σχήμα 9.1 Μετατροπές των βασικών χρωμάτων κόκκινο, πράσινο και μπλε.*

Η απόχρωση, η φωτεινότητα και ο κορεσμός είναι χαρακτηριστικά ενός χρώματος στο χρωματικό μοντέλο RGB. Το μοντέλο αυτό μπορεί να παρασταθεί με έναν κύβο χρωμάτων σε ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Στην αρχή των αξόνων είναι η κορυφή του κύβου που αντιστοιχεί στο μαύρο χρώμα, ενώ στις κορυφές του κύβου που βρίσκονται πάνω στους άξονες βρίσκονται τα βασικά χρώματα (Κόκκινο, Πράσινο, Μπλε). Τα δευτερογενή χρώματα βρίσκονται στις τρεις κορυφές του κύβου που βρίσκονται απέναντι από τα αντίστοιχα βασικά χρώματα και στην κορυφή απέναντι από το μαύρο βρίσκεται το λευκό. Κάθε χρώμα στο σύστημα αυτό προσδιορίζεται από ένα σημείο στον κύβο με τρεις συντεταγμένες.



*Σχήμα 9.2 Γραφική απεικόνιση του χρωματικού μοντέλου RGB.*

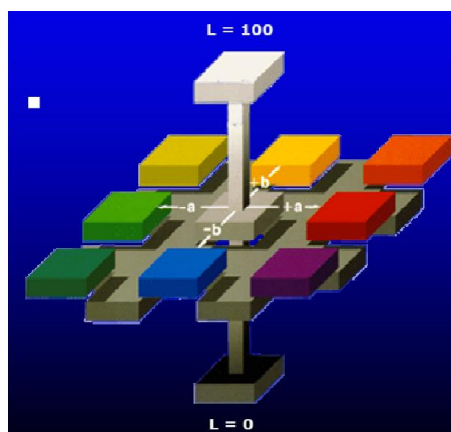
Αλλάζοντας οποιαδήποτε από τις συντεταγμένες αυτές αλλάζουν και τα τρία χαρακτηριστικά του χρώματος. Γεγονός που αποτελεί ένα σχετικό μειονέκτημα του μοντέλου RGB ως προς την επεξεργασία απέναντι σε άλλα. Το RGB είναι όμως πιο κοντά από κάθε

άλλο μοντέλο στο επίπεδο της φυσικής λειτουργίας των μέσων απεικόνισης όπως οι τηλεοράσεις και οι οθόνες των υπολογιστών. Ένα άλλο μειονέκτημα του μοντέλου είναι ότι είναι "device dependent", εξαρτάται δηλαδή από τη συσκευή απεικόνισης με αποτέλεσμα ίδιες συντεταγμένες να δίνουν διαφορετικά χρώματα σε διαφορετικές συσκευές, ή με διαφορετικές ρυθμίσεις της ίδιας συσκευής. Εκτός του RGB υπάρχουν και άλλα χρωματικά μοντέλα όπως το CMYK, το RYB, το HSL ή το CIE Lab, τα οποία χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία ψηφιακής εικόνας.

## 9. 2β Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab

Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab ή  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  παρουσιάστηκε από την CIE το 1976. Πρόκειται για έναν ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (*uniform color space*) ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών.

Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια ή συντεταγμένες ή παράγοντες όπως και στον χρωματικό χώρο RGB. Στο CIE Lab οι χρωματικές συντεταγμένες (ή αλλιώς χρωματικοί παράγοντες) ονομάζονται  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$ , (γι' αυτό και η ονομασία) και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας  $L^*$  (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό), ενώ οι παράγοντες  $a^*$  και  $b^*$  την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτούς κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του  $a^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου ενώ οι αρνητικές τιμές του αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του  $b^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου και οι αρνητικές τιμές αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε.



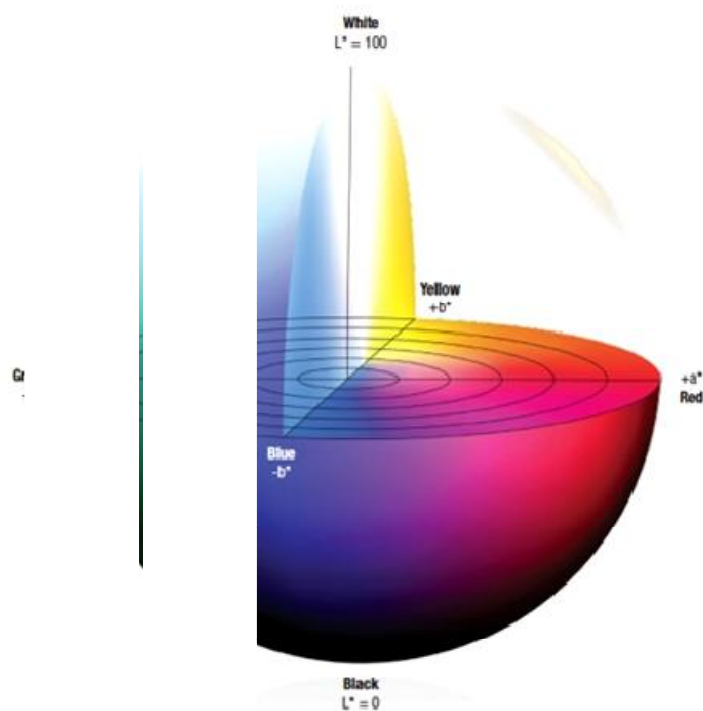
**Σχήμα 9.3** Γραφική απεικόνιση του χρωματικού μοντέλου CIE Lab σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων ( $L^*=100$  (λευκό)-  $L^*=0$  (μαύρο),  $a^*$  πράσινο/κόκκινο,  $b^*$  μπλε/Κίτρινο).

Σε αυτή την εργασία θα μας απασχολήσει κυρίως ο παράγοντας  $a^*$ , καθώς η χρωστική που θα χρησιμοποιηθεί στα πειράματα έχει χρώμα ερυθρό-ιώδες.

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι η ανεξαρτησία των πληροφοριών φωτεινότητας και χρώματος, παρέχοντας πάρα πολλές δυνατότητες. Το μοντέλο CIE Lab είναι ένας τεράστιος χρωματικός χώρος. Είναι υπερσύνολο του RGB, του CMYK και γενικά όλων των άλλων χρωματικών μοντέλων. Προσεγγίζοντας τα όριά του, προκύπτουν χρώματα πρωτόγνωρα ή εξωπραγματικά, έξω από τις δυνατότητες πολλών συσκευών απεικόνισης.

Κάτι που κάνει πολύ ευρεία την χρήση του και ιδιαιτέρως σε περιπτώσεις που χρειάζεται πιο αντικειμενική και ποιοτική αξιολόγηση χρώματος, για παράδειγμα στην αξιολόγηση του χρώματος των τροφίμων, είναι ότι το χρωματικό μοντέλο CIE Lab είναι ανεξάρτητο από τις ιδιότητες συσκευών καταγραφής ή απεικόνισης (device independent) κάτι που δεν συμβαίνει με τα υπόλοιπα χρωματικά μοντέλα, όπως το RGB.

Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab, μπορεί να αναπαρασταθεί και σε κυλινδρικό τρισδιάστατο σύστημα πολικών συντεταγμένων ( Σχήμα 9.4).



**Σχήμα 9.4** Απεικόνιση του χρωματικού μοντέλου CIE Lab σε τρισδιάστατο κυλινδρικό σύστημα συντεταγμένων.

## 10. Φασματοσκοπία

### 10.1 Ορισμός Φασματοσκοπίας

Η φασματοσκοπία είναι κλάδος της φυσικής και ιδιαίτερα της Οπτικής ή Κυματικής οπτικής που ασχολείται με την έρευνα και τη μελέτη της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων των φασμάτων της ύλης καθώς και των διαφόρων ακτινοβολιών. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες φασματοσκοπίας: απορρόφησης, εκπομπής και σκέδασης.

### 10.2 Τα φωτόνια και η αλληλεπίδραση τους με την ύλη

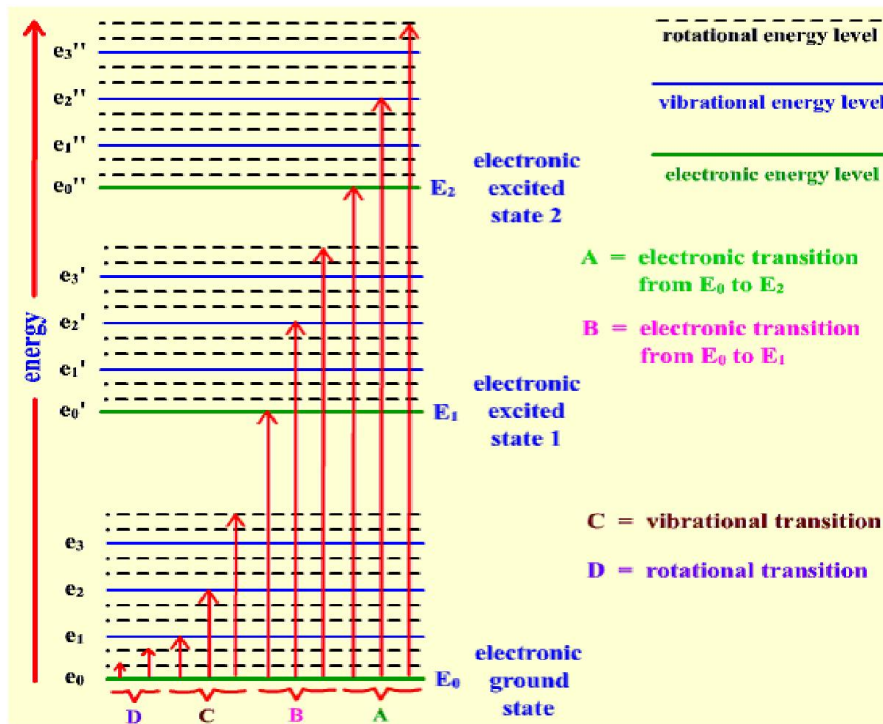
Ο Max Planck πρότεινε ότι το φως αποτελείται από σωματίδια που ονομάζονται φωτόνια τα οποία έχουν ταυτόχρονα τις ιδιότητες ενός κύματος συχνότητας  $\nu$ . Το κάθε φωτόνιο κινείται με την ταχύτητα του φωτός και έχει ενέργεια  $E = h\nu$ , ( $h$  η σταθερά του Planck). Όπως συμβαίνει με όλα τα σωματίδια, το φωτόνιο έχει spin ( $S = 1$ ). Το spin του φωτονίου είναι επίσης πολύ σημαντικό για τη φασματοσκοπία.

Ένα φωτόνιο, ανάλογα με την ενέργειά του, σχετίζεται με διαφορετικά είδη διέγερσης ή/και αποδιέγερσης (μετάπτωσης):

1. Περιοχή μικροκυμάτων ( $1 \text{ m} > \lambda > 1 \text{ mm}$ ). Το φωτόνιο προκαλεί μεταπτώσεις ανάμεσα στις ενεργειακές στάθμες περιστροφής των μορίων. Γι αυτό και η φασματοσκοπία μικροκυμάτων ονομάζεται φασματοσκοπία περιστροφής.

2. Περιοχή υπερύθρου ( $0,3 \text{ mm} > \lambda > 0,74 \text{ }\mu\text{m}$ ). Το φωτόνιο προκαλεί μεταπτώσεις ανάμεσα στις ενεργειακές στάθμες δόνησης των μορίων. Γι αυτό και η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) ονομάζεται φασματοσκοπία δόνησης.

3. Περιοχή υπεριώδους/ορατού ( $400 \text{ nm} > \lambda > 10 \text{ nm UV}$ ,  $800 \text{ nm} > \lambda > 400 \text{ nm}$ ). Το φωτόνιο προκαλεί μεταπτώσεις ανάμεσα στις ηλεκτρονικές ενεργειακές στάθμες των μορίων και των ατόμων. Γι αυτό και η φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-vis) ονομάζεται ηλεκτρονική φασματοσκοπία. Η περιοχή που ενδιαφέρει περισσότερο στο UV είναι από τα 200 έως τα 400 nm



Σχήμα 10.1 Είδη μεταπτώσεων και ενέργεια φωτονίου

### 10.3 Απορρόφηση και σκέδαση φωτονίων

Η απορρόφηση μετριέται από τον λόγο της απορροφούμενης προς την προσπίπτουσα ένταση ακτινοβολίας. Τελικό αποτέλεσμα αυτής της απορρόφησης είναι, κυρίως, η μερική μετατροπή της ενέργειας του φωτός σε θερμική κίνηση ή σε συγκεκριμένες δονήσεις των μορίων του μέσου απορρόφησης.

Σκέδαση είναι η απόκλιση της πορείας των φωτονίων από την ευθύγραμμη τροχιά, λόγω ανομοιογενειών του μέσου στο οποίο διαδίδονται. Κατά την διάρκειά της, βάσει της κβαντικής εικόνας, το φωτόνιο απορροφάται από τον σκεδαστή (π.χ. κάποιο μόριο) και στην συνέχεια επανεκπέμπεται σε διαφορετική κατεύθυνση, ενώ είναι πιθανό να συμβούν αλλαγές τόσο στην ενέργειά του, όσο και στην πόλωσή του σε σχέση με την κατάσταση που βρισκόταν πριν αυτό σκεδαστεί. Η σκέδαση μπορεί να διαχωριστεί σε δυο είδη ανάλογα με το αν το φωτόνιο διατηρεί την ενέργειά του ή όχι. Έτσι έχουμε την ελαστική σκέδαση όπου δεν μεταβάλεται η ενέργεια και κατά συνέπεια το μήκος κύματος και η συχνότητα του φωτονίου και την ανελαστική που περιλαμβάνει μεταβολή της ενέργειας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

## 10. 4 Δονητική φασματοσκοπία

Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως, ραδιοκύματα, ακτίνες x, κλπ.) με την ύλη. Τα άτομα, που αποτελούνται από ηλεκτρικά φορτισμένους πυρήνες και ηλεκτρόνια, μπορούν και αλληλεπιδρούν με το ταλαντευόμενο ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο του φωτός και απορροφούν την ενέργεια που μεταφέρει. Ένα άτομο/μόριο διεγείρεται μόνο από φωτόνια ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας μεταξύ του διεγερμένης και ουδέτερης κατάστασης. Με ακτινοβολία (φως) υπέρυθρων συχνοτήτων ( $10 - 12800 \text{ cm}^{-1}$ ), λόγω της χαμηλής ενέργειας του φωτονίου, μπορούν να διεγερθούν μόρια από ένα δονητικό ενεργειακό επίπεδο σε άλλο. Η ενέργεια μιας τέτοιας ακτινοβολίας ( $1 - 800 \text{ meV}$ ) είναι αρκετή, ώστε να προκαλέσει δονήσεις στα μόρια που την απορροφούν. Ωστόσο, οι περιστροφικές ενέργειες των μορίων είναι ακόμα μικρότερες από τις δονητικές, με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη ακτινοβολία να είναι ικανή να προκαλέσει παράλληλα και περιστροφικές μεταπτώσεις. Στην περίπτωση αυτή, η φασματοσκοπία ονομάζεται *δονητική (vibrational spectroscopy)*.

Οι δονητικές φασματοσκοπικές τεχνικές αποτελούν τα πιο χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση της φύσης των χημικών δεσμών ενός συστήματος και την μελέτη χημικών αντιδράσεων. Τέτοιες τεχνικές είναι οι φασματοσκοπία υπέρυθρου IR ή FTIR και η φασματοσκοπία Raman οι οποίες είναι μη καταστροφικές ως προς το δείγμα και σχετίζονται κυρίως με μελέτες μεταβάσεων μεταξύ δονητικών και περιστροφικών επιπέδων της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης, ιόντων και μορίων.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου προκύπτει από απορρόφηση της ακτινοβολίας και μετάβαση σε ανώτερο ενεργειακό επίπεδο. Ενώ η Raman φασματοσκοπία διαφέρει από την υπέρυθρη IR στο ότι η πληροφορία αποκτάται από σκέδαση φωτός. Κατά τη διαδικασία της Raman έχουμε διέγερση φωτονίων σε ένα virtual επίπεδο και μη ελαστική σκέδαση των φωτονίων κατά την αποδιέγερση. Ένα ποσοστό των φωτονίων παραμένουν ενεργειακά αμετάβλητα κ επιστρέφουν στην κατώτερη ενεργειακά στάθμη (τότε έχουμε την λεγόμενη σκέδαση Rayleigh), ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό σκεδάζονται με μεταβολή της ενέργειας τους (σκέδαση Raman). Επίσης, διαφορετικοί κανόνες επιλογής καθορίζουν τις εντάσεις των παρατηρούμενων τρόπων δόνησης. Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία έχουμε απορρόφηση όταν αλλάζει η μόνιμη διπολική ροπή του τρόπου δόνησης του μορίου, ενώ η σκέδαση Raman σχετίζεται με κανονικούς τρόπους που παράγουν αλλαγή στην πολωσιμότητα ή επαγόμενη διπολική ροπή του μορίου. Για τον λόγο αυτό συμμετρικοί τρόποι έκτασης

τείνουν να είναι τα πιο έντονα χαρακτηριστικά στα φάσματα Raman και ασύμμετροι στα φάσματα IR.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των φασμάτων Raman σε σχέση με τα φάσματα υπερύθρου οφείλεται στο ότι το ύδωρ δεν προκαλεί παρεμπόδιση. Στην πραγματικότητα, τα φάσματα Raman μπορούν να ληφθούν σε υδατικά διαλύματα. Γι' αυτό η φασματοσκοπία Raman είναι πιο ευνοϊκή για την μελέτη βιολογικών συστημάτων καθώς υπάρχει πολύ μικρότερη φασματική παρεμβολή από τους τρόπους δόνησης των μορίων του νερού, οι οποίοι είναι τα κυρίαρχα χαρακτηριστικά στα φάσματα υπερύθρου.

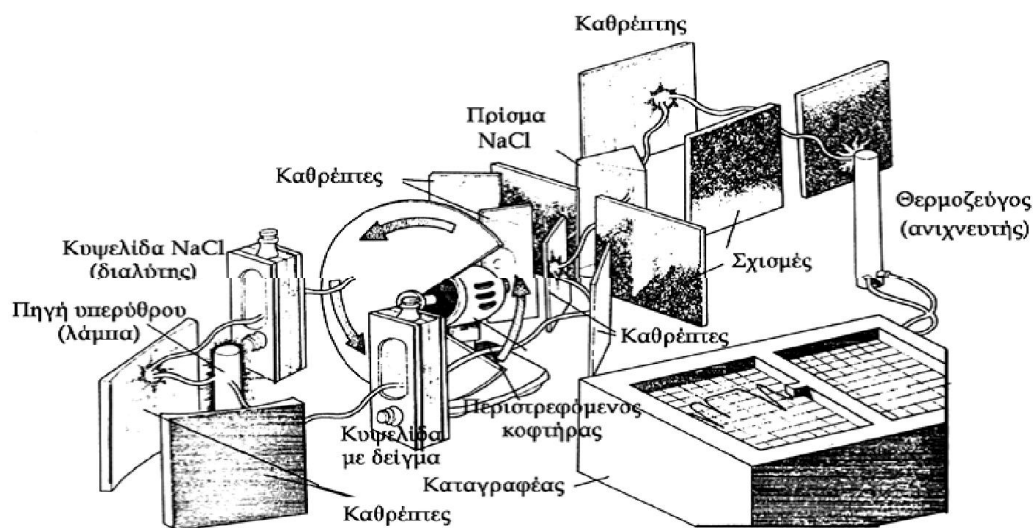
Παρά τις διαφορές τους όμως οι δυο αυτές τεχνικές είναι συμπληρωματικές, διότι προκύπτουν από διαφορετική διαδικασία, και οι μεταβάσεις που επιτρέπονται στη φασματοσκοπία Raman είναι απαγορευμένες στο IR. Οπότε σε ορισμένα αναλυτικά προβλήματα η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι αποτελεσματικότερο εργαλείο ενώ σε άλλα η φασματοσκοπία RAMAN παρέχει πιο χρήσιμα φάσματα.

## 10.5 Φασματοσκοπία υπερύθρου

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (Infrared Spectroscopy, IR) στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως (μήκη κύματος από 1 έως 100 $\mu\text{m}$ ). Φωτόνια τέτοιας ενέργειας προκαλούν αλλαγές στην μόνιμη διπολική ροπή του μορίου, δημιουργώντας δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών των μορίων. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπερύθρου μπορούν να μας δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών, που υπάρχουν στο δείγμα. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), κ.λπ.

Η φασματική περιοχή του υπερύθρου διακρίνεται σε τρεις υποπεριοχές:

- 1) Στο εγγύς-υπέρυθρο, στο εύρος  $12500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$  παρατηρούνται συνδυασμοί ταλαντώσεων και μεγαλύτερης τάξης σκεδάσεις.
- 2) Στο μέσο-υπέρυθρο, στο εύρος  $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ , στο οποίο διεγείρονται θεμελιώδεις ταλαντώσεις
- 3) Στο μακρινό υπέρυθρο στο φασματικό εύρος από  $400\text{-}5\text{cm}^{-1}$ , το οποίο καλύπτει τις συχνότητες ταλάντωσης της δομής των μεγάλων μορίων.



Σχήμα 10.2 Σχηματική εικόνα για τη λειτουργία ενός φασματοφωτόμετρου IR [5].

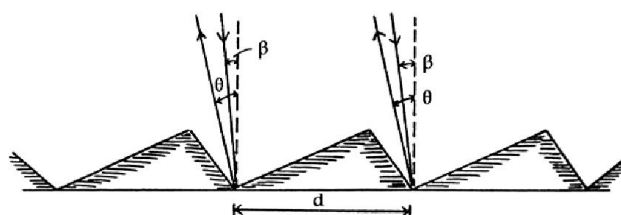
Η πηγή φωτός εκπέμπει σε όλη την υπέρυθρη περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η πηγή φωτός είναι μια λάμπα με νήμα Ni-Cr (Nichrome). Άλλες πηγές φωτός χρησιμοποιούν νήμα Nernst (ZrO ή άλλα οξειδία σπάνιων γαιών) ή λάμπα υδραργύρου. Το κυριότερο μειονέκτημα των πηγών φωτός είναι η άνιση κατανομή ενέργειας σε σχέση με το



μήκος κύματος και η μικρή ένταση τους. Η λάμπα Globar έχει σημαντικά μεγαλύτερη ένταση (κατασκευάζεται από καρβίδιο του πυριτίου) και χρησιμοποιείται σε καλής ποιότητας φασματοφωτόμετρα IR. Επίσης, χρησιμοποιείται στα φασματοφωτόμετρα IR με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR).

Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα σύστημα λεπτών σχισμών (slits) καθρεπτών, γυάλινων πρισμάτων και του φράγματος περίθλασης που αναλύει την ακτινοβολία σε ξεχωριστές λωρίδες φωτός με διαφορετικό μήκος κύματος. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν πρίσματα NaCl που δεν απορροφούν την ακτινοβολία IR, αλλά στα νεότερα φασματοφωτόμετρα ο μηχανισμός του φράγματος περίθλασης είναι πιο αποτελεσματικός. Υπάρχουν τουλάχιστον δύο σχισμές στο όλο σύστημα του μονοχρωμάτορα. Οι σχισμές εισαγωγής και εξαγωγής, των οποίων το άνοιγμα μεταβάλλεται ανάλογα με το μήκος κύματος του φωτός. Αυτό επιτυγχάνεται είτε μηχανικά (με μια έκκεντρη μηχανική χτένα), είτε ηλεκτρικά (ποτενσιόμετρο). Η μείωση της σχισμής αυξάνει τη διακριτική ικανότητα ή βαθμό διαχωρισμού του φασματοφωτομέτρου, αλλά συγχρόνως μειώνει την ένταση του φωτός και απαιτείται σημαντική ενίσχυση του σήματος μέσα στον ανιχνευτή.

Το φράγμα περίθλασης (grating diffraction) αντικατέστησε τα πρίσματα NaCl που ήταν ευαίσθητα στην υγρασία. Το φράγμα αναλύει ή σκεδάζει την ακτινοβολία στα συστατικά της μήκη κύματος με ένα σύστημα παράλληλων γραμμικών αυλακώσεων, που βρίσκονται σε ίσες αποστάσεις μεταξύ τους, πάνω σε μια γυαλιστερή μεταλλική επιφάνεια που λειτουργεί ως καθρέπτης. Όταν μια δέσμη φωτός πέσει πάνω στο φράγμα περίθλασης, κάθε αυλακωτή γραμμή μετατρέπεται σε νέα πηγή φωτός που εκπέμπει προς την κατεύθυνση του ανιχνευτή. Οι γραμμές είναι διατεταγμένες κατά αυτόν τον τρόπο ώστε το φως (ακτινοβολία) από ένα μόνο μήκος κύματος, και τα πολλαπλάσια του, να υποστούν θετική συμβολή σε μια ορισμένη γωνία του φράγματος περίθλασης. Ακτινοβολίες διαφορετικών μηκών κύματος μπορούν να ληφθούν περιστρέφοντας το φράγμα σε σχέση με την κατεύθυνση της δέσμης του φωτός από την πηγή, σαρώνοντας (scanning) έτσι τις διάφορες συχνότητες (ή μήκη κύματος) της ακτινοβολίας IR.



**Σχήμα 10.3** Σχηματική παράσταση φράγματος περίθλασης με κλιμακωτές γραμμικές αυλακώσεις [5].

Ο ανιχνευτής (detector) είναι το τμήμα του φασματοφωτομέτρου που δέχεται τη δέσμη μετά το φράγμα περίθλασης και “ανιχνεύει” ποσοτικά το ποσοστό της απορροφούμενης ακτινοβολίας από το δείγμα της ουσίας. Τα σημερινά φασματοφωτόμετρα IR χρησιμοποιούν θερμικούς ανιχνευτές, δηλαδή η ακτινοβολία μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια και η μεταβολή της θερμοκρασίας μετριέται με ένα θερμοστοιχείο ή με το στοιχείο Golay. Επίσης, χρησιμοποιούνται φωτοκύτταρα που μετρούν τη φωτοαγωγιμότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η λειτουργία του θερμοστοιχείου στηρίζεται στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ηλεκτρικού δυναμικού. Καθώς οι δύο δέσμες φωτός (μία του δείγματος και μία του δείγματος αναφοράς, που στην περίπτωση του IR είναι η δέσμη φωτός που περνάει μέσα από τον αέρα) πέφτουν εναλλασσόμενες πάνω στον ανιχνευτή, με τη βοήθεια ενός περιστρεφόμενου δίσκου-καθρέπτη κοφτήρα (chopper or rotating sector mirror), το δυναμικό του θερμοστοιχείου μεταβάλλεται με το χρόνο, καθώς το δείγμα απορροφά ενέργεια από τη δέσμη φωτός. Η περίοδος της αυξομείωσης του δυναμικού είναι ίση με το χρόνο για το δίσκο-καθρέπτη να εκτελέσει μια πλήρη περιστροφή. Το θερμοστοιχείο βρίσκεται κλεισμένο ερμητικά σε κενό και επικοινωνεί με τη δέσμη μέσω ενός παραθύρου NaCl.

Η ερμηνεία των φασμάτων IR δεν είναι εύκολη εργασία αλλά απαιτεί πρακτική εξάσκηση. Απαιτείται μεγάλη εμπειρία και πειραματισμός για την επεξήγηση των διαφόρων ταινιών απορρόφησης, ακόμη και απλών οργανικών ενώσεων. Επίσης, υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφίας και πινάκων για τις βασικές απορροφήσεις των σπουδαιότερων οργανικών ενώσεων.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου βρίσκει πολλές εφαρμογές, οι κυριότερες από τις οποίες είναι η αναγνώριση ουσιών σε ένα δείγμα, ο ποιοτικός έλεγχος της παραγωγής της βιομηχανίας αλλά και η ανάλυση εγκληματολογικών στοιχείων.

## 10.6 Φασματοσκοπία RAMAN

Η Φασματοσκοπία Raman (spectroscopy Raman), είναι ειδική φασματοσκοπική τεχνική που εφαρμόζεται για την έρευνα και μελέτη στοιχείων και πληροφοριών που αφορούν τη δομή των μορίων, των ιόντων, καθώς και των κρυστάλλων. Η φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy) στηρίζεται στο φαινόμενο διάχυσης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από μια διαφανή ουσία. Εάν χρησιμοποιηθεί ακτίνα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τότε η ενέργεια που διαχέεται αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου (98%) από ακτινοβολία συχνότητας παρόμοιας με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (διάχυση Rayleigh), αλλά ένα μέρος της αποτελείται από μερικές διακεκριμένες συχνότητες άνω και κάτω από τη συχνότητα της προσπίπτουσας. Η διάχυση αυτή ονομάζεται Raman (παρατηρήθηκε από τον Raman το 1928). Σήμερα στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται ακτίνες λέιζερ με πολύ στενή περιοχή συχνοτήτων (σχεδόν μόνο μία διακεκριμένη συχνότητα). Η ακτίνα αυτή υπόκειται σε δύο είδη διάχυσης όταν περάσει μέσα από το δείγμα. Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λέιζερ καλούνται γραμμές Stokes (Stokes lines) και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, ενώ οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη καλούνται γραμμές anti-Stokes (anti-Stokes lines), και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις. Στη δεύτερη αυτή περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Η εξήγηση του φαινομένου Raman κατά την κβαντομηχανική είναι η παρακάτω. Όταν ακτινοβολία (φωτόνια) συχνότητας  $\nu$  και ενέργειας  $h$  ( $h$  είναι σταθερά Planck) προσπέσει πάνω σε μόρια μιας ένωσης τότε υπόκεινται ελαστικές διαθλάσεις (σχεδόν χωρίς απώλεια ενέργειας) και ένας ανιχνευτής, σε ορθή γωνία ως προς την κατεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορεί να δεχθεί διαθλώμενα φωτόνια ενέργειας  $h\nu$  και συχνότητας  $\nu$ . Εάν όμως υπάρξει ανταλλαγή ενέργειας κατά τη διάρκεια των "ανελαστικών" συγκρούσεων μεταξύ φωτονίων και μορίων, πράγμα που συμβαίνει στην πραγματικότητα, τότε τα μόρια κερδίζουν ή χάνουν ποσότητα ενέργειας, σύμφωνα με τους νόμους της κβαντομηχανικής. Η διαφορά ενέργειας,  $\Delta E$ , μεταξύ δύο επιτρεπόμενων καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική και/ή περιστροφική ενέργεια του μορίου. Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης (polarizability) του χημικού μορίου, δηλαδή την

ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο και να αποκτήσει χαρακτηριστικά διπόλου.

Ένα τέτοιο δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία της δικιάς του συχνότητας δόνησης, πράγμα που δίνει την κλασική εξήγηση διάχυσης Rayleigh. Εάν, επιπλέον, το μόριο υπόκειται σε εσωτερική κίνηση, όπως δόνηση ή περιστροφή, που μεταβάλλει περιοδικά την πολικότητά του, τότε το δονούμενο δίπολο θα υπερθέσει πάνω στην κύρια δόνηση και τη δονητική ή περιστροφική του δόνηση. Σε γενικές γραμμές, το φάσμα Raman παράγεται όταν η μοριακή δόνηση ή περιστροφή ενός μορίου προκαλεί κάποια μεταβολή στην πολικότητά του. Οι μεταβολές πολικότητας είναι δύο ειδών:

(α) ποσοτική και (β) μεταβολή της κατεύθυνσης του ελλειψοειδούς πολικότητας.

Η διαφορά από τα φάσματα υπερύθρου και μικροκυμάτων είναι ότι σε αυτά η μοριακή δόνηση ή περιστροφή παράγει αλλαγές του ηλεκτρικού δίπολου και όχι της πολικότητας. Παράδειγμα οι διάφορες μεταβολές του ελλειψοειδούς πολικότητας στο μόριο του νερού κατά μήκος των τριών συντεταγμένων.

Στην περίπτωση των δονήσεων Raman, υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες: (α) οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν συνήθως ασθενείς και ορισμένες φορές πολύ ασθενείς, και (β) τον κανόνα του αμοιβαίου αποκλεισμού (rule of mutual exclusion) που υπογραμμίζει ότι, εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο φάσμα Raman, ενώ είναι ανενεργές στο φάσμα IR, και εκείνες που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Εάν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τότε μερικές (αλλά όχι απαραίτητα όλες) δονήσεις μπορεί να είναι ενεργές στα φάσματα Raman και IR. Η σύγκριση φασμάτων IR και Raman μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη συμμετρία ή μη ενός μορίου. Ο συνδυασμός φασμάτων IR και Raman δίνει περισσότερες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων.



*Εικ. 10.4 Διάταξη micro-Raman.*

## 10. 7 Υπεριώδης και Ορατή Φασματοσκοπία

Οι απορροφήσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπεριώδους (Ultra Violet, UV) και ορατού (Visible, VIS) τμήματος του φάσματος είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονική δομή των μορίων. Στο είδος αυτό φασματοσκοπίας τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι εκείνα, που με την ανύψωση ή πτώση από τη μια τροχιά σε μια άλλη, προκαλούν απορρόφηση ενέργειας σε διακεκριμένες, κβαντωμένες ποσότητες. Οι αλλαγές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολές της διπολικής ροπής του, και ακριβώς αυτή η μεταβολή είναι υπεύθυνη για την αλληλεπίδραση του χημικού μορίου και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η περιοχή υπεριώδους είναι μεταξύ 10 και 380 nm μήκους κύματος και η περιοχή ορατού μεταξύ 380 και 780 nm.

### 10. 7α Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Η θεωρία των μοριακών τροχιακών (MOT, Molecular Orbital Theory) μας δίνει μια απλή και κατανοητή αναπαράσταση των ηλεκτρονικών τροχιακών γύρω από τα μόρια των χημικών ενώσεων. Η MOT μας επιτρέπει να αναπαραστήσουμε με σχετική ακρίβεια τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις ανάμεσα στα μόρια και να τις συνδέσουμε άμεσα με τις ενεργειακές μεταβολές που συμβαίνουν κατά τη λήψη φασμάτων UV-VIS. Συνήθως η MOT εφαρμόζεται και εξηγεί με αρκετή ακρίβεια καταστάσεις σε απλά διατομικά μόρια, ενώ γίνεται περισσότερο δύσκολη η εξήγηση πολυατομικών μορίων.

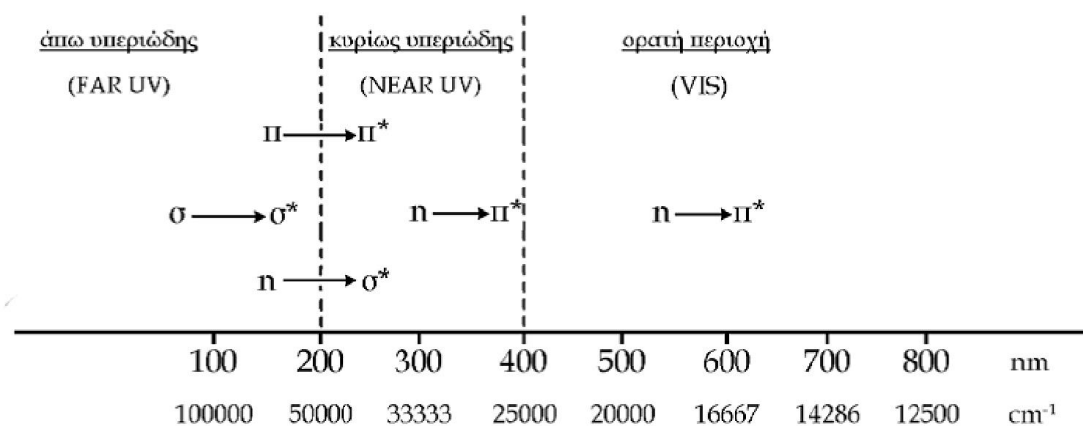
Οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων από τη θεμελιώδη σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις (ή διεγερμένες καταστάσεις, excited states) είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή UV-VIS του φάσματος, λόγω αλλαγής της διπολικής ροπής του μορίου.

Για πρακτικούς λόγους το φάσμα χωρίζεται σε 3 περιοχές:

- (α) την ορατή περιοχή (VIS) μεταξύ μηκών κύματος 400-750 nm.
- (β) την κυρίως υπεριώδη περιοχή (near UV) μεταξύ 200-400 nm.
- (γ) την άπω υπεριώδη περιοχή (far UV) κάτω των 200 nm.

## 10. 7β Κατηγορίες Ηλεκτρονίων και Μεταβάσεις στα διάφορα ενεργειακά επίπεδα

Για την πλειοψηφία των οργανικών μορίων τα ηλεκτρόνια κατατάσσονται σε 3 κατηγορίες: τα σ-ηλεκτρόνια, τα π-ηλεκτρόνια και τα n- ηλεκτρόνια ή μη δεσμικά (non bonding) που δεν παίρνουν μέρος σε δεσμούς και συγκρατούνται ασθενέστερα, ώστε να μπορούν να υποστούν μεταβάσεις. Τα σ-ηλεκτρόνια είναι πιο σταθερά, προσκολλημένα στους πυρήνες και απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια για να μεταβούν σε άλλα ενεργειακά επίπεδα, ενώ για τα π- και τα n- ηλεκτρόνια απαιτείται μικρότερη ενέργεια. Συνήθως, αλλά όχι πάντοτε, τα n- απαιτούν μικρότερη ενέργεια από τα π- ηλεκτρόνια. Η ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων ανταποκρίνεται στην εμφάνιση απορροφήσεων στην περιοχή UV και VIS. Έτσι η μετάβαση σ σ\* (από ένα δεσμικό σ-ηλεκτρόνιο σε ένα μη δεσμικό σ-ηλεκτρόνιο) απαιτεί ενέργεια της οποίας το μήκος κύματος πέφτει στην άπω υπεριώδη περιοχή, οι μεταβάσεις π π\* και n n\* εμφανίζονται στη διαχωριστική γραμμή της άπω UV και κυρίως UV και η μετάβαση n π\* στην υπεριώδη και ορατή περιοχή. Οι παρακάτω γενικοί κανόνες για τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 10.5 Ηλεκτρονικές μεταβάσεις στην UV-VIS φασματοσκοπία.

## 10. 7γ Πρακτικές πλευρές των φασμάτων Υπεριώδους φασματοσκοπίας

Τα νεώτερα φασματόμετρα UV-VIS αποτελούνται από την πηγή ακτινοβολίας (λάμπα δευτερίου για UV και λάμπα μη νήμα βολφραμίου για VIS). Η ανομοιογενής ακτινοβολία που παράγεται περνάει μέσα από ένα μονοχρωμάτορα που επιλέγει τα διάφορα μήκη κύματος και συνδέεται άμεσα με το καταγραφικό (ηλεκτρονική οθόνη). Η δέσμη του φωτός, μετά το μονοχρωμάτορα, διαχωρίζεται σε δύο παράλληλες δέσμες, από τις οποίες η μία περνάει μέσα από την κυψελίδα του δείγματος (sample cell) που περιέχει το διάλυμα της ουσίας στο διαλύτη (1-2%) και η δεύτερη μέσα από μια παρόμοια κυψελίδα που περιέχει μόνο διαλύτη. Οι εντάσεις των δύο δεσμών φωτός μετά την απορρόφηση συγκρίνονται ηλεκτρονικά.

Οι κυψελίδες του δείγματος για το ορατό φάσμα κατασκευάζονται από γυαλί, ενώ για την περιοχή του υπεριώδους, επειδή οι προσμίξεις του γυαλιού απορροφούν μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας, χρησιμοποιούνται κυψελίδες κατασκευασμένες από κρυσταλλικό πυρίτιο. Λόγω της ακριβής τιμής των κυψελίδων αυτών πρέπει να πλένονται τακτικά (απεσταγμένο νερό, ακετόνη, αιθανόλη, διχλωρομεθάνιο) και να διατηρούνται σε στεγνό μέρος (ξηραντήρας με Silica Gel).

Τα περισσότερα φασματόμετρα UV-VIS λειτουργούν στην περιοχή 190- 750 nm. Η ορατή περιοχή είναι μεταξύ 400-750 nm (ιώδες-ερυθρό) και η υπεριώδης περιοχή από 190-400 nm. Για την περιοχή κάτω των 190 nm (στην πραγματικότητα οι απορροφήσεις είναι ικανοποιητικές μέχρι τα 220 nm) οι κυψελίδες πυριτίου αρχίζουν να απορροφούν ελαφρά, όπως και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, για αυτό απαιτούνται κατάλληλες κυψελίδες και λήψη φασμάτων υπό κενό. Τα φασματοφωτόμετρα αυτά είναι πολύ πιο ακριβά και σε περιπτώσεις που ρυθμίζεται η θερμοκρασία των κυψελίδων η τιμή αυξάνεται σημαντικά. Η παρουσίαση των φασμάτων UV-VIS των οργανικών και ανόργανων ενώσεων γίνεται αυτόματα σε κατάλληλα βαθμολογημένο χαρτί (ανάλογα με το όργανο ή σε οθόνη Η/Υ με γραφική παράσταση της  $\epsilon$  ή  $\log \epsilon$  στον άξονα των  $x$  προς το μήκος κύματος στον άξονα των  $y$  (όπου  $\epsilon$  ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης), είτε της  $\log I_0/I$ , γνωστής ως οπτικής πυκνότητας (optical density) ως προς το μήκος κύματος.

## Πειραματικό Μέρος



## 1. Εισαγωγή – Σκοπός της πειραματικής μελέτης

Η φωτοκατάλυση αποτελεί πλέον ένα πεδίο στο οποίο η επιστημονική κοινότητα αφιερώνει ετησίως μεγάλο αριθμό πειραματικών ερευνών. Μεγάλο μέρος αυτού του ερευνητικού όγκου συνδέεται με τη μελέτη του Διοξειδίου του Τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) ως φωτοκαταλύτη. Μέχρι πρόσφατα λίγες από αυτές προσανατολιζόντουσαν στο συνδυασμό φωτοκατάλυσης και τσιμέντου, το οποίο αποτελεί το βασικότερο υλικό στον κατασκευαστικό τομέα. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερο οι ερευνητές ασχολούνται με την έρευνα που σχετίζεται με το φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας εστιάζει στην μελέτη του φωτοκαταλυτικού τσιμέντου (μίγμα τσιμέντου με  $\text{TiO}_2$ ), προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του  $\text{TiO}_2$  στην συνολική συμπεριφορά του υλικού, ώστε να προστεθεί γνώση σχετικά με την εφαρμογή του στις οικοδομικές κατασκευές. Αναλυτικότερα, μέσα από τα πειράματα που έγιναν, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική ικανότητα τσιμεντοκονιαμάτων, διαφορετικών αναλογιών ανάμιξης τριών τύπων τσιμέντου (λευκού φωτοκαταλυτικού, γκρι φωτοκαταλυτικού, απλού μη φωτοκαταλυτικού γκρι τσιμέντου). Επίσης επιδιώχθηκε να βρεθεί κάποιο οριακό ποσοστό ανάμιξης φωτοκαταλυτικού και μη φωτοκαταλυτικού τσιμέντου, μέσα στα όρια του οποίου το τελικό τσιμεντοκονίαμα θα διατηρούσε τις φωτοκαταλυτικές του ικανότητες αλλά και τη δομική του σταθερότητα. Καθώς το κόστος του φωτοκαταλυτικού τσιμέντου είναι γενικά μεγαλύτερο σε σχέση με το απλό τσιμέντο, τέτοιου είδους φόρμουλα θα μείωνε σημαντικά το τελικό κόστος και επομένως θα έκανε πιο ευρεία την εφαρμογή του στις κατασκευές. Επιπλέον με την υποβολή των δοκιμών σε δοκιμή θλίψης μελετήθηκε η επίδραση του  $\text{TiO}_2$  στην μηχανική συμπεριφορά του τσιμέντου, ώστε να εξετασθεί η ικανότητα ενός τέτοιου υλικού για την εφαρμογή του στην οικοδομή.

Η επιλογή του θέματος γενικά της φωτοκατάλυσης και πιο συγκεκριμένα του  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτη έγινε λόγω της σπουδαιότητας αυτού του υλικού σε πολλούς τομείς της καθημερινής μας ζωής και επιπλέον επειδή είναι ένα υλικό φιλικό προς το περιβάλλον, κάτι πολύ σημαντικό στις μέρες μας. Αναλυτικότερα οι ιδιότητες και εφαρμογές του  $\text{TiO}_2$  επεξηγούνται παρακάτω.

Στον τομέα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης για τον καθαρισμό νερού, αέρα αλλά και διάφορων επιφανειών, το  $\text{TiO}_2$  κατέχει την πρώτη θέση έναντι των υπολοίπων χρησιμοποιούμενων ημιαγωγών, εμφανίζοντας σημαντικά πλεονεκτήματα. Μερικές

ιδιότητες, οι οποίες κάνουν την χρήση του  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτη εύκολη, ασφαλή και επιπλέον οικονομικά βιώσιμη, είναι οι εξαιρετές φυσικοχημικές και φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες, η ικανότητα του υλικού να ενεργοποιείται σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και ακτινοβολίας χωρίς περαιτέρω ενεργειακές απαιτήσεις, το χαμηλό κόστος του υλικού, η μεγάλη διαθεσιμότητά του, η υψηλή αντοχή του στη φωτοδιάβρωση, η χημική σταθερότητα και η χαμηλή έως ανύπαρκτη τοξικότητά του.

Στην οικοδομική το  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλυτικό υλικό έχει πολλές και διαφορετικές ιδιότητες, από την ανάπτυξη υπερυδροφίλων επιφανειών με αυτοκαθαριζόμενες και αντιθαμβωτικές ιδιότητες μέχρι καινοτόμων υλικών με αντιβακτηριδιακή δράση. Οι υπερυδροφιλικές επιστρώσεις δίνουν στο υλικό τη δυνατότητα πλήρους απομάκρυνσης των εναποτιθέμενων σε αυτό ρύπων με απλή έκπλυση της επιφάνειάς του χωρίς να απαιτείται η χρήση κάποιου απορρυπαντικού, ενώ παράλληλα φαίνεται να εμποδίζουν και την επικάθιση νέων με πολύ μικρή διαβροχή της επιφάνειας, η οποία μπορεί να επιτευχθεί ακόμη και με χαμηλά επίπεδα υγρασίας στο χώρο. Με την ικανότητα του να αποσυνθέτει ρύπους, τοξικές χημικές ουσίες, βακτήρια, μικρόβια και ιούς θα μπορούσε να αποτελέσει μια εναλλακτική μέθοδο για την καταπολέμηση του συνδρόμου του “άρρωστου” κτιρίου χωρίς να υπάρχει απαίτηση περαιτέρω χημικής απολύμανσης, καθώς και για τον αυτοκαθαρισμό και την αποστείρωση επιφανειών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η κατασκευή χώρων νοσοκομειακών εγκαταστάσεων και ειδικότερα χειρουργείων και μονάδων εντατικής θεραπείας με εφαρμογή δομικών υλικών όπως πλακάκια δαπέδου, τοίχου και ψευδοροφές τα οποία είναι τροποποιημένα με  $\text{TiO}_2$ .

Οι ερευνητές πιστεύουν ότι η φωτοκαταλυτική τεχνολογία με βάση κυρίως το  $\text{TiO}_2$  θα μπορούσε να αποδειχτεί μια πολύ καλή «πράσινη» λύση στην αποκατάσταση και τη διατήρηση ενός καθαρού περιβάλλοντος, καθώς ενσωματώνοντας το  $\text{TiO}_2$  σε δομικά υλικά αξιοποιώντας την ηλιακή ενέργεια, βελτιώνεται η ποιότητα του εσωτερικού αλλά και του εξωτερικού περιβάλλοντος καταπολεμώντας τους ρύπους ειδικά σε αστικές περιοχές και επιβαρημένα σημεία (αστικοί κόμβοι και εθνικοί οδοί). Ακόμα αντιμετωπίζονται εξαιρετα περιβαλλοντικά προβλήματα (μετατροπή  $\text{SO}_2$ , απομάκρυνση υδραργύρου, διάλυση πετρελαιοκηλίδων) και γενικά μπορούν να αποικοδομηθούν υγροί και αέριοι ρύποι, κάτι που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος.

Πέραν όμως του περιβαλλοντικού οφέλους, η χρήση φωτοκαταλυτικά ενεργών δομικών και οικοδομικών υλικών έχει και αισθητικό όφελος για την αρχιτεκτονική. Τα κτίρια, μνημεία και οποιαδήποτε κατασκευή με το πέρασμα του χρόνου και εξαιτίας της

ατμοσφαιρικής ρύπανσης τείνουν να χάνουν το αρχικό τους χρώμα αποκτώντας μια πιο σκούρα απόχρωση λόγω προσρόφησης αιωρούμενων σωματιδίων και άλλων ρύπων στην επιφάνειά τους. Ακόμη με την εφαρμογή  $TiO_2$  σε γυάλινες επιφάνειες επιτυγχάνεται καθαρισμός με απλή έκπλυση των επιφανειών, χωρίς την χρήση άλλων καθαριστικών ή άλλων πολύπλοκων μεθόδων. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για δυσπρόσιτα τμήματα του κτιρίου όπου βρίσκονται γυάλινες επιφάνειες, ο καθαρισμός των οποίων αποτελεί πολύ δύσκολη και επικίνδυνη εργασία. Επομένως χάρη στις υπερυδροφίλες ιδιότητες του ημιαγωγού, τα υλικά μπορούν να αποκτήσουν ιδιότητες αυτοκαθαρισμού, επιτρέποντας έτσι τη διατήρηση του αρχικού χρώματος και γυαλάδας των επιφανειών, συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο και στη μείωση των δαπανών συντήρησης. Αξίζει να αναφερθεί εκτός αυτών, ότι επιπλέον υπάρχει η δυνατότητα καθαρισμού και ρύπων τύπου graffiti.

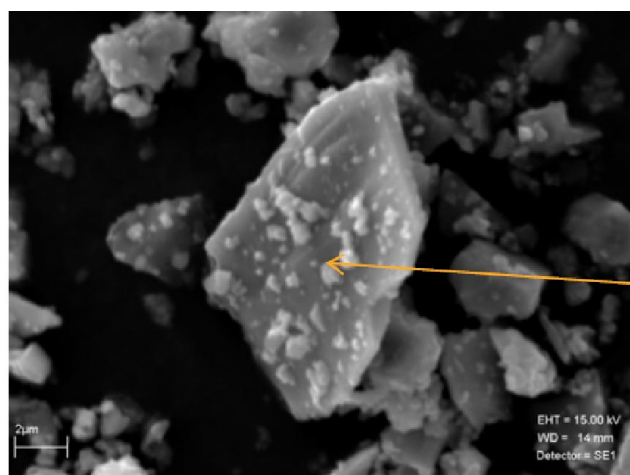
Το μόνο αρνητικό στοιχείο που ενδέχεται να υφίσταται γύρω από την χρήση του  $TiO_2$  ως φωτοκαταλύτη στην καθημερινή μας ζωή είναι το πώς η νανοσωματιδιακή του φύση μπορεί να επιδράσει στον ανθρώπινο οργανισμό. Ο ίδιος προβληματισμός ισχύει βέβαια για όλα τα στοιχεία τα οποία υφίστανται σε νανοσωματιδιακή μορφή. Οι μελέτες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα δεν βοηθούν τους ερευνητές να εγγυηθούν την ασφάλεια των υλικών που βρίσκονται σε μορφή νανοσωματιδίου. Επομένως χρειάζεται να γίνουν περισσότερες έρευνες ώστε να υπάρξει μια ολοκληρωμένη εικόνα και βεβαιότητα για την ασφάλεια της ανθρώπινης υγείας πριν γίνει ευρεία η χρήση των υλικών αυτών στην καθημερινότητάς μας. Συγκεκριμένα όμως ως προς την προσθήκη νανοσωματιδίων  $TiO_2$  σε τσιμέντο έρευνες [67], [68], που έχουν γίνει δείχνουν πως τα νανοσωματίδια συσσωματώνονται με τα υπόλοιπα συστατικά του τσιμέντου και έτσι αποκτούν μεγαλύτερο μέγεθος με αποτέλεσμα να μην μπορούν να εισέλθουν στα ανθρώπινα κύτταρα (εικ.1).

Αξίζει να αναφερθεί ότι η αρχική ιδέα για το θέμα της παρούσας εργασίας ήταν ο συνδυασμός ιδιοτήτων φωτοκατάλυσης και ηχοαπορρόφησης. Η ενσωμάτωση των δύο αυτών ιδιοτήτων σε ένα υλικό θα έλυne συνδυαστικά τα δύο μεγαλύτερα προβλήματα όσον αφορά το περιβάλλον μια πόλης, τα οποία ταλαιπωρούν τους κατοίκους της. Ένα τέτοιο υλικό θα μπορούσε να ενσωματωθεί στο εξωτερικό κέλυφος ενός κτιρίου βελτιώνοντας έτσι την όψη του κτιρίου (καθώς δεν θα λερώνεται εύκολα από τους ρύπους), την ποιότητα του αέρα (μειώνοντας τους ρύπους αφού διασπώνται σε μεγάλο βαθμό από το φωτοκαταλυτικό κέλυφος του κτιρίου) αλλά και την ακουστική της γειτονιάς (εφόσον γίνεται απορρόφησή τους σε μεγάλο ποσοστό από το ηχοαπορροφητικό υλικό του κελύφους). Τελικά μετά από πολύμηνη έρευνα εγκαταλείφτηκε το πειραματικό τμήμα της ηχοαπορρόφησης, βασικά για

πρακτικούς λόγους (όπως δυσκολία εύρεσης και χρήσης κατάλληλου υλικού μελέτης και ενσωμάτωσης σε αυτό του  $\text{TiO}_2$ , δυσκολία κατασκευής από την αρχή των πειραματικών οργάνων –όπως συσκευής στάσιμων κυμάτων- με τα οποία θα μετρούσαμε την ηχοαπορρόφηση). Σε μελλοντική έρευνα θα είχε μεγάλο ενδιαφέρον η μελέτη του συνδυασμού των δύο αυτών ιδιοτήτων σε ένα υλικό και η αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Να αναφερθεί ότι ο συνδυασμός αυτός δεν έχει ξαναμελετηθεί επιστημονικά στο παρελθόν.



*Σχήμα 1* Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας της φωτοκατάλυσης μέσα στον ιστό της πόλης.



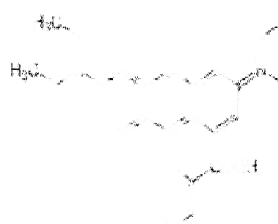
*Εικ. 1* Το βελάκι στην εικόνα δείχνει νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  όπως έχουν προσκολληθεί στην μάζα των σωματιδίων του κλίνκερ στο τσιμέντο (εικόνα SEM).

## 2. Μέθοδος δοκιμής Ροδαμίνης

### 2.1 Γενικά για την μέθοδο

Η αποτίμηση της φωτοκαταλυτικής δράσης για την αποδόμηση ρύπων έγινε με βάση τον Ιταλικό κανονισμό UNI 11259 (Determination of the photocatalytic activity of Hydraulic binders-Rhodamine test method/Italian Organization for Standardization - μέθοδος δοκιμής ροδαμίνης για τον προσδιορισμό της φωτοκαταλυτικής δράσεως υδραυλικών κονιών), γνωστό και ως τεστ Ροδαμίνης (Rhodamine test) που δημοσιεύτηκε τον Φεβρουάριο του 2008. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον έλεγχο των χρωματομετρικών μεταβολών σε συνάρτηση με τον χρόνο που αντιστοιχούν στον αποχρωματισμό των υπό εξέταση δειγμάτων, τα οποία είναι δείγματα τσιμεντοκονιάματος. Για τον έλεγχο της χρωματικής μεταβολής, εφαρμόζεται πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων οργανική χρωστική και στην συνέχεια αυτά υποβάλλονται σε συνεχή έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV-A).

Η χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται είναι η Ροδαμίνη Β, η οποία έχει ερυθρώδες χρώμα και εφαρμόζεται ως υδατοδιάλυμα. Η Ροδαμίνη Β δείχνει σταθερότητα και υψηλότερη αντίσταση στην υπεριώδη ακτινοβολία σε σύγκριση με το methylene blue [30], χρωστική ευρέως διαδεδομένη στις πειραματικές αναλύσεις αυτοκαθαρισμού κάτω από υπεριώδη φωτισμό.



[9-(2-carboxyphenyl)-6-diethylamino-3-xanthenylidene]  
diethylammonium chloride

ή

Rhodamine 610, C.I. Pigment Violet 1, Basic Violet 10,  
C.I. 45170

**Σχήμα 2** Χημικός τύπος και συνήθεις ονομασίες της χρωστικής Ροδαμίνης Β.

Η χρωματική μέτρηση γίνεται με αναφορά στο CIE  $L^*a^*b^*$  σύστημα και συγκεκριμένα η παράμετρος ενδιαφέροντος είναι ο χρωματικός παράγοντας  $a^*$  ( οι θετικές τιμές του  $a^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου). Η φωτοκαταλυτική απόδοση παρατηρείται και μετριέται σε σχέση με την εξασθένιση της απορρόφησης όσον αφορά τον παράγοντα  $a^*$  της ουσίας.

## 2. 2 Βασικός τύπος κανονισμού

Αμέσως πριν από την έκθεση σε UV-A των δειγμάτων, μετριέται το  $a^*$  σε χρόνο  $t_0$ , δηλαδή  $a^*(0h)$ . Κατόπιν, μόλις αναφθεί ο λαμπτήρας και αρχίζει η ακτινοβολήση, εκτελούνται δύο επιπλέον μετρήσεις: μετά από 4 ώρες, το οποίο είναι  $a^*(4h)$ , και μετά από 26 ώρες,  $a^*(26h)$ . Κατόπιν  $R_4$  και  $R_{26}$  υπολογίζονται ως εξής [81]:

$$(1) \quad R_4 = \frac{a^*(0h) - a^*(4h)}{a^*(0h)} \times 100 \quad R_{26} = \frac{a^*(0h) - a^*(26h)}{a^*(0h)} \times 100$$

Το υδραυλικό κονίαμα θεωρείται ως φωτοκαταλυτικό, εάν οι ακόλουθοι όροι τηρούνται:

$$(2) \quad R_4 > 20\% \quad \text{και} \quad R_{26} > 50\% \quad * \quad \text{ή} \quad r_4 > 20\% \quad \text{και} \quad r_{26} > 50\%$$

\* αντί για  $R_4$  και  $R_{26}$ , θα χρησιμοποιούνται οι όροι  $r_4$  και  $r_{26}$  για να μη γίνεται σύγχυση με τις ονομασίες που έχουν τα δείγματα.

## 3. Πρώτες ύλες για την παρασκευή των δειγμάτων

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμών είναι οι παρακάτω:

- Άμμος ανθρακική
- *Σύνθετο Τσιμέντο Portland* -Φαιό χρώμα/γκρι-, το οποίο καλύπτει τις απαιτήσεις του προτύπου ΕΛΟΤ EN 197 – 1: CEM II / B - M (W – P - LL), 32,5 N

Όπου: CEM II / B-M : το κλίνκερ (κ) βρίσκεται σε ποσοστό 65-79%, τα Κύρια συστατικά σε ποσοστό 21-35% και τα Δευτερεύοντα συστατικά σε ποσοστό 0-5%, M : Σύνθετο τσιμέντο, W: Ιπτάμενη τέφρα, P: Φυσική ποζολάνη, LL : Ασβεστόλιθος, 32,5 N/mm<sup>2</sup> : Πρώιμη αντοχή (με την συμπλήρωση των 28 ημερών από την ημέρα κατασκευής) [10].

- *Τσιμέντο Γκρι φωτοκαταλυτικό*: “TX active gray”, της εταιρείας Italcementi.

Πρώιμης αντοχής 42,5 N/mm<sup>2</sup>

- *Τσιμέντο λευκό φωτοκαταλυτικό*: : “TX active white”, της εταιρείας Italcementi.

Πρώιμης αντοχής 42,5 N/mm<sup>2</sup>

## 4. Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας (στον Τομέα 1: «Χημικών Επιστημών», της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.) σύμφωνα με τις οδηγίες του κανονισμού EN 196-1. Η αναλογία μαζών είναι 1 μέρος τσιμέντου, 3 μέρη άμμος και 1/2 μέρος νερού (νερό/τσιμέντο  $[w/c] = 0,55$ , για λόγους εργασιμότητας). Η ποσότητα του υλικού που υπολογίστηκε επαυξημένη χάριν ασφαλείας για κάθε μήτρα είναι 300gr τσιμέντο, 900gr άμμος και 165gr νερό.

Μετρήθηκαν τα βάρη όλων των υλών ξεχωριστά σε εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας και ακολούθησε ανάμιξη στον ειδικό εργαστηριακό αναμικτήρα (20063 Cernusco CONTROLS) (εικ. 4.1). Πιο αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται παρακάτω.



*Εικ. 4.1 Εργαστηριακός αναμικτήρας.*

Πρώτα τοποθετήθηκαν τα ζυγισμένα υλικά, δηλαδή το τσιμέντο (ή τα δύο είδη τσιμέντων, απλό και φωτοκαταλυτικό ανάλογα με το δείγμα) και η άμμος, σε πλαστικό σακουλάκι ώστε να γίνει μια πρώτη ανάμιξη χειρονακτικά για να υπάρχει καλύτερη ομοιογένεια στο μίγμα. Έπειτα το μίγμα τοποθετήθηκε στο ανοξείδωτο ειδικό μπολ του αναδευτήρα και στην συνέχεια προστέθηκε το νερό. Αμέσως μόλις το νερό και το τσιμέντο ήρθαν σε επαφή ο αναμικτήρας μπήκε σε λειτουργία, αρχικά σε χαμηλή ταχύτητα για 60 sec και στην συνέχεια σε υψηλή ταχύτητα για 60 sec. Τέλος το μίγμα αφέθηκε να «ξεκουραστεί» για 1 min και 30 sec και έπειτα η ανάμιξη συνεχίστηκε σε υψηλή ταχύτητα για 60 sec.

Ταυτόχρονα έγινε επάλειψη με την βοήθεια ενός πινέλου, του εσωτερικού της μήτρας με λινέλαιο, για την εύκολη αποκόλληση των δειγμάτων από αυτήν. Αφού τελείωσε η ανάμιξη, ακολούθησε η χύτευση του μίγματος τσιμεντοκονιάματος μέσα στην μήτρα. Οι μεταλλικές μήτρες είναι από μέταλλο και σχηματίζουν τρεις κύβους στην σειρά (εικ. 4.2), με εσωτερικές διαστάσεις 5 x 5 x 5 cm ο κάθε κύβος. Αφού το μίγμα προστέθηκε στις μήτρες ακολούθησε η απαραίτητη συμπίκνωση με χτύπημα των καλουπιών πάνω σε σκληρή επιφάνεια ώστε ο εγκλωβισμένος αέρας και η περίσσεια νερού να ανέλθουν προς την άνω πλευρά των δοκιμίων.





*Εικ. 4.2 Τα δείγματα R, W, B μέσα στις μήτρες.*

Στην συνέχεια τα καλούπια παρέμειναν σε μέρος απόλυτα σκιορό με υγρασία, σε συνθήκες εργαστηρίου ( $T: 25 \pm 5^{\circ}\text{C}$  και  $H: 95 \pm 5\%$ ) για 24h (εικ. 4.2).

Την επόμενη μέρα αφαιρέθηκαν τα καλούπια και τα δείγματα τσιμεντοκονιάματος εμβαπτίστηκαν σε νερό βρύσης, όπου και διατηρήθηκαν για μία εβδομάδα σε συνθήκες πλήρους έλλειψης φωτός (εικ. 4.3).



*Εικ. 4.3 Τα δείγματα R, W, B βυθισμένα σε νερό.*

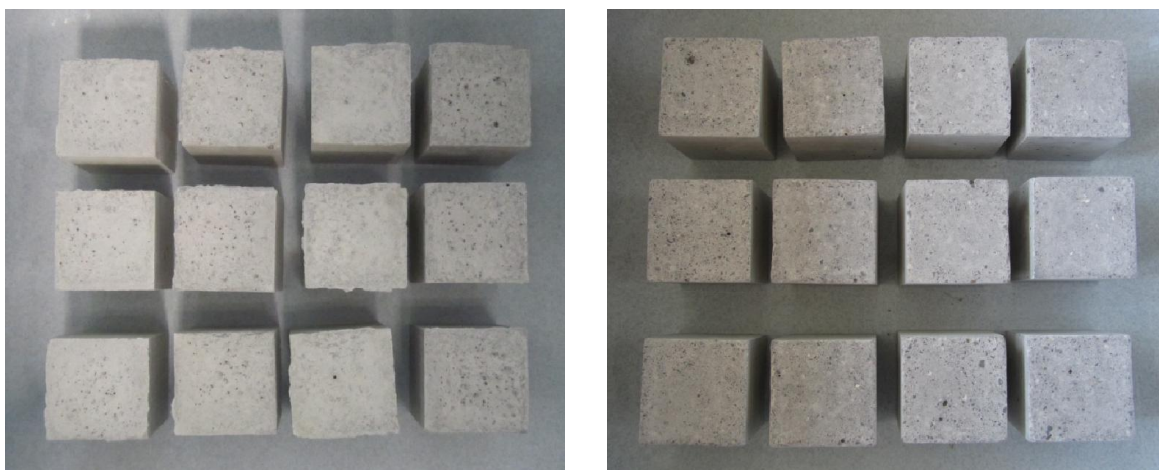
Μετά την μία εβδομάδα τα δείγματα απομακρύνθηκαν από το νερό και συντηρήθηκαν σε περιβάλλον εργαστηρίου μέχρι τη συμπλήρωση 28 ημερών (οι 28 ημέρες υπολογίζονται από την ημέρα που τοποθετήθηκε το τσιμεντοκονίαμα στο καλούπι), ώστε τα δείγματα να αποκτήσουν τις βασικές τους αντοχές.

Μετά τις 28 ημέρες παραμονής των δειγμάτων στο σκοτάδι, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός στην επιφάνεια όλων των πλευρών του κύβου των δειγμάτων λευκή στρώση. Αυτή η στρώση σκόνης είναι γνωστό ότι αποτελείται βασικά από υδροξείδιο του ασβεστίου, το οποίο είναι προϊόν ενυδάτωσης του τσιμέντου.

Για να γίνει σωστά το πείραμα η επιφάνεια όπου θα εφαρμοζόταν η χρωστική θα έπρεπε να είναι καθαρή από άλλες ουσίες εκτός του τσιμεντοκονιάματος. Αυτό γιατί οι όποιες ουσίες στην επιφάνεια των δειγμάτων θα παρεμβάλλονταν μεταξύ του τσιμεντοκονιάματος και της χρωστικής με αποτέλεσμα να μην υπάρχει επαρκής επαφή μεταξύ τους και επίσης θα μπορούσε να επηρεάσει την δράση της Τιτανίας, η οποία ευθύνεται για την φωτοκαταλυτική δράση του τσιμέντου.

Για τους παραπάνω λόγους έγινε αφαίρεση του υδροξειδίου του ασβεστίου από την επιφάνεια που επρόκειτο να εφαρμοστεί Ροδαμίνη Β, με την χρήση γυαλόχαρτου.





**Εικ. 4.4** Δείγματα WRa, WRb, BRa, BRb πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την αφαίρεση της λευκής στρώσης υδροξειδίου του ασβεστίου.

## 5. Εναπόθεση χρωστικής και μέτρηση χρώματος

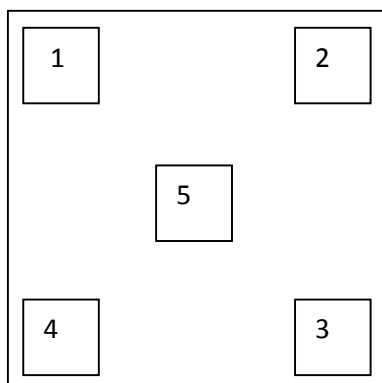
### 5.1 Εναπόθεση χρωστικής

Έγινε εναπόθεση χρωστικής χρησιμοποιώντας σύριγγα σε 5, καθορισμένων διαστάσεων τετράγωνα, αρχικά στην πάνω πλευρά του κύβου και στην συνέχεια στην βάση του.

- Ως *πάνω πλευρά* εννοείται η πάνω πλευρά του δείγματος όπως αυτό ήταν μέσα στο καλούπι, δηλαδή η ελεύθερη πλευρά του κύβου που δεν είχε έρθει σε επαφή με τα τοιχώματα της μήτρας. \*
- Ως *βάση* του κύβου εννοείται η απέναντι πλευρά από την πάνω, όπως αυτό ήταν μέσα στο καλούπι. Η πλευρά αυτή σε αντίθεση με την πάνω πλευρά είχε επαφή με τα τοιχώματα της μήτρας (άρα είχε επαφή και με το λινέλαιο με το οποίο είχε αλειφθεί η μήτρα).\*

\* Από εδώ και στο εξής, όπου αναφέρονται οι παραπάνω λέξεις θα έχουν τις παραπάνω έννοιες.

Το κάθε τετράγωνο από τα 5, πάνω στην επιφάνεια του κύβου, έχει διαστάσεις 1 x 1 cm, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Σε κάθε καθορισμένο τετράγωνο απλώθηκε 0,1 ml Ροδαμίνης Β πυκνότητας υδατοδιαλύματος 0,005 g Ροδαμίνης Β ανά λίτρο νερού, όπως φαίνεται στην εικόνα 5. Τα δείγματα μετά την εφαρμογή της Ροδαμίνης έμειναν 24 ώρες σε σκιερό και ξηρό μέρος για το στέγνωμα της βαφής. Αμέσως μετά ξεκίνησε η μέτρηση του χρώματος.



*Εικ. 5.1 (Αριστερά) Σχήμα στις πραγματικές διαστάσεις που δείχνει την επιφάνεια του δοκιμίου και τα καθορισμένα τετράγωνα όπου γίνεται η απόθεση της χρωστικής. (Δεξιά) Φωτογραφία από δοκίμιο στο οποίο έχει εναποτεθεί η χρωστική σε πραγματικές διαστάσεις.*

## 5. 2 Μετρήσεις χρώματος και ακτινοβόληση

Το επόμενο στάδιο ήταν η παραμονή των δειγμάτων σε φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα και οι μετρήσεις με χρωματόμετρο. Οι μετρήσεις χρώματος έγιναν στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων στο κτίριο των Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Το χρωματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το CR-200 της Konica Minolta.



*Εικ. 5.2 Χρωματόμετρο εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας τροφίμων.*

Αφού στέγνωσε η επιφάνεια των δειγμάτων, έγινε μέτρηση σε κάθε ένα από τα 5 τετράγωνα με την χρήση του χρωματόμετρου (εικ. 5.2), ώστε να είναι γνωστή η χρωματική απόχρωση σε χρόνο 0 ώρες (0h). Σε κάθε τετράγωνο λήφθηκαν 3 μετρήσεις ώστε στο τέλος να υπολογιστεί

ο μέσος όρος αυτών ως μέτρηση κάθε τετραγώνου (συνολικά για κάθε δείγμα λαμβάνονται  $3 \times 5 = 15$  μετρήσεις). Επιπλέον λαμβάνονται από 3 μετρήσεις σε 2 τμήματα της επιφάνειας του δείγματος που δεν έχει εφαρμοστεί χρωστική, ώστε να είναι γνωστό το χρώμα του τσιμεντοκονιάματος όταν αυτό δεν καλύπτεται από χρωστική (συνολικά για κάθε δείγμα λαμβάνονται  $3 \times 2 = 6$  μετρήσεις) .

Αμέσως μετά τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα με λάμπες υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-A) με ισχύ ακτινοβολήσης  $3.75 \pm 0.25 \text{ W/m}^2$  . Εκεί παρέμεινε από το σύνολο των δειγμάτων το 1/3 για 4 ώρες και το άλλο 1/3 για 26 ώρες.

Τρία ίδια δοκίμια από κάθε είδος δείγματος με διαφορετική αναλογία κανονικού και φωτοκαταλυτικού τσιμέντου -όπως ήταν μέσα σε κάθε μήτρα- χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της φωτοκαταλυτικής δράσης. Τα δοκίμια χρησιμοποιούνται και αριθμούνται ως εξής:

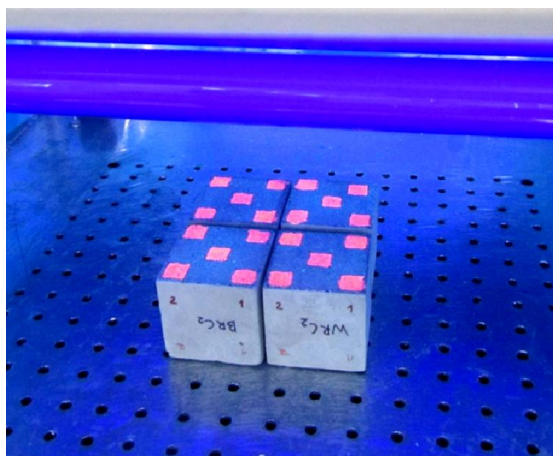
- Το δοκίμιο με αρίθμηση (1), δεν μπαίνει καθόλου στον αντιδραστήρα και χρησιμοποιείται σαν αναφορά (συμπεριφορά δοκιμίου σε συνθήκες έλλειψης φωτός, χωρίς επίδραση ακτινοβολίας).
- Το δοκίμιο με αρίθμηση (2), τοποθετείται στον αντιδραστήρα και ακτινοβολείται με UV-A για 4 ώρες.
- Το δοκίμιο με αρίθμηση (3), τοποθετείται στον αντιδραστήρα και ακτινοβολείται με UV-A για 26 ώρες.

Με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω μετρήθηκε η απόχρωση στα 5 τμήματα των δειγμάτων (2), μετά από την παραμονή τους στον αντιδραστήρα για 4 ώρες, καθώς και μέτρηση των δειγμάτων (1) που δεν μπήκαν στον αντιδραστήρα, μετά από 4 ώρες σε συνθήκες σκοταδιού.

Η διαδικασία επαναλήφθηκε μετά από 26 ώρες παραμονής στον αντιδραστήρα των δειγμάτων (3), όπως και των δειγμάτων (1) που βρισκόντουσαν σε απόλυτο σκοτάδι και δεν μπήκαν στον αντιδραστήρα.

Η παρακολούθηση, της πορείας της φωτοκατάλυσης υπό συνθήκες εφαρμογής υπεριώδους ακτινοβολίας αλλά και ταυτόχρονα της αλλαγής του χρώματος στα ίδια δείγματα με το πέρασμα του χρόνου σε συνθήκες απόλυτης έλλειψης φωτός, βοηθάει ώστε να εξαχθούν καλύτερα συμπεράσματα για την φωτοκαταλυτική ικανότητα του υλικού.

Η παραπάνω διαδικασία εφαρμόστηκε αρχικά στην *πάνω πλευρά* των δειγμάτων. Εξετάζοντας όμως τα αποτελέσματα από το χρωματόμετρο αποφασίστηκε για τους λόγους που θα αναφερθούν στο κεφάλαιο 8, να επαναληφθεί η ίδια διαδικασία και στην *βάση* των δειγμάτων.



*Εικ. 5.3 Τα δείγματα WRc και BRc μέσα στον αντιδραστήρα με τις λάμπες UV σε λειτουργία.*

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο και συνθήκες πραγματοποιήθηκε μέτρηση, εφαρμόζοντας Ροδαμίνη Β στην *βάση* των δειγμάτων (δηλαδή στην απέναντι πλευρά από την ελεύθερη όπως αυτά ήταν μέσα στις μήτρες). Η πλευρά αυτή του δείγματος είχε επαφή με την μήτρα και το λινέλαιο που είχε απλωθεί στα τοιχώματα της, κάτι που επηρέασε τα αποτελέσματα, σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες που θα συζητηθούν στο κεφάλαιο 12, της ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

## 6. Είδη δοκιμίων τσιμέντου

Δημιουργήθηκαν συνολικά 9 διαφορετικά είδη τσιμεντοκονιάματος, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους μόνο ως προς το είδος του τσιμέντου ή την αναλογία απλού τσιμέντου με φωτοκαταλυτικό. Τα τσιμέντα που χρησιμοποιήθηκαν είναι το απλό μη φωτοκαταλυτικό (R-εκ του Reference), το λευκό φωτοκαταλυτικό (W-εκ του White) και το γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο (B-εκ του Black). Με a, b, και c συμβολίστηκαν αντίστοιχα τα ποσοστά φωτοκαταλυτικού τσιμέντου 50%, 25% και 10%.

Τα διαφορετικά μίγματα αποτελούνται από τριάδες των συνδυασμών τσιμεντών που φαίνονται στον πίνακα παρακάτω.

Είδος τσιμέντου	Ποσοστό τσιμέντου στα δείγματα επί τοις %								
	Ονομασίες Δειγμάτων								
	R	W	B	WRa	BRa	WRb	BRb	WRc	BRc
<b>Απλό</b>	100	0	0	50	50	75	75	90	90
<b>Λευκό φωτοκαταλυτικό</b>	0	100	0	50	0	25	0	10	0
<b>Γκρι φωτοκαταλυτικό</b>	0	0	100	0	50	0	25	0	10

*Πιν. 6.1 Τα δείγματα που δημιουργήθηκαν με τα ποσοστά επί τοις % των τσιμεντών που περιέχουν. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό (White), B= γκρι φωτοκαταλυτικό (Black), a=50% φωτοκαταλυτικό, b=25% φωτοκαταλυτικό, c=10% φωτοκαταλυτικό.*

Ακολουθεί πιο αναλυτικός πίνακας με όλα τα δείγματα που κατασκευάστηκαν. Υπενθυμίζεται ότι όλα τα τσιμεντοκονιάματα είχαν ίδια αναλογία μαζών (1 μέρος τσιμέντου, 3 μέρη άμμος και 1/2 μέρος νερού), σύμφωνα με τις οδηγίες του κανονισμού EN 196-1. Αυτό στο οποίο διαφέρουν μόνο, είναι το είδος των τσιμεντών που περιέχουν και φαίνεται αναλυτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

Ονομασία Δοκιμίων		Διαστάσεις [mm]	Σύνθεση (επί τοις %)		
			Απλό τσιμέντο	Γκρι	Λευκό
				φωτοκαταλυτικό	φωτοκαταλυτικό
R	R1	50x50x50	100	0	0
	R2	50x50x50	100	0	0
	R3	50x50x50	100	0	0
B	B1	50x50x50	0	100	0
	B2	50x50x50	0	100	0
	B3	50x50x50	0	100	0
W	W1	50x50x50	0	0	100
	W2	50x50x50	0	0	100
	W3	50x50x50	0	0	100
BRa	BRa1	50x50x50	50	50	0
	BRa2	50x50x50	50	50	0
	BRa3	50x50x50	50	50	0
BRb	BRb1	50x50x50	75	25	0
	BRb2	50x50x50	75	25	0
	BRb3	50x50x50	75	25	0
BRc	BRc1	50x50x50	90	10	0
	BRc2	50x50x50	90	10	0
	BRc3	50x50x50	90	10	0
WRa	WRa1	50x50x50	50	0	50
	WRa2	50x50x50	50	0	50
	WRa3	50x50x50	50	0	50
WRb	WRb1	50x50x50	75	0	25
	WRb2	50x50x50	75	0	25
	WRb3	50x50x50	75	0	25
WRc	WRc1	50x50x50	90	0	10
	WRc2	50x50x50	90	0	10
	WRc3	50x50x50	90	0	10

**Πιν. 6.2** Αναλυτικά όλα τα δείγματα που δημιουργήθηκαν με τα ποσοστά επί τοις % των τσιμεντών που περιέχουν. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό (White), B= γκρι φωτοκαταλυτικό (Black).

## 7. Εφαρμογή Ροδαμίνης Β στην πάνω πλευρά των δειγμάτων.

Αρχικά εφαρμόστηκε Ροδαμίνη Β στην πάνω πλευρά των δειγμάτων όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε 3 ομάδες. Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα του χρωματόμετρου και αναλύσεις αυτών. Αναφέρεται ότι παρατίθενται τα συνολικά αποτελέσματα στο Παράρτημα ΙΙ, σελ. 164.

### 7.1 Πρώτη ομάδα δειγμάτων (R, W, B)

Η πρώτη ομάδα δειγμάτων που παρασκευάστηκε αποτελείται από 3 τριάδες με τις εξής αναλογίες και ονομασίες:

-1 τριάδα με 100% απλό τσιμέντο Titan.

Reference = **R** (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>)

-1 τριάδα με 100% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.

Gray = **B** (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>)

-1 τριάδα με 100% λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.

White = **W** (W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>)

Για όλα τα δείγματα πάρθηκαν μετρήσεις με το χρωματόμετρο όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο «μετρήσεις χρώματος». Ενδεικτικά παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες παραδείγματα των αποτελεσμάτων του χρωματόμετρου.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV									
Sample Titan - Reference									
R1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,73	19,84	-3,81	55,71	19,77	-3,76	55,71	19,90	-3,85
2	54,58	20,86	-4,57	55,09	20,81	-4,49	55,03	20,67	-4,46
3	55,43	21,68	-4,87	55,41	22,35	-4,78	55,56	22,14	-4,80
4	55,23	21,42	-4,92	55,03	21,67	-4,91	55,22	21,36	-4,90
5	55,55	21,67	-4,77	55,66	21,74	-4,73	55,60	21,35	-4,65

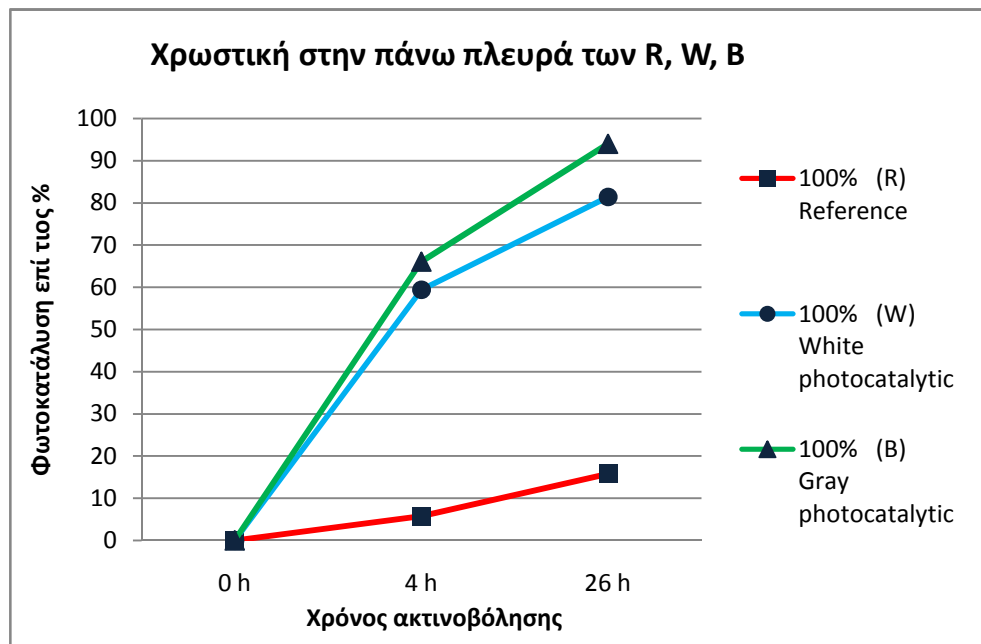
Πιν. 7.1.1 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα R1 μετά από 26 ώρες χωρίς UV ακτινοβολία.

Gray photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc1 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >> 2	66,16	-0,15	3,32	66,10	-0,15	3,24	66,20	-0,13	3,28
1 >> 4	65,83	-0,07	2,61	65,40	-0,08	2,50	65,48	-0,09	2,50

Πιν. 7.1.2 Μετρήσεις του χρωματόμετρου στο δείγμα BRc1 σε τμήματα της επιφάνειας όπου δεν υπάρχει χρωστική.

### 7. 1α Αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα R, W, B

Παρακάτω παρατίθενται πίνακες με συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τα δείγματα R, W, B, ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση αυτών μεταξύ τους.



Διαγρ. 7.1 Φωτοκατάλυση επί τοις % στα R, W, B για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.

Χρόνος	Φωτοκατάλυση επί τοις %		
	R (100 %)	W (100%)	B (100%)
0h	0	0	0
4h no UV	-	-	-
26h no UV	6	0,1	-1,48
4h with UV	5,8	59,4	66,1
26h with UV	15,8	81,4	94

Πιν. 7.1.3 Φωτοκατάλυση επί τοις % στα R, W, B για 26 ώρες χωρίς UV και για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία.

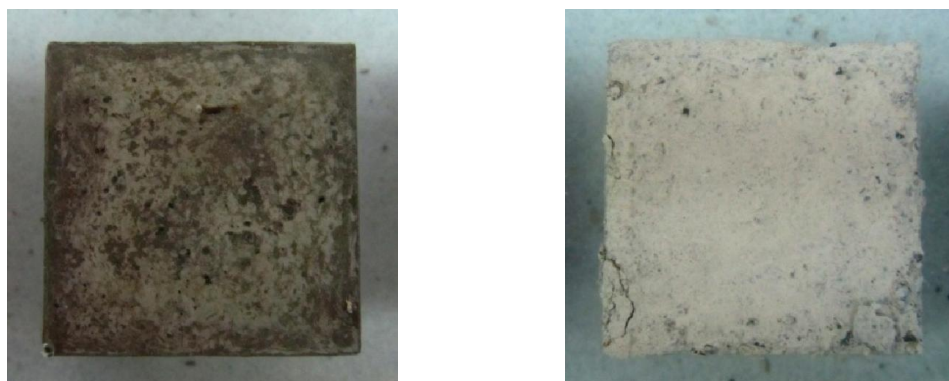


## 7. 1β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για τα δείγματα R, W, B

### Παρατηρήσεις κατά την δημιουργία των δειγμάτων:

➤ Φάνηκε από το ξεκαλούπωμα ότι τα δείγματα με το φωτοκαταλυτικό τσιμέντο (W, B) δεν ήταν τόσο συμπαγή, όσο τα δείγματα με το απλό τσιμέντο (R). Χρειάστηκε ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην αλλοιωθεί η μάζα τους. Από τα δύο φωτοκαταλυτικά το λευκό (W) ήταν πιο εύθραυστο από το γκρι (B).

➤ Κατά την εφαρμογή Ροδαμίνης Β στα δείγματα με απλό τσιμέντο (τσιμέντο αναφοράς – Reference-“R”) παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε ομοιογένεια στην απορρόφηση της χρωστικής, πιθανότατα λόγω διαφορετικού πορώδους στην επιφάνεια και υδροφοβικότητας του υλικού.



*Εικ. 7.1 Τα δείγματα R και W (αριστερά και δεξιά αντίστοιχα) όπου φαίνεται η διαφορά στην συνεκτικότητα την στιγμή που εμβαπίστηκαν στο νερό.*

### Παρατηρήσεις μετά το πέρας των πειραμάτων:

➤ Στα δείγματα με απλό τσιμέντο ( $R_1, R_2, R_3$ ) παρατηρήθηκαν τα εξής:  
Τα δείγματα που εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία ( $R_2, R_3$ ), αποχρωματίστηκαν σε μικρό ποσοστό. Το δείγμα ( $R_1$ ) που δεν εκτέθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία, δεν αποχρωματίστηκε όπως αναμενόταν.

➤ Για τα δείγματα με λευκό (W) και γκρι (B) φωτοκαταλυτικό τσιμέντο:  
Τα δείγματα που δεν εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία, δεν αποχρωματίστηκαν. Τα δείγματα που εκτέθηκαν σε UV, αποχρωματίστηκαν σε πολύ μεγάλο ποσοστό της τάξης του  $r_4 = 59-66\%$  στις 4 ώρες και  $r_{26} = 81-94\%$  στις 26 ώρες. Άρα ικανοποιούνται πλήρως οι συνθήκες του κανονισμού  $r_4 > 20\%$  και  $r_{26} > 50\%$ . Συγκεκριμένα τα ποσοστά αυτά υπερβαίνουν κατά πολύ τις ελάχιστες απαιτούμενες τιμές.



## 7.2 Δεύτερη ομάδα δειγμάτων (WRa, WRb, BRa, BRb)

Η δεύτερη ομάδα δειγμάτων αποτελείται από 4 τριάδες με τις εξής αναλογίες και ονομασίες:

-1 τριάδα με **50% γκρι φωτοκαταλυτικό** και 50% απλό τσιμέντο Titan.

Gray photocatalytic / Reference, **BRa** (BRa<sub>1</sub>, BRa<sub>2</sub>, BRa<sub>3</sub>)

-1 τριάδα με **50% λευκό φωτοκαταλυτικό** και 50% απλό τσιμέντο Titan.

White photocatalytic / Reference, **WRa** (WRa<sub>1</sub>, WRa<sub>2</sub>, WRa<sub>3</sub>)

-1 τριάδα με **25% γκρι φωτοκαταλυτικό** και 75% απλό τσιμέντο Titan.

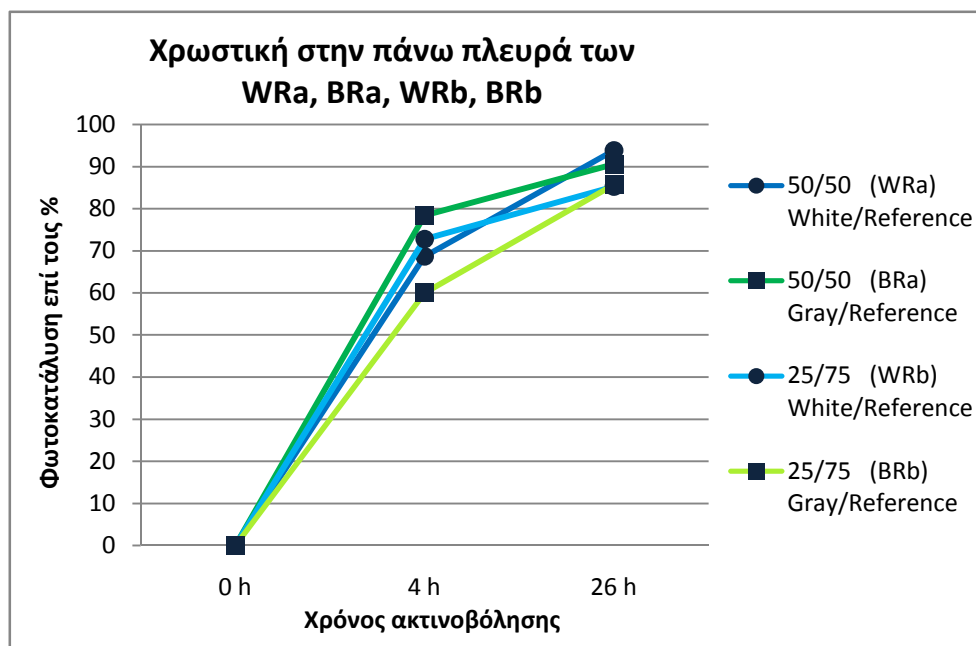
Gray photocatalytic / Reference, **BRb** (BRb<sub>1</sub>, BRb<sub>2</sub>, BRb<sub>3</sub>)

- 1 τριάδα με **25% λευκό φωτοκαταλυτικό** και 75% απλό τσιμέντο Titan.

White photocatalytic / Reference, **WRb** (WRb<sub>1</sub>, WRb<sub>2</sub>, WRb<sub>3</sub>)

### 7.2α Αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα WRa, WRb, BRa, BRb

Παρακάτω παρατίθενται πίνακες με συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τα δείγματα WRa, WRb, BRa, BRb ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση αυτών μεταξύ τους.



*Διαγρ. 7.2 Φωτοκατάλυση επί τοις % στα WRa, BRa, WRb, BRb για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.*

Πάνω πλευρά των δειγμάτων				
Χρόνος	Φωτοκατάλυση επί τοις %			
	WRa (50/50)	WRb (25/75)	BRa (50/50)	BRb (25/75)
0h	0	0	0	0
4h no UV	-	-	-	-
26h no UV	29,4	31,8	42,2	33,5
4h with UV	68,7	72,8	78,4	60
26h with UV	93,9	85,3	90,6	85,7

*Πιν. 7.2 Φωτοκατάλυση επί τοις % στα WRa, WRb, BRa, BRb για 26 ώρες χωρίς UV και για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία.*

## 7. 2β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για τα δείγματα WRa, WRb, BRa, BRb

Παρατηρήσεις μετά το πέρας των πειραμάτων:

➤ Σε γενικές γραμμές για όλα τα δείγματα εξάγονται παρόμοια αποτελέσματα ανεξαρτήτως ποσοστού του φωτοκαταλυτικού τσιμέντου στο δοκίμιο και επίσης ανεξάρτητα από το είδος του φωτοκαταλυτικού τσιμέντου (λευκό ή γκρι). Αναλυτικότερα είναι εμφανής μια μικρή μείωση στα δείγματα με 25% φωτοκαταλυτικό τσιμέντο σε σύγκριση με τα δείγματα που έχουν 50% φωτοκαταλυτικό τσιμέντο, με μια εξαίρεση για το 25% λευκό φωτοκαταλυτικό (WRb) όπου μετά από 4 ώρες στον αντιδραστήρα παρουσιάζει μεγαλύτερη φωτοκατάλυση ( $r_4= 72,8\%$ ) από το αντίστοιχο με ποσοστό 50% λευκό φωτοκαταλυτικό (WRa όπου  $r_4= 68,7\%$ ).

Γενικά παρατηρείται αποχρωματισμός σε μεγάλο ποσοστό, της τάξης του  $r_4= 60-78\%$  στις 4 ώρες και  $r_{26}= 85-94\%$  στις 26 ώρες. Περιέργως φαίνεται μια μικρή αύξηση διάσπασης του ρύπου της τάξης του 5-10% σε σύγκριση με τα προηγούμενα δείγματα που είχαν σε ποσοστό 100% φωτοκαταλυτικό τσιμέντο (W, B) παρόλο που υπάρχει μικρότερο ποσοστό φωτοκαταλυτικού τσιμέντου σε αυτά τα δείγματα. Εξαίρεση αποτελεί το BRb (25% γκρι φωτοκαταλυτικό) δείγμα που παρουσιάζει μια μικρή πτώση σε σχέση με το B (100% γκρι φωτοκαταλυτικό) της τάξης του 5-10%.

➤ Μη αναμενόμενο ήταν το γεγονός ότι σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε αποχρωματισμός, σε μεγάλο ποσοστό της τάξης του 30-40%, μετά το πέρας των 26 ωρών σε συνθήκες απόλυτου σκότους. Το γεγονός αυτό δημιούργησε προβληματισμούς.

### 7.3 Τρίτη ομάδα δειγμάτων (WRc, BRc)

Η Τρίτη ομάδα δειγμάτων αποτελείται από 2 τριάδες με τις εξής αναλογίες και ονομασίες:

- 1 τριάδα με 10% λευκό φωτοκαταλυτικό και 90% απλό τσιμέντο Titan.

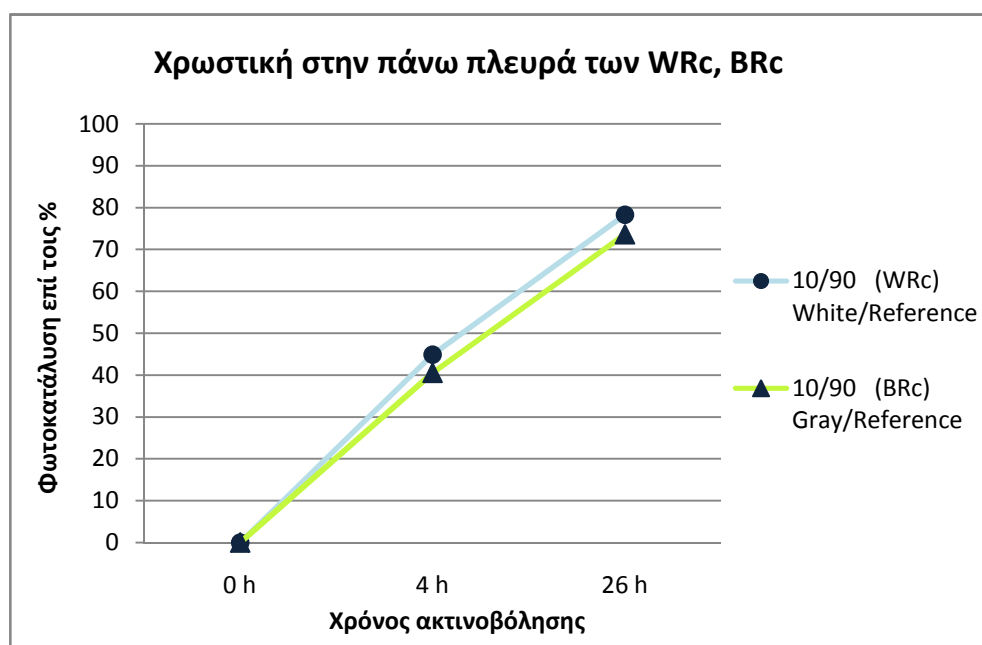
White photocatalytic / Reference, **WRc** (WRc<sub>1</sub>, WRc<sub>2</sub>, WRc<sub>3</sub>)

-1 τριάδα με 10% γκρι φωτοκαταλυτικό και 90% απλό τσιμέντο Titan.

Gray photocatalytic / Reference, **BRc** (BRc<sub>1</sub>, BRc<sub>2</sub>, BRc<sub>3</sub>)

#### 7.3α Αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα WRc, BRc

Παρακάτω παρατίθενται πίνακες με συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τα δείγματα WRa, WRb, BRa, BRb ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση αυτών μεταξύ τους.



*Διαγρ. 7.3 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά των WRc και BRc για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.*

Πάνω πλευρά των δειγμάτων		
Χρόνος	Φωτοκατάλυση επί τοις %	
	WRc (10/100)	BRc (10/100)
0h	0	0
4h no UV	3,7	5,4
26h no UV	13,3	11,7
4h with UV	40,5	44,9
26h with UV	73,7	78,3

*Πιν. 7.3 Φωτοκατάλυση επί τοις % στα WRc, BRc για 4 και 26 ώρες χωρίς UV και για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία.*

### 7. 3β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για τα δείγματα WRc, BRc

#### Παρατηρήσεις κατά την εφαρμογή Ροδαμίνης Β:

➤ Κατά την εφαρμογή της Ροδαμίνης Β πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων ήταν πολύ δύσκολο έως αδύνατο να παραμείνει η χρωστική μέσα στα προκαθορισμένα όρια. Αυτό μπορεί να αποδοθεί είτε στο πορώδες του υλικού είτε στην υδροφιλικότητα που παρουσιάζουν τα φωτοκαταλυτικά υλικά ή ακόμα στην όχι και τόσο επίπεδη επιφάνεια. Καθώς η *πάνω πλευρά* των δειγμάτων ήταν η πλευρά που ήταν ελεύθερη μέσα στα καλούπια δεν γινόταν να είναι απόλυτα επίπεδη, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες πλευρές οι οποίες είχαν διαμορφωθεί από τις ευθείες πλευρές των τοιχωμάτων του καλουπιού.

#### Παρατηρήσεις μετά το πέρας των πειραμάτων:

➤ Παρουσιάστηκε μειωμένη φωτοκατάλυση σε σχέση με όλα τα προηγούμενα δείγματα με φωτοκαταλυτικό τσιμέντο, αφού εδώ έχουμε  $r_4 = 41-45\%$  και  $r_{26} = 74-78\%$  και στα προηγούμενα δείγματα είχε φανεί αλλαγή χρώματος σε ποσοστό  $r_4 = 60-78\%$  και  $r_{26} = 80-94\%$  αντίστοιχα. Εξακολουθεί παρ' όλα αυτά να είναι αρκετά μεγαλύτερο το ποσοστό φωτοκατάλυσης από τα όρια του κανονισμού, όπου πρέπει να ικανοποιούνται οι συνθήκες  $r_4 > 20\%$  και  $r_{26} > 50\%$ .

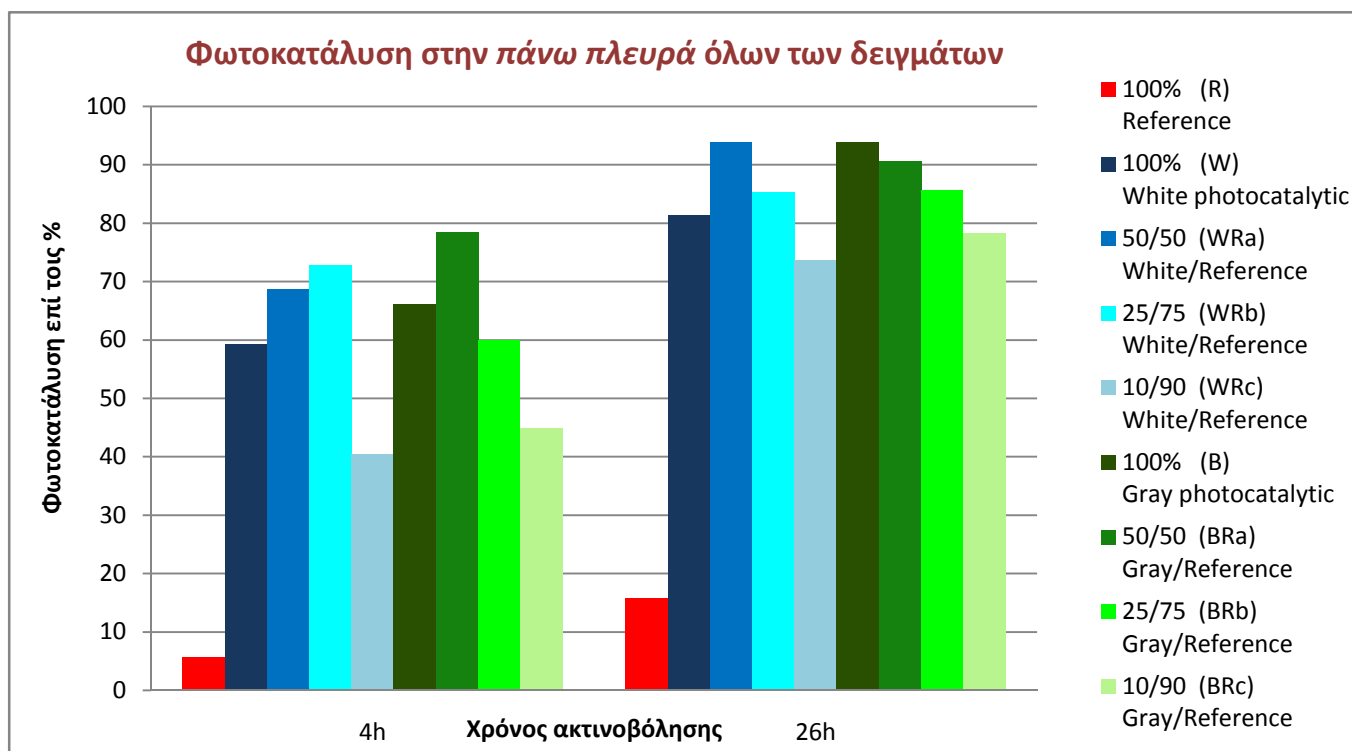
➤ Και στα δύο μίγματα παρατηρήθηκε αποχρωματισμός μετά το πέρας των 26 ωρών σε συνθήκες απόλυτου σκότους, το ποσοστό είναι όμως μικρότερο απ' ότι ήταν στα δείγματα με το 50% και 25% φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Εδώ η αλλαγή του χρώματος είναι της τάξης του 12-13% ενώ πριν 30-40%.



**Εικ. 7.2** Τα δείγματα WRc και BRc, αριστερά με καθορισμένα τα τετράγωνα για την εφαρμογή της χρωστικής και δεξιά μία ημέρα αφότου έχει εφαρμοστεί σε αυτά Ροδαμίνη Β (φαίνεται το “άπλωμα” της χρωστικής εκτός των ορίων των τετραγώνων).

## 8. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για την πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων.

### 8.1 Πίνακες



Διαγρ. 8 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.

Πάνω πλευρά των δειγμάτων					
Ποσοστό φωτ/κου τσιμέντου	Φωτοκατάλυση επί τοις % με την πάροδο του χρόνου				
	4h no UV	26h no UV		4h with UV	26h with UV
<b>100%</b>					
<b>R*</b>	-	6		5,8	15,8
<b>100%</b>					
W	-	0,1		59,4	81,4
B	-	-1,48		66,1	94
<b>50%</b>					
WRa	-	29,4		68,7	93,9
BRa	-	42,2		78,4	90,6
<b>25%</b>					
WRb	-	31,8		72,8	85,3
BRb	-	33,5		60	85,7
<b>10%</b>					
WRc	3,7	13,3		40,5	73,7
BRc	5,4	11,7		44,9	78,3

Πιν. 8 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες χωρίς UV και στις 4 και 26 ώρες με UV ακτινοβολήση.

## 8. 2 Ανάλυση αποτελεσμάτων για την πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων.

### Ανάλυση αποτελεσμάτων χρωματομέτρου στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων:

➤ Το απλό τσιμέντο –αναφοράς (R), δεν εμφανίζει φωτοκαταλυτική ικανότητα μετά την έκθεση του στην υπεριώδη ακτινοβολία. Τα δείγματα με αναλογία 100% λευκό και γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο (W, B) φαίνεται να διασπούν τον ρύπο σε πολύ μεγαλύτερα ποσοστά από αυτά που ορίζει ο κανονισμός για να θεωρηθεί ένα υλικό φωτοκαταλυτικό αφού έχουμε  $r_4 = 59-66\%$  και  $r_{26} = 81-94\%$  και με βάση τον κανονισμό πρέπει να ικανοποιούνται οι συνθήκες  $r_4 > 20\%$  και  $r_{26} > 50\%$ .

Τα δείγματα με αναλογία 50% σε φωτοκαταλυτικό τσιμέντο (WRa, BRa) εμφανίζουν μια αύξηση της τάξης του 5-10% στο ποσοστό φωτοκατάλυσης σε σχέση με τα 100% φωτοκαταλυτικά τσιμέντα (W, B), με εξαίρεση το BRa που εμφανίζει μείωση της τάξης του 3% σε σχέση με το B μετά τις 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία.

Τα δείγματα με αναλογία 25% σε φωτοκαταλυτικό τσιμέντο (WRb, BRb) εμφανίζουν επίσης φωτοκατάλυση σε μεγαλύτερο ποσοστό της τάξης του 5-10% από τα 100% φωτοκαταλυτικά (W, B) με εξαίρεση το 25% γκρι φωτοκαταλυτικό (BRb), που εμφανίζει μείωση αυξημένη φωτοκατάλυση σε σχέση με το λευκό 100% (W) όμως σε σύγκριση με το γκρι (B) είναι μειωμένη.

Στα δείγματα με 10% ποσοστό σε φωτοκαταλυτικό τσιμέντο (WRc, BRc) παρατηρείται μείωση της φωτοκατάλυσης σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα, της τάξης του 10-20%. Ωστόσο το ποσοστό φωτοκατάλυσης παραμένει υψηλό, αφού  $r_4 = 41-45\%$  και  $r_{26} = 74-78\%$  και είναι μέσα στα όρια του κανονισμού όπου πρέπει  $r_4 > 20\%$  και  $r_{26} > 50\%$ .

➤ Μη αναμενόμενα ήταν τα αποτελέσματα σε όλα τα δείγματα που αποτελούνται από μίγμα φωτοκαταλυτικού με απλό τσιμέντο (δηλαδή εκτός των 100%), μετά από την παραμονή τους σε συνθήκες έλλειψης φωτός για 26 ώρες κατά τις οποίες περιέργως το χρώμα ξεθώριασε σε μεγάλο ποσοστό, της τάξεως του 30-42% για τα 50% (WRa, BRa) και 25% μίγματα (WRb, BRb) και σε ποσοστό 12-13% για τα 10% μίγματα (WRc, BRc).

- Λόγω των μη αναμενόμενων αποτελεσμάτων για τα δείγματα που δεν μπήκαν στον αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A αλλά παρέμειναν στο σκοτάδι για 26 ώρες, έγινε επανάληψη της διαδικασίας του πειράματος με την εναπόθεση χρωστικής στην βάση των ιδίων δειγμάτων.

## 9. Εφαρμογή Ροδαμίνης Β στην βάση του κύβου των δειγμάτων.

### 9.1 Δείγματα R, W, B με Ροδαμίνη Β στην βάση τους

Σύσταση των δειγμάτων R, B, W:

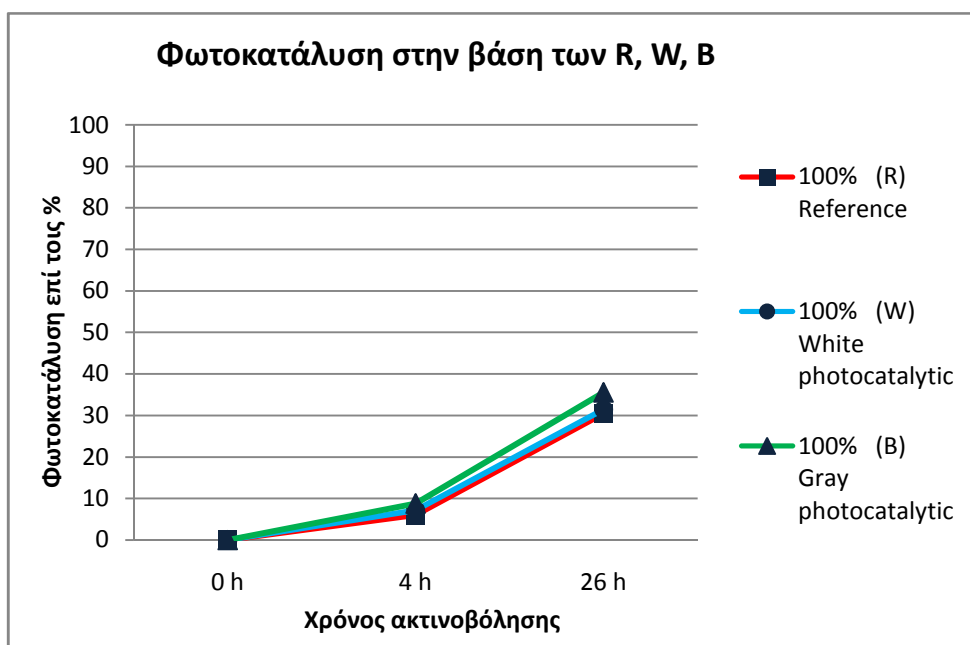
-1 τριάδα με 100% απλό τσιμέντο Titan - **R** (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>).

-1 τριάδα με 100% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο - **B** (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>).

-1 τριάδα με 100% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο - **W** (W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>).

#### 9.1α Αποτελέσματα μετρήσεων στην βάση των R, W, B

Παρακάτω παρατίθενται πίνακες με συγκεντρωτικά αποτελέσματα για την βάση των δειγμάτων WRa, WRb, BRa, BRb ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση αυτών μεταξύ τους.



Διαγρ. 9.1 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των δειγμάτων R, W, B για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.

Βάση των δειγμάτων			
Χρόνος	Φωτοκατάλυση επί τοις %		
	R	W	B
0h	0	0	0
4h no UV	-2,76	-1,2	-0,75
26h no UV	-1,43	0,51	1,2
4h with UV	6	7,1	8,7
26h with UV	30,4	31,4	35,5

Πιν. 9.1 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των R, W, B για 4 και 26 ώρες χωρίς UV και 4, 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.

## 9. 1β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για την βάση των R, W, B

Παρατηρήσεις μετά το πέρας των πειραμάτων:

➤ Το απλό τσιμέντο (R) βγάζει παρόμοια αποτελέσματα με τα φωτοκαταλυτικά τσιμέντα (W, B) με μια πολύ μικρή μείωση συγκριτικά της τάξης του 1%. Σε όλα τα δείγματα παρατηρούνται παρόμοια αποτελέσματα και πολύ μειωμένος αποχρωματισμός, της τάξης του  $r_4= 6-9\%$  για τις 4 ώρες και  $r_{26}= 30-36\%$  για τις 26 ώρες υπό UV-A ακτινοβολία. Επομένως δεν ικανοποιούν τον κανονισμό όπου πρέπει  $r_4 > 20\%$  και  $r_{26} > 50\%$ .

➤ Τα δείγματα που δεν μπήκαν στον αντιδραστήρα UV δεν εμφανίζουν διάσπαση του ρύπου.

## 9. 2 Δείγματα WRa, WRb, BRa, BRb με χρωστική στην βάση τους

Σύσταση των δειγμάτων WRa, WRb, BRa, BRb:

-1 τριάδα: 50% γκρι φωτοκαταλυτικό, 50% απλό τσιμέντο Titan -**BRa** (BRa<sub>1</sub>,BRa<sub>2</sub>,BRa<sub>3</sub>)

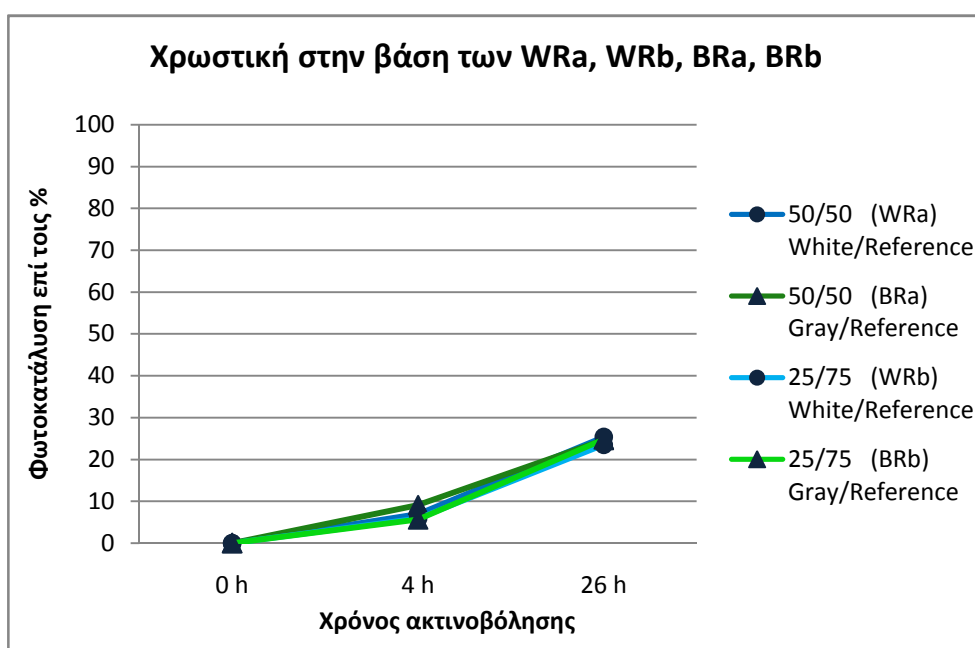
-1 τριάδα: 50% λευκό φωτοκαταλυτικό, 50% απλό τσιμέντο Titan -**WRa** (WRa<sub>1</sub>,WRa<sub>2</sub>,WRa<sub>3</sub>)

-1 τριάδα: 25% γκρι φωτοκαταλυτικό, 75% απλό τσιμέντο Titan -**BRb** (BRb<sub>1</sub>,BRb<sub>2</sub>,BRb<sub>3</sub>)

-1 τριάδα: 25% λευκό φωτοκαταλυτικό, 75% απλό τσιμέντο Titan -**WRb** (WRb<sub>1</sub>,WRb<sub>2</sub>,WRb<sub>3</sub>)

### 9. 2α Αποτελέσματα μετρήσεων στην βάση των WRa, WRb, BRa, BRb

Παρακάτω παρατίθενται πίνακες με συγκεντρωτικά αποτελέσματα για την βάση των δειγμάτων WRa, WRb, BRa, BRb ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση αυτών μεταξύ τους.



*Διαγρ. 9.2 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των δειγμάτων WRa, WRb, BRa, BRb για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία.*



Βάση των δειγμάτων				
Χρόνος	Φωτοκατάλυση επί τοις %			
	WRa	WRb	BRa	BRb
0h	0	0	0	0
4h no UV	1	0,8	0,4	0,7
26h no UV	2	2,2	2,2	2,2
4h with UV	7	5,9	9,1	5,7
26h with UV	25,4	23,5	24,7	24,8

*Πιν. 9.2 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των WRa, WRb, BRa, BRb για 4 και 26 ώρες χωρίς UV και για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία.*

### 9. 2β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για την βάση των WRa, WRb, BRa, BRb

Παρατηρήσεις μετά το πέρας των πειραμάτων:

- Τα δείγματα που εκτέθηκαν σε UV ακτινοβολία δεν εμφανίζουν ικανοποιητική φωτοκατάλυση, αφού  $r_4 = 6-9\%$  για τις 4 ώρες και  $r_{26} = 24-25\%$  για τις 26 ώρες. Επίσης ο αποχρωματισμός είναι μικτότερος, της τάξης του 5-10%, σε σχέση με τα δείγματα R, B, W. Άρα δεν ικανοποιούνται οι όροι του κανονισμού όπου πρέπει  $r_4 > 20\%$  και  $r_{26} > 50\%$ .
- Τα δείγματα που δεν μπήκαν στον αντιδραστήρα UV και παρέμειναν για 4 και 26 ώρες σε συνθήκες σκότους δεν εμφανίζουν αποχρωματισμό.

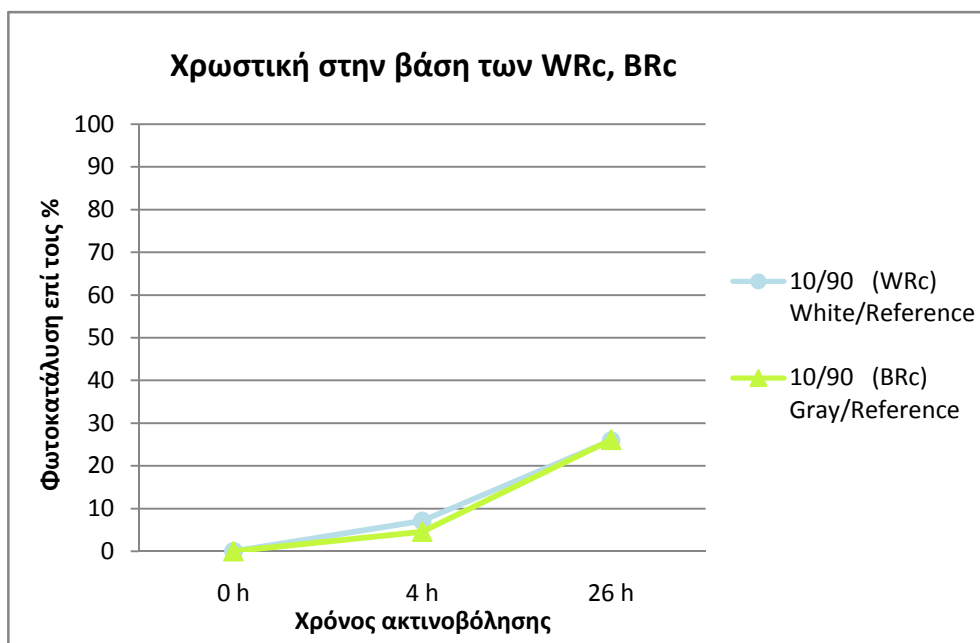
### 9. 3 Δείγματα WRc, BRc με χρωστική στην βάση τους

Σύσταση των δειγμάτων WRc, BRc:

- 1 τριάδα: 10% λευκό φωτοκαταλυτικό, 90% απλό τσιμέντο Titan - **WRc** (WRc<sub>1</sub>, WRc<sub>2</sub>, WRc<sub>3</sub>)
- 1 τριάδα: 10% γκρι φωτοκαταλυτικό, 90% απλό τσιμέντο Titan - **BRc** (BRc<sub>1</sub>, BRc<sub>2</sub>, BRc<sub>3</sub>)

### 9. 3α Αποτελέσματα μετρήσεων στην βάση των WRc, BRc

Παρακάτω παρατίθενται πίνακες με συγκεντρωτικά αποτελέσματα για την βάση των δειγμάτων WRa, WRb, BRa, BRb ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση αυτών μεταξύ τους.



**Διαγρ. 9.3** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των WRc, BRc για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.

Βάση των δειγμάτων		
Χρόνος	Φωτοκατάλυση επί τοις %	
	WRc	BRc
0h	0	0
4h no UV	1,7	-1,46
26h no UV	2,7	-1,41
4h with UV	4,6	7
26h with UV	26	26

**Πιν. 9.3** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των WRc, BRc για 4 και 26 ώρες χωρίς UV και για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.

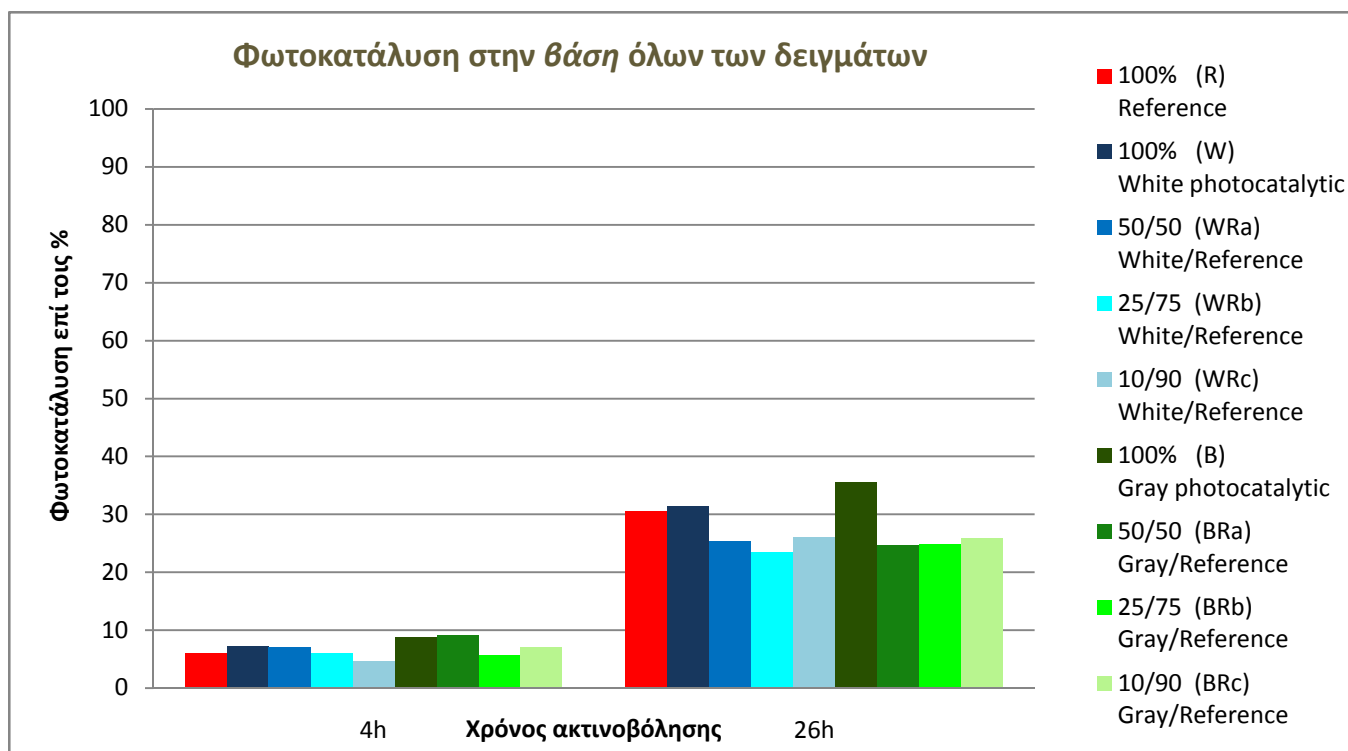
### 9. 3β Αναλύσεις αποτελεσμάτων για την βάση των WRc, BRc

#### Παρατηρήσεις μετά το πέρας των πειραμάτων:

- Τα δείγματα που μπήκαν στον UV-A αντιδραστήρα εμφανίζουν παρόμοια αποτελέσματα με τα δείγματα WRa, BRa, WRb, BRb και άρα μειωμένα σε ποσοστό 5-10% σε σχέση με τα δείγματα R, B, W. Επομένως δεν ικανοποιούν τους όρους του κανονισμού.
- Τα δείγματα που δεν μπήκαν στον αντιδραστήρα UV δεν αποχρωματίζονται.

## 10. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για την βάση όλων των δειγμάτων.

### 10.1 Πίνακες



Διαγρ. 10 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.

Βάση των δειγμάτων					
Ποσοστό φωτ/κου τιμμέντου	Φωτοκατάλυση επί τοις % με την πάροδο του χρόνου				
	4h no UV	26h no UV		4h with UV	26h with UV
<b>100%</b>					
<b>R*</b>	<b>-2,76</b>	<b>-1,43</b>		<b>6</b>	<b>30,4</b>
<b>100%</b>					
W	-1,2	0,5		7,1	31,4
B	-0,75	1,2		8,7	35,5
<b>50%</b>					
WRa	1	2		7	25,4
BRa	0,4	2,2		9,1	24,7
<b>25%</b>					
WRb	0,8	2,2		5,9	23,5
BRb	0,7	2,2		5,7	24,8
<b>10%</b>					
WRc	1,7	2,7		4,6	26
BRc	-1,46	-1,41		7	26

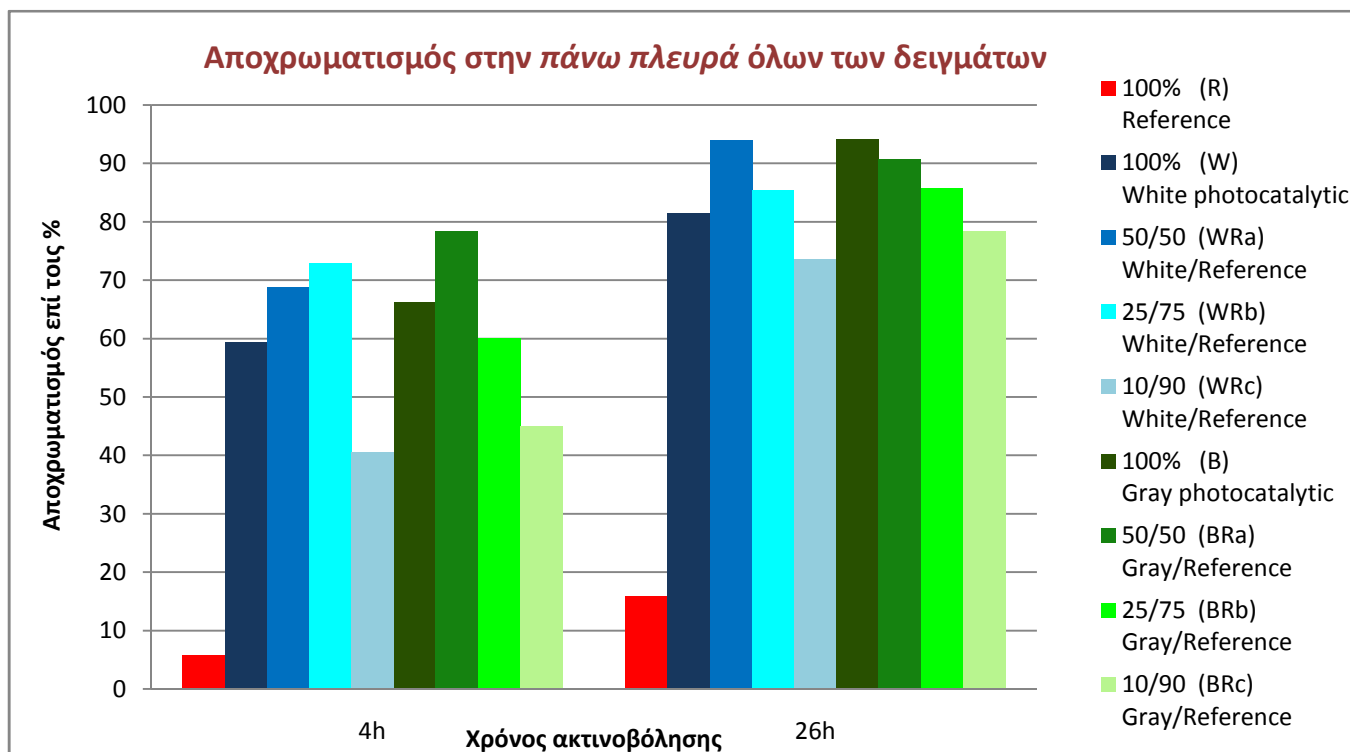
Πιν. 10 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες χωρίς UV και στις 4 και 26 ώρες με UV ακτινοβολήση.

## 10. 2 Ανάλυση αποτελεσμάτων για την *βάση όλων των δειγμάτων*.

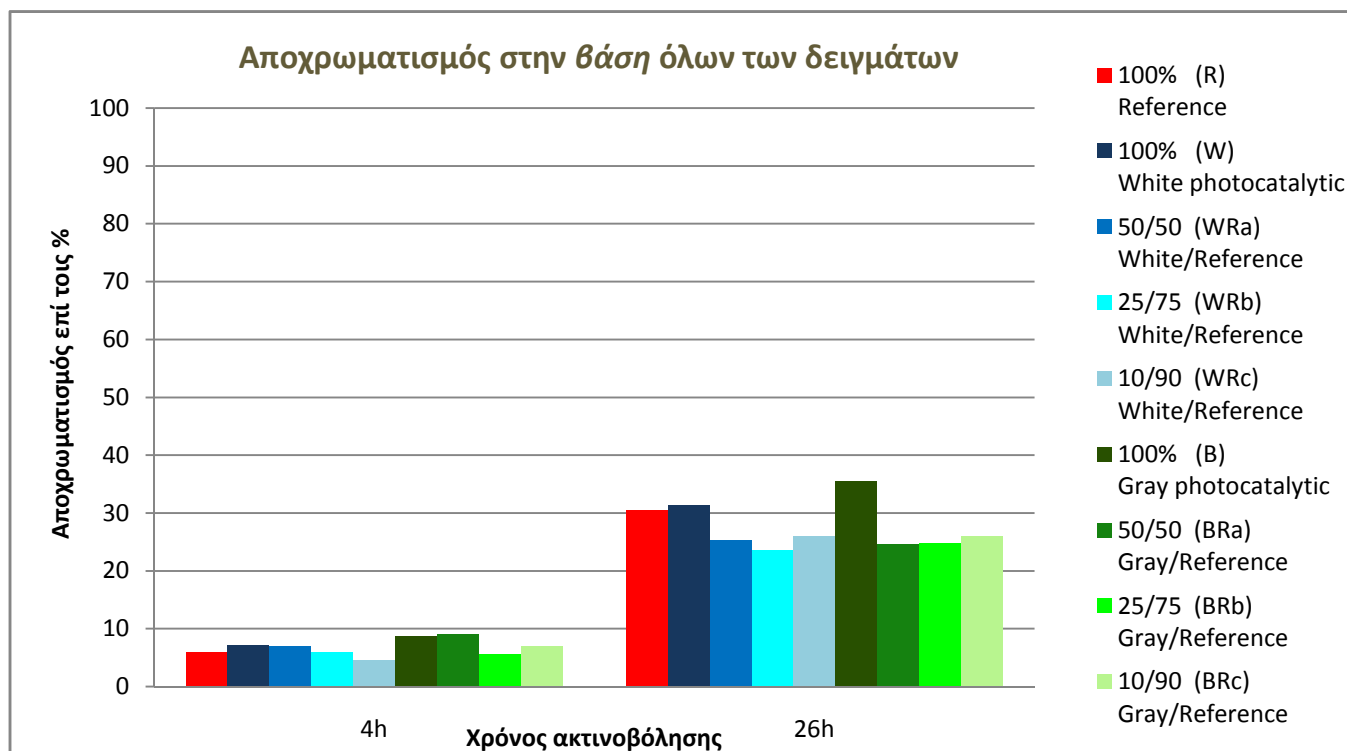
Ανάλυση αποτελεσμάτων χρωματομέτρου από την εφαρμογή Ροδαμίνης Β στην *βάση όλων των δειγμάτων*:

- Τα δείγματα με το απλό τσιμέντο-Reference δεν εμφάνισαν φωτοκαταλυτική ικανότητα, όπως αναμενόταν.
  
- Μη αναμενόμενα ήταν τα αποτελέσματα για τα μίγματα με φωτοκαταλυτικό τσιμέντο, καθώς δεν ικανοποιούν τις συνθήκες του κανονισμού, που χρειάζεται ώστε να θεωρηθεί ένα υλικό φωτοκαταλυτικό. Επιπλέον όλα τα δείγματα συμπεριλαμβανομένου και του απλού τσιμέντου αναφοράς “R” παρουσιάζουν παρόμοια ποσοστά αποχρωματισμού της χρωστικής. Τα ποσοστά αυτά κυμαίνονται μεταξύ των τιμών  $r_4= 6-9\%$  για τις 4 ώρες και  $r_{26}= 24-36\%$  για τις 26 ώρες.
  
- Από τα παραπάνω θα μπορούσε να υποθεθεί ότι το ποσοστό αποχρωματισμού που φαίνεται δεν οφείλεται στην φωτοκαταλυτική ιδιότητα της Τιτανίας αλλά σε άλλους παράγοντες όπως για παράδειγμα το πορώδες του υλικού. Όλα αυτά θα αναλυθούν εκτενέστερα στο κεφάλαιο 12.

**11. Συγκεντρωτικοί πίνακες και διαγράμματα και για τις δύο πλευρές όλων των δειγμάτων.**



*Διαγρ. 11.1 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.*



*Διαγρ. 11.2 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.*

Πάνω πλευρά των δειγμάτων					
Ποσοστό φωτ/κού τσιμέντου	Αποχρωματισμός επί τοις % με την πάροδο του χρόνου				
	4h no UV	26h no UV		4h with UV	26h with UV
<b>100%</b>					
<b>R*</b>	-	6		5,8	15,8
<b>100%</b>					
W	-	0,1		59,4	81,4
B	-	-1,48		66,1	94
<b>50%</b>					
WRa	-	29,4		68,7	93,9
BRa	-	42,2		78,4	90,6
<b>25%</b>					
WRb	-	31,8		72,8	85,3
BRb	-	33,5		60	85,7
<b>10%</b>					
WRc	3,7	13,3		40,5	73,7
BRc	5,4	11,7		44,9	78,3

**Πιν. 11.1** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες χωρίς UV και στις 4 και 26 ώρες με UV ακτινοβολία. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό, B= γκρι φωτοκαταλυτικό, WR= λευκό φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο, BR= γκρι φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο.

Βάση των δειγμάτων					
Ποσοστό φωτ/κού τσιμέντου	Αποχρωματισμός επί τοις % με την πάροδο του χρόνου				
	4h no UV	26h no UV		4h with UV	26h with UV
<b>100%</b>					
<b>R*</b>	-2,76	-1,43		5,97	30,43
<b>100%</b>					
W	-1,2	0,5		7,1	31,4
B	-0,75	1,2		8,7	35,5
<b>50%</b>					
WRa	1,05	1,98		7	25,4
BRa	0,4	2,15		9,1	24,7
<b>25%</b>					
WRb	0,8	2,2		5,9	23,5
BRb	0,7	2,2		5,7	24,8
<b>10%</b>					
WRc	1,7	2,7		4,6	26
BRc	-1,46	-1,41		7	26

**Πιν. 11.2** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες χωρίς UV και στις 4 και 26 ώρες με UV ακτινοβολία. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό, B= γκρι φωτοκαταλυτικό, WR= λευκό φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο, BR= γκρι φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο.

## 12. Αποτελέσματα – Συζήτηση για τα πειράματα της μεθόδου Ροδαμίνης Β

### 12.1 Συνολικά αποτελέσματα

➤ Στην πάνω πλευρά τα αποτελέσματα ήταν παραπάνω ικανοποιητικά από το αναμενόμενο. Το απλό τσιμέντο-αναφοράς (R: Reference), δεν εμφανίζει φωτοκαταλυτική ιδιότητα μετά την έκθεση του στην υπεριώδη ακτινοβολία. Τα 100% φωτοκαταλυτικά, λευκό (W) και γκρι (B) φαίνεται να διασπούν τον ρύπο σε πολύ μεγαλύτερα ποσοστά από αυτά που προβλέπει ο κανονισμός - για τα W και B έχουμε  $r_4=59-66\%$  και  $r_{26}=81-94\%$  και με βάση τον κανονισμό πρέπει να ικανοποιούνται οι συνθήκες  $r_4 > 20\%$  και  $r_{26} > 50\%$ .

Το ίδιο συμβαίνει και με τα δείγματα μίγματος φωτοκαταλυτικού τσιμέντου με απλό στις αναλογίες 50% (WRa, BRa) και 25% (WRb, BRb) τα οποία εμφανίζουν πολύ αυξημένη φωτοκατάλυση και μάλιστα σε λίγο μεγαλύτερα ποσοστά από τα 100% φωτοκαταλυτικά δείγματα (W, B), αφού έχουμε  $r_4= 60-78\%$  στις 4 ώρες και  $r_{26}= 85-94\%$  στις 26 ώρες. Φαίνεται μια πολύ μικρή μείωση της τάξης του 8% περίπου στην διάσπαση του ρύπου, στα δείγματα του 25% (WRb, BRb) σε σχέση με αυτά του 50% (WRa, BRa).

Στα δείγματα με 10% φωτοκαταλυτικό τσιμέντο παρουσιάζεται μειωμένη φωτοκατάλυση σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα (με εξαίρεση το τσιμέντο αναφοράς R- Reference), της τάξης του 5-10%, αφού εδώ παρουσιάζεται (προκύπτει) αλλαγή χρώματος σε ποσοστά  $r_4= 41-45\%$  και  $r_{26}= 74-78\%$ , ενώ στα προηγούμενα δείγματα προέκυψε  $r_4=60-78\%$  και  $r_{26}=85-94\%$ . Εξακολουθεί παρ' όλα αυτά να είναι αρκετά μεγαλύτερο το ποσοστό φωτοκατάλυσης από τα όρια του κανονισμού (δηλαδή  $r_4 > 20\%$  και  $r_{26} > 50\%$ ).

- Μη αναμενόμενα ήταν τα αποτελέσματα για όλα τα δείγματα που αποτελούνται από μίγμα φωτοκαταλυτικού με απλό τσιμέντο, μετά από την παραμονή τους σε συνθήκες έλλειψης φωτός για 26 ώρες, κατά τις οποίες περιέργως το χρώμα ξεθώριασε σε μεγάλο ποσοστό, της τάξεως του 30-42% για τα 50% (WRa, BRa) και 25% (WRb, BRb) μίγματα και σε ποσοστό 12-13% για τα 10% μίγματα (WRc, BRc).

Αφαιρώντας το ποσοστό διάσπασης του ρύπου μετά από 26 ώρες σε συνθήκες σκότους από το ποσοστό φωτοκατάλυσης μετά από 26 ώρες στον UV αντιδραστήρα από όλα

τα δείγματα (εκτός των 100% φωτοκαταλυτικών που δεν διέσπασαν τον ρύπο μετά από 26 ώρες σε σκοτάδι) προκύπτει ο παρακάτω πίνακας:

Πάνω πλευρά των δειγμάτων					
Ποσοστό φωτο/κού τσιμέντου	Φωτοκατάλυση επί τοις % με την πάροδο του χρόνου				
	4h no UV	26h no UV		4h with UV	26h with UV
<b>100%</b>					
<b>R*</b>	-	6		5,8	15,8
<b>100%</b>					
W	-	0,1		59,4	81,4
B	-	-1,48		66,1	94
<b>50%</b>					
WRa	-	29,4		-	64,5
BRa	-	42,2		-	48,4
<b>25%</b>					
WRb	-	31,8		-	53,5
BRb	-	33,5		-	52,2
<b>10%</b>					
WRc	3,7	13,3		36,8	60,4
BRc	5,4	11,7		39,5	66,6

*Πιν. 12 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες χωρίς UV και στις 4 και 26 ώρες με UV ακτινοβολήση, μετά την αφαίρεση του ποσοστού διάσπασης του ρύπου στα δείγματα που έμειναν στο σκοτάδι και δεν ακτινοβολήθηκαν.*

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι και μετά την αφαίρεση του ποσοστού διάσπασης του ρύπου στο σκοτάδι, τα ποσοστά φωτοκατάλυσης για όλα τα δείγματα, ακόμα και αυτά με το 10% φωτοκαταλυτικό τσιμέντο, συνεχίζουν να ικανοποιούν τα όρια που ορίζει ο κανονισμός όπου πρέπει  $r_4 > 20\%$ ,  $r_{26} > 50\%$ . Επιπλέον, αν εξαιρεθούν τα δοκίμια με 100% φωτοκαταλυτικό τσιμέντο, φαίνεται τα ποσοστά φωτοκατάλυσης ότι είναι σχεδόν τα ίδια για όλα τα μίγματα ανεξαρτήτως του ποσοστού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου.

➤ Στην βάση των δοκιμών τα αποτελέσματα ήταν εντελώς διαφορετικά από την πάνω πλευρά καθώς παρουσιάζουν πολύ μικρή διάσπαση του ρύπου και σε πολύ χαμηλότερα ποσοστά από τα όρια του κανονισμού. Επιπλέον για όλα τα δείγματα συμπεριλαμβανομένου και του απλού τσιμέντου αναφοράς (R), τα ποσοστά που προέκυψαν είναι παρόμοια. Ουσιαστικά φαίνεται στην βάση των δειγμάτων να πραγματοποιείται ελάχιστα ή και καθόλου η διαδικασία της φωτοκατάλυσης.



## 12. 2 Συζήτηση αποτελεσμάτων

### 12. 2α Παράγοντες οι οποίοι ενδεχομένως να επηρέασαν τα αποτελέσματα

Για τα αποτελέσματα μπορεί να ευθύνονται μεμονωμένοι παράγοντες αλλά και συνδυασμός δύο ή και περισσότερων παραγόντων. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορεί να εξαχθούν απόλυτα συμπεράσματα. Παρακάτω θα αναφερθούν πιθανοί λόγοι για την εξέλιξη των πειραμάτων ώστε να μπορέσει να γίνει συζήτηση και να υπάρξει προβληματισμός γύρω από τον συνδυασμό φωτοκατάλυσης και τσιμέντου. Μέσα από αυτό θα γεννηθούν ενδεχομένως νέες ιδέες για περαιτέρω εξέλιξη των πειραμάτων με απώτερο σκοπό τη διεύρυνση της επιστημονικής γνώσης στο πεδίο της φωτοκατάλυσης με την χρήση του  $\text{TiO}_2$ , που όπως έχει ήδη αναφερθεί παρουσιάζει τεράστιο ενδιαφέρον και έχει μεγάλες δυνατότητες εξέλιξης όσον αφορά στον καθαρισμό επιφανειών αλλά ακόμα και του νερού και αέρα.

Πιθανές αιτίες των τελικών αποτελεσμάτων του τεστ Ροδαμίνης μπορεί να είναι οι παρακάτω:

- Με την διαδικασία της συμπύκνωσης των δειγμάτων κατά την δημιουργία τους, οδηγείται προς την επιφάνεια η περίσσεια αέρα, νερού και τσιμεντοπολτού ο οποίος γεμίζει τα κενά και σφηνώνει τα αδρανή. Άρα αναμένεται προς την επιφάνεια (*πάνω πλευρά*) να υπάρχουν περισσότεροι πόροι απ' ότι στην βάση του δείγματος. Επιπλέον τα μόρια του  $\text{TiO}_2$  είναι μικρότερα συγκριτικά με τα μόρια που υπάρχουν στο τσιμέντο οπότε πιθανόν κάποιο ποσοστό να συμπαρασύρεται προς την επιφάνεια.

Το πορώδες, η συγκέντρωση του  $\text{TiO}_2$  στο τσιμεντοκονίαμα ή και συνδυασμός των δύο παραγόντων -καθώς το πορώδες βοηθάει και την δράση του  $\text{TiO}_2$  φέρνοντας τον ρύπο στο εσωτερικό, οπότε το  $\text{TiO}_2$  που βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια αποικοδομεί επιπλέον τον ρύπο που εισέρχεται- μπορούν να εξηγήσουν το γεγονός ότι στην *πάνω πλευρά* των δειγμάτων φαίνεται να υπάρχει μεγάλο ποσοστό φωτοκατάλυσης και μάλιστα σχεδόν ανεξάρτητα από το ποσοστό φωτοκαταλυτικού τσιμέντου στο δείγμα, ενώ στην *βάση* των δειγμάτων σχεδόν μηδενική διάσπαση του ρύπου.

- Υπάρχει μία σημαντική διαφορά που έχει να κάνει με την θέση των πλευρών στα δείγματα που εξετάστηκαν (*πάνω πλευρά* και *βάση*), όπως αυτά ήταν μέσα στην μήτρα. Μέσα στις μήτρες η *πάνω πλευρά* των δειγμάτων ήταν ελεύθερη και δεν ερχόταν σε επαφή με τα τοιχώματα τις μήτρας, οπότε δεν ακουμπούσε πουθενά ώστε να μολυνθεί η επιφάνεια

με ξένες ουσίες. Αντιθέτως η *βάση* των δειγμάτων ακουμπούσε στα τοιχώματα της μήτρας και επομένως είχε επαφή με το λινέλαιο το οποίο είχε απλωθεί προηγουμένως εσωτερικά για την διευκόλυνση της αποκόλλησης των δοκιμίων.

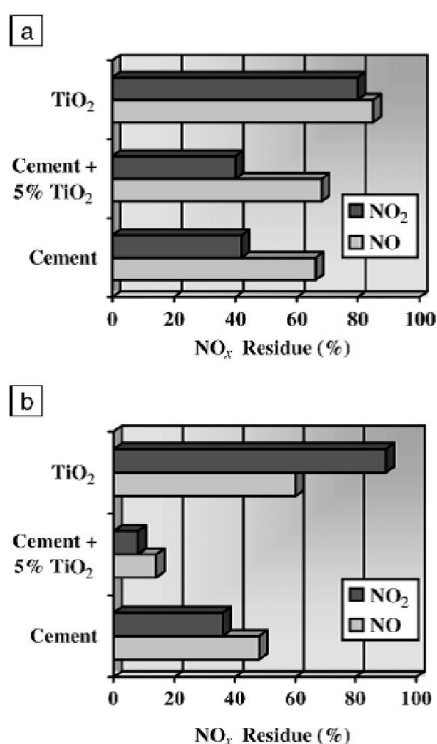
Το λινέλαιο ενδέχεται να επηρέασε την δράση του  $\text{TiO}_2$  με τους εξής τρόπους. Ίσως να μειώθηκε η δραστικότητα του  $\text{TiO}_2$  καθώς αυτό αντιδρούσε με το λινέλαιο, που είναι οργανική ουσία, αντί της χρωστικής. Ενδεχομένως να έγινε κάλυψη των μορίων του  $\text{TiO}_2$  από το λινέλαιο ώστε να μην μπορεί αυτό σε δεύτερη φάση να έρθει σε επαφή με τα μόρια του ρύπου και να τα διασπάσει. Επιπλέον μπορεί το λινέλαιο να έκλεισε τους πόρους που υπήρχαν έτσι ώστε να υπάρχει μικρότερη επιφάνεια με  $\text{TiO}_2$  και επομένως μείωση φωτοκατάλυσης. Η μείωση και μόνο του πορώδους επηρέασε ενδεχομένως τα αποτελέσματα αν υποθέσουμε ότι ένα μέρος του ποσοστού διάσπασης του ρύπου που φαίνεται, δεν οφείλεται στην φωτοκαταλυτική δράση του  $\text{TiO}_2$  αλλά στο πορώδες του υλικού το οποίο απορρόφησε την Ροδαμίνη Β προς το εσωτερικό του. Βέβαια, όπως προαναφέρθηκε, το πορώδες βοηθάει και την δράση του  $\text{TiO}_2$  καθώς φέρνει τον ρύπο στο εσωτερικό, οπότε το  $\text{TiO}_2$  που βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια αποικοδομεί επιπλέον τον ρύπο που εισέρχεται.

- Η πυκνότητα της Ροδαμίνης Β ήταν διαφορετική στην *πάνω πλευρά* και την *βάση* των δειγμάτων, καθώς κατά την εφαρμογή της στα προκαθορισμένα τετράγωνα ήταν πολύ δύσκολο να παραμείνει η χρωστική μέσα στα όρια όσον αφορά την *πάνω πλευρά*, σε αντίθεση με την *βάση* των δειγμάτων όπου η χρωστική έμεινε αυστηρά μέσα στα όρια. Αυτό είναι δυνατόν να οφείλεται στο ότι η *βάση* ήταν περισσότερο επίπεδη, καθώς ακουμπούσε στο εσωτερικό του κύβου, ενώ η *πάνω πλευρά* η οποία ήταν ελεύθερη δεν ήταν και τόσο επίπεδη. Ακόμη το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην διαφορά του πορώδους της *πάνω πλευράς* και της *βάσης*, καθώς κατά την διάρκεια της εφαρμογής Ροδαμίνης Β στην *πάνω πλευρά* φαινόταν να απορροφάει η επιφάνεια ενώ στην *κάτω πλευρά-βάση* δεν συνέβαινε αυτό. Εφόσον λοιπόν η πυκνότητα του ρύπου ήταν μεγαλύτερη στην *βάση* των δειγμάτων, το γεγονός αυτό ενδεχομένως να μείωσε την ταχύτητα δράσης του  $\text{TiO}_2$ .

- Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα που αποτελούνται από μίγμα απλού τσιμέντου (R) και φωτοκαταλυτικού (είτε λευκό -W, είτε γκρι- B), μετά την παραμονή τους στο σκοτάδι για 26 ώρες χωρίς την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσιάζουν μείωση της έντασης της χρωστικής σε μεγάλο ποσοστό. Θα μπορούσε να υποτεθεί ότι με την ένωση των δύο

τσιμέντων αυξήθηκε το πορώδες στο εσωτερικό του τσιμεντοκονιάματος, όμως το πιθανότερο είναι να μην ισχύει κάτι τέτοιο, διότι καθώς τα μόρια του  $TiO_2$  είναι μικρότερα λογικά κλείνουν τους πόρους και συμπληρώνουν τα κενά ανάμεσα στους μεγαλύτερους κόκκους των άλλων υλικών. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι χρειάζεται περαιτέρω έρευνα ούτως ώστε να εξηγηθούν τα παραπάνω αποτελέσματα των πειραμάτων. Μέσα από την έρευνα αυτή ενδεχομένως να προκύψουν νέα στοιχεία όσον αφορά την ένωση διαφορετικών τσιμέντων ή την “συνεργασία” τσιμέντου και  $TiO_2$ , όπως θα δούμε παρακάτω.

▪ Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο που δεν ήταν αναμενόμενο και χρειάζεται να δοθεί έμφαση είναι το γεγονός ότι στα δείγματα που αποτελούνταν από μίγμα απλού και φωτοκαταλυτικού τσιμέντου σε ποσοστό 50% και 25%, το ποσοστό φωτοκατάλυσης αυξήθηκε αισθητά σε σχέση με τα 100% φωτοκαταλυτικά (στην περίπτωση που δεν αφαιρείται το ποσοστό διάσπασης τους ρύπου μετά από 26 ώρες των δειγμάτων στο σκοτάδι). Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται σε “συνεργασία” του τσιμέντου με το  $TiO_2$ , που έχει ως αποτέλεσμα την αποικοδόμηση με κάποιο τρόπο του ρύπου, όπως αναφέρεται και στην Διδακτορική Διατριβή του Αθανάσιου Ι. Κόντου (σελίδα 71) [1], όπου αναφέρεται ότι «η συνδυασμένη χρήση του τσιμέντου και του διοξειδίου του τιτανίου λειτουργεί συνεργατικά ως προς την αποικοδόμηση του ρύπου». Το γεγονός αυτό φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, όπου σύμφωνα με πειράματα που έχουν γίνει οι τιμές της απομάκρυνσης των οξειδίων του αζώτου  $NO_x$  έφθασαν στο 92% μετά από επτάωρη φωτοβόληση από λάμπα 300W, ενώ η συνδυασμένη χρήση του τσιμέντου και του διοξειδίου του τιτανίου λειτούργησε συνεργατικά ως προς την αποικοδόμηση των  $NO_x$ .



**Σχήμα 12** Ποσοστιαίο υπόλειμμα  $NO$  και  $NO_2$  από τρία υλικά ( $TiO_2$ , Τσιμέντου-  $TiO_2$  και Τσιμέντου) κατά την (a) παραμονή τους στο σκοτάδι και (b) μετά από επτάωρη φωτοβόληση από λάμπα Xenon 300W [1].

▪ Στην περίπτωση που αφαιρείται το ποσοστό διάλυσης του ρύπου μετά από 26 ώρες παραμονής των δειγμάτων στο σκοτάδι, από το ποσοστό της «φαινομενικής» (καθώς δεν είναι σίγουρο αν το ποσοστό διάσπασης του ρύπου οφείλεται αποκλειστικά σε φωτοκαταλυτική δράση του  $TiO_2$  ή και σε άλλους παράγοντες, όπως για παράδειγμα το πορώδες) φωτοκατάλυσης του ρύπου μετά από 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία, προκύπτουν οι παρακάτω προβληματισμοί: Στην περίπτωση αυτή τα ποσοστά φωτοκατάλυσης που προκύπτουν, για τα δείγματα που αποτελούνται από μίγμα απλού και φωτοκαταλυτικού τσιμέντου, φαίνεται να είναι παρόμοια μεταξύ τους ανεξαρτήτως του ποσοστού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου στο δείγμα (50%, 25%, 10%). Στην περίπτωση που δεν αφαιρεθεί το ποσοστό διάλυσης του ρύπου μετά από 26 ώρες παραμονής των δειγμάτων στο σκοτάδι, διαπιστώνεται ότι τα αποτελέσματα είναι αρκετά παρόμοια για όλα τα δείγματα (με 100%, 50%, 25%, 10% φωτοκαταλυτικό τσιμέντο).

Είναι πιθανό αυτή η ομοιομορφία στα αποτελέσματα να οφείλεται στο ότι, καθώς έγινε η συμπύκνωση των δοκιμών στα καλούπια, το  $TiO_2$ , ως μικρότερο σε μέγεθος από τα άλλα στοιχεία μέσα στο μίγμα και συμπαρασυρόμενο με το νερό, ανήλθε προς την επιφάνεια, δηλαδή προς την πάνω πλευρά του δείγματος. Σε αυτή την περίπτωση δεν έχει τόσο σημασία το ποσοστό του  $TiO_2$  που υπάρχει μέσα στο τσιμεντοκονίαμα, καθώς αυτό συσσωρεύεται προς την επιφάνεια και γι' αυτό φωτοκαταλύει τον ρύπο σε παρόμοια ποσοστά σε όλα τα δείγματα.

## **12. 2β Επιγραμματικά οι παράγοντες οι οποίοι ενδέχεται να επηρέασαν τα αποτελέσματα**

Συμπερασματικά οι παράγοντες, οι οποίοι ενδεχομένως να επηρέασαν τα αποτελέσματα, με σειρά προτεραιότητας ως προς την μεγαλύτερη πιθανότητα επιρροής στα αποτελέσματα, είναι οι εξής:

- Το λινέλαιο ίσως να ελάττωσε την δράση του  $TiO_2$  στην βάση των δειγμάτων.
- Το πορώδες μπορεί είτε να έχει λειτουργήσει συνεργατικά με το  $TiO_2$  ως προς την φωτοκατάλυση (όπως αναφέρεται παραπάνω), είτε με την απορρόφηση του ρύπου στο εσωτερικό του δείγματος να βοήθησε ώστε να φανεί ότι ο ρύπος αποσυντέθηκε, ενώ στην πραγματικότητα μέρος του ρύπου να εισήλθε στο εσωτερικό της τσιμεντόπαστας και να μην φαίνεται εξωτερικά.
- Πυκνότητα συγκέντρωσης του  $TiO_2$  στις επιφάνειες που μελετήθηκαν.
- Πυκνότητα Ροδαμίνης Β στα καθορισμένα σημεία.
- Πιθανή συνεργατική δράση συστατικών τσιμέντου και  $TiO_2$ .

### 12. 3 Εικόνες



**Εικ. 12.1** Το δείγμα W την στιγμή που μόλις έχει εφαρμοστεί η χρωστική πάνω στην επιφάνεια του. (Αριστερά) η εφαρμογή της Ροδαμίνης Β στην πάνω πλευρά όπου φαίνεται το άπλωμα της χρωστικής στην επιφάνεια, και (Δεξιά) η εφαρμογή στην βάση του κύβου όπου φαίνεται η παραμονή του υδατοδιαλύματος μέσα στα τετράγωνα.



**Εικ. 12.2** Αριστερά (άνω) τα δείγματα WRc και BRc όπως έχει εφαρμοστεί η Ροδαμίνη Β στην πάνω πλευρά τους πριν μπουν στον αντιδραστήρα, όπου φαίνεται ότι η χρωστική έχει απλώσει στην επιφάνεια.

Αριστερά (κάτω) τα δείγματα WRc και BRc όπως έχει εφαρμοστεί η Ροδαμίνη Β στην βάση των κύβων πριν μπουν στον αντιδραστήρα, όπου φαίνεται η εναπόθεση της χρωστικής αυστηρά μέσα στα όρια των τετραγώνων.







**Εικ. 12.3** Αριστερά τα δείγματα  $R$ ,  $W$ ,  $B$  ενώ έχει εφαρμοστεί στην πάνω πλευρά τους Ροδαμίνη  $B$  πριν μπουν στον αντιδραστήρα. Δεξιά τα δείγματα  $WRa$ ,  $WRb$ ,  $BRa$ ,  $BRb$  ενώ έχει εφαρμοστεί στην πάνω πλευρά τους Ροδαμίνη  $B$  πριν μπουν στον αντιδραστήρα. Φαίνεται και στις δύο εικόνες ότι η Ροδαμίνη  $B$  έχει απλώσει πάνω στην επιφάνεια εκτός των τετραγώνων.

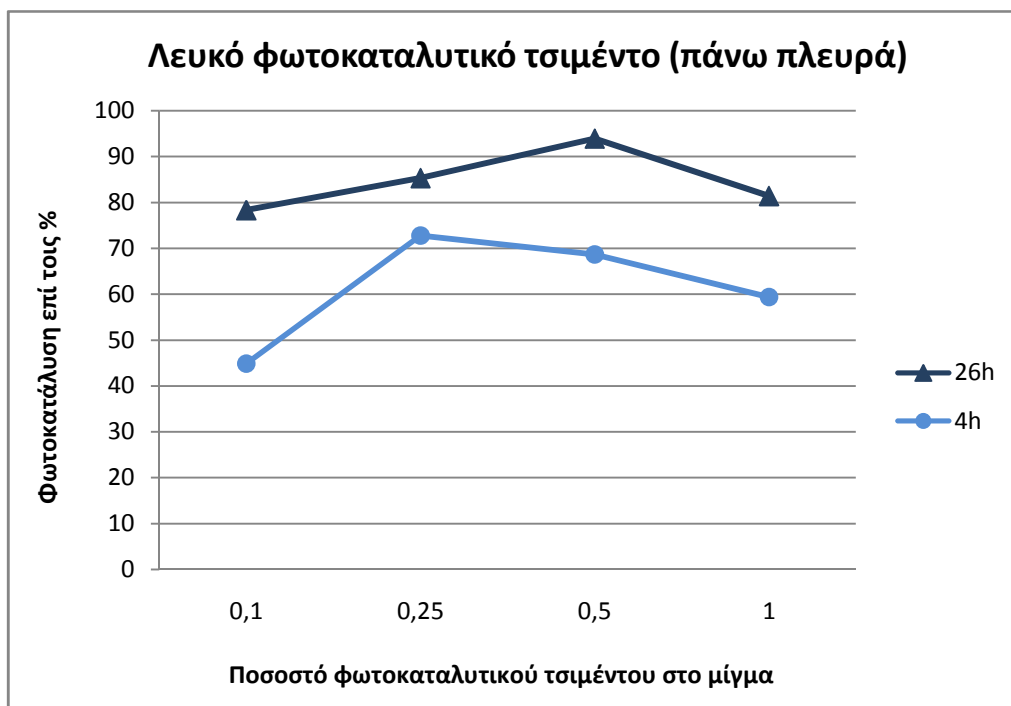


**Εικ. 12.4** Τα δείγματα  $R$ ,  $W$ ,  $B$  και  $WRa$ ,  $WRb$ ,  $BRa$ ,  $BRb$  ενώ έχει εφαρμοστεί στην βάση τους Ροδαμίνη  $B$ . Φαίνεται πώς έχει παραμείνει η χρωστική μέσα στα όρια των προκαθορισμένων τετραγώνων.

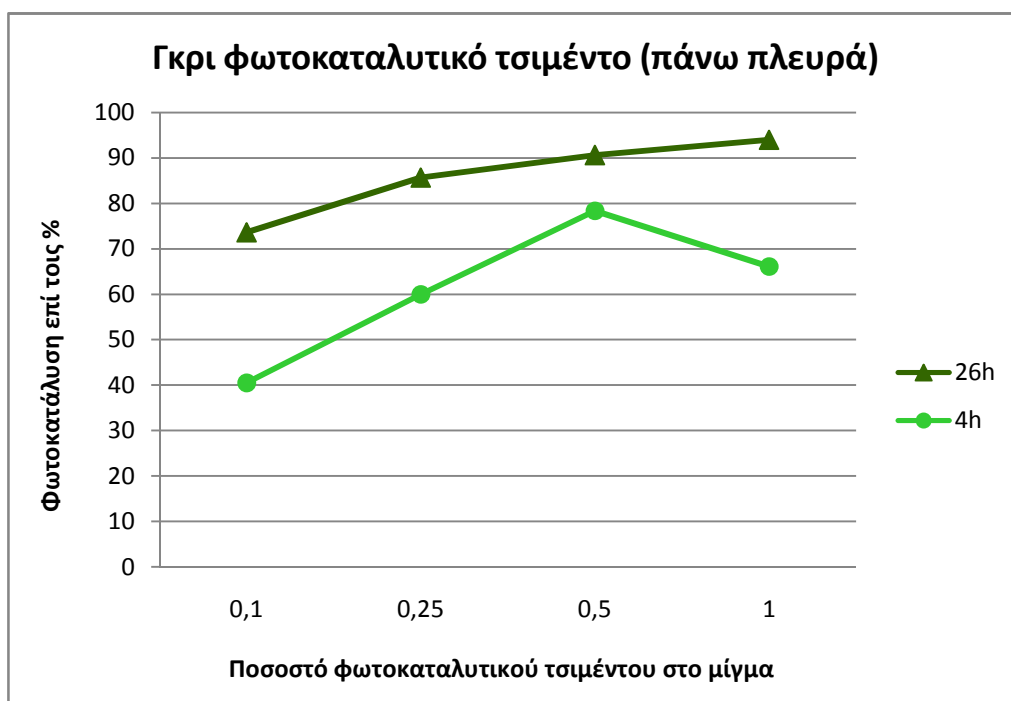
### 13 Φωτοκαταλυτική ικανότητα λευκού και γκρι τσιμέντου

#### 13.1 Σύγκριση φωτοκαταλυτικής ικανότητας για όλα τα ποσοστά

Πίνακες για το λευκό και γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο μετά από εφαρμογή Ροδαμίνης Β στην πάνω πλευρά των δειγμάτων.

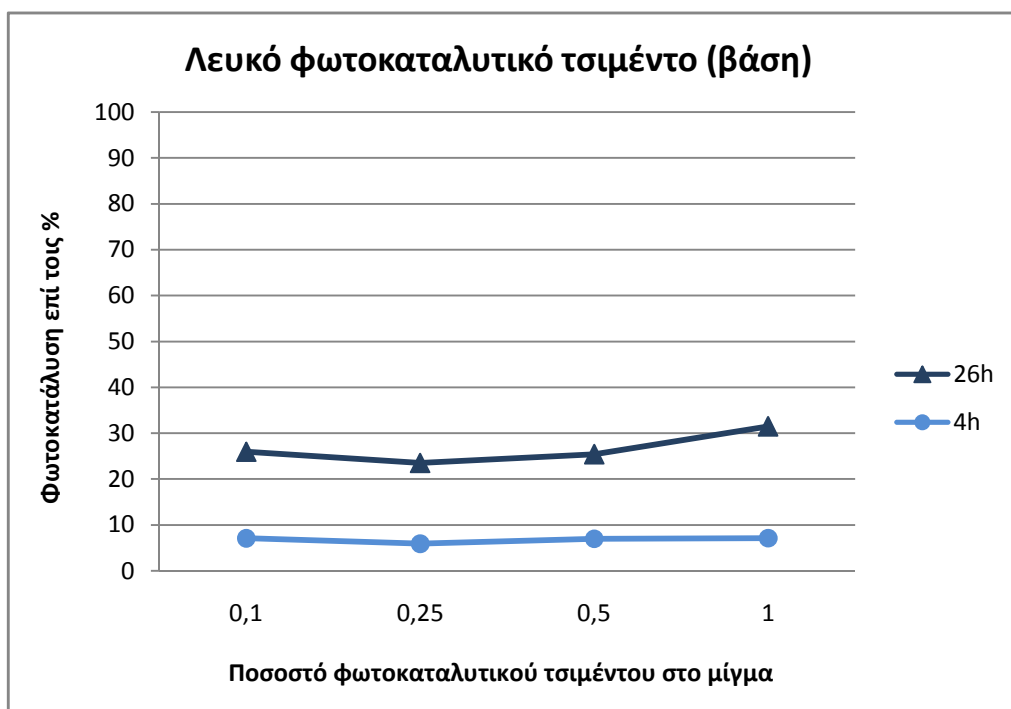


Διαγρ. 13.1 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά του λευκού τσιμέντου για όλες τις αναλογίες στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία.

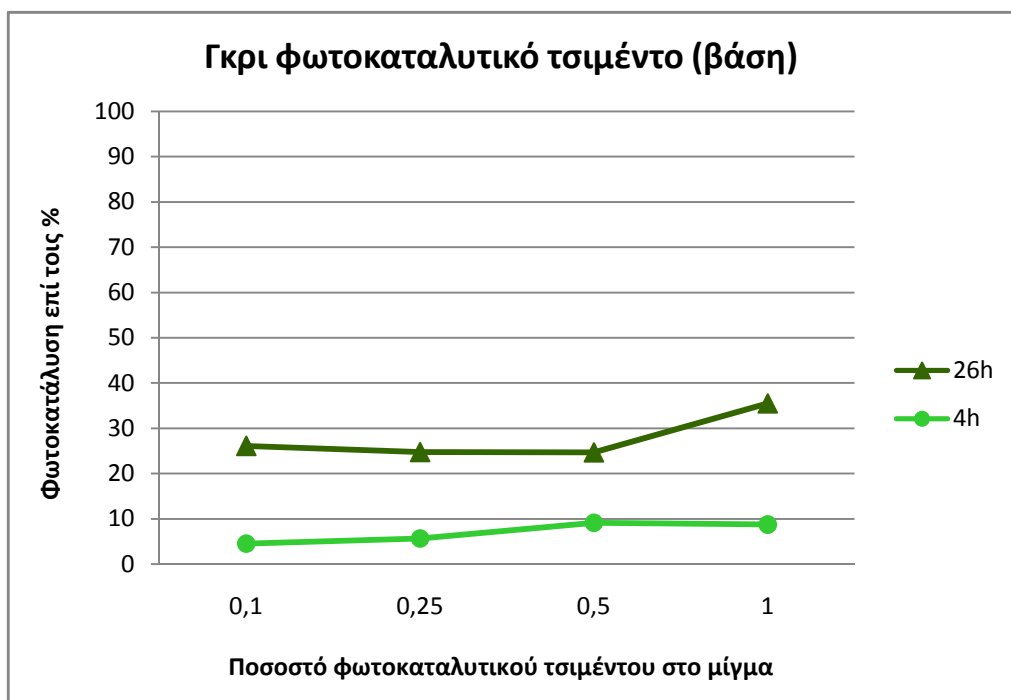


Διαγρ. 13.2 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά του γκρι τσιμέντου για όλες τις αναλογίες στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία.

Πίνακες για το λευκό και γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο μετά από εφαρμογή Ροδαμίνης Β στην βάση των δειγμάτων.



Διαγρ. 13.3 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση του λευκού τσιμέντου για όλες τις αναλογίες στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία.

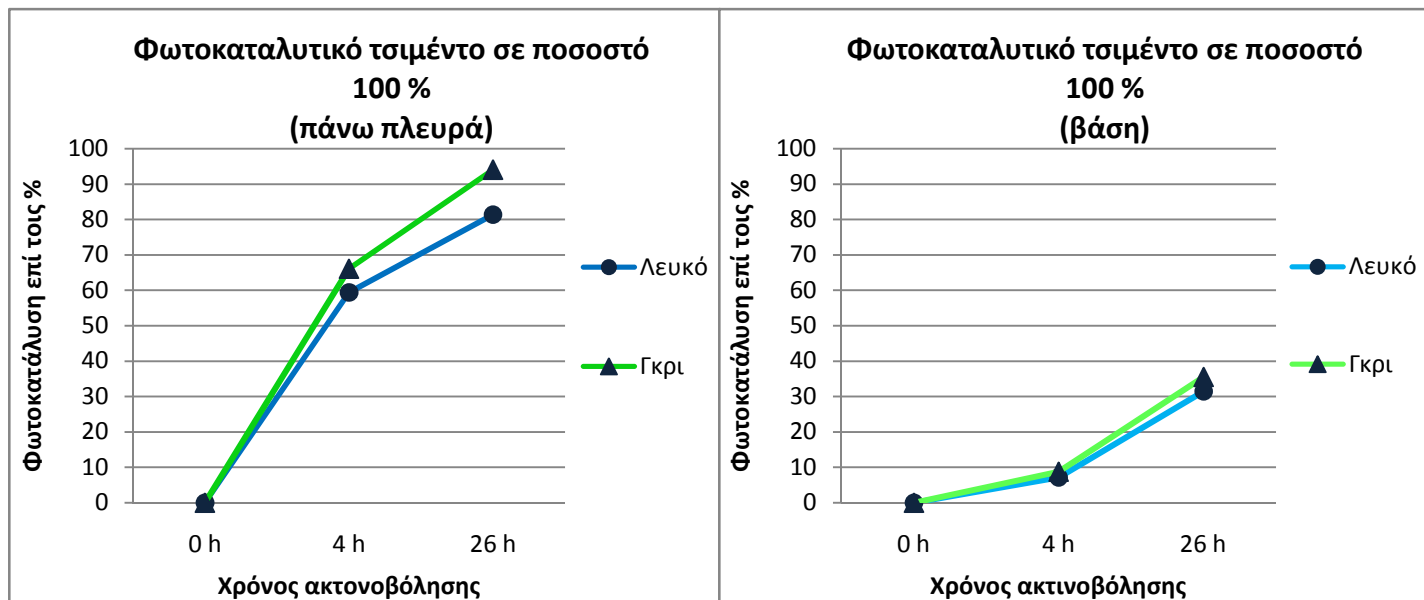


Διαγρ. 13.4 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση του γκρι τσιμέντου για όλες τις αναλογίες στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία.

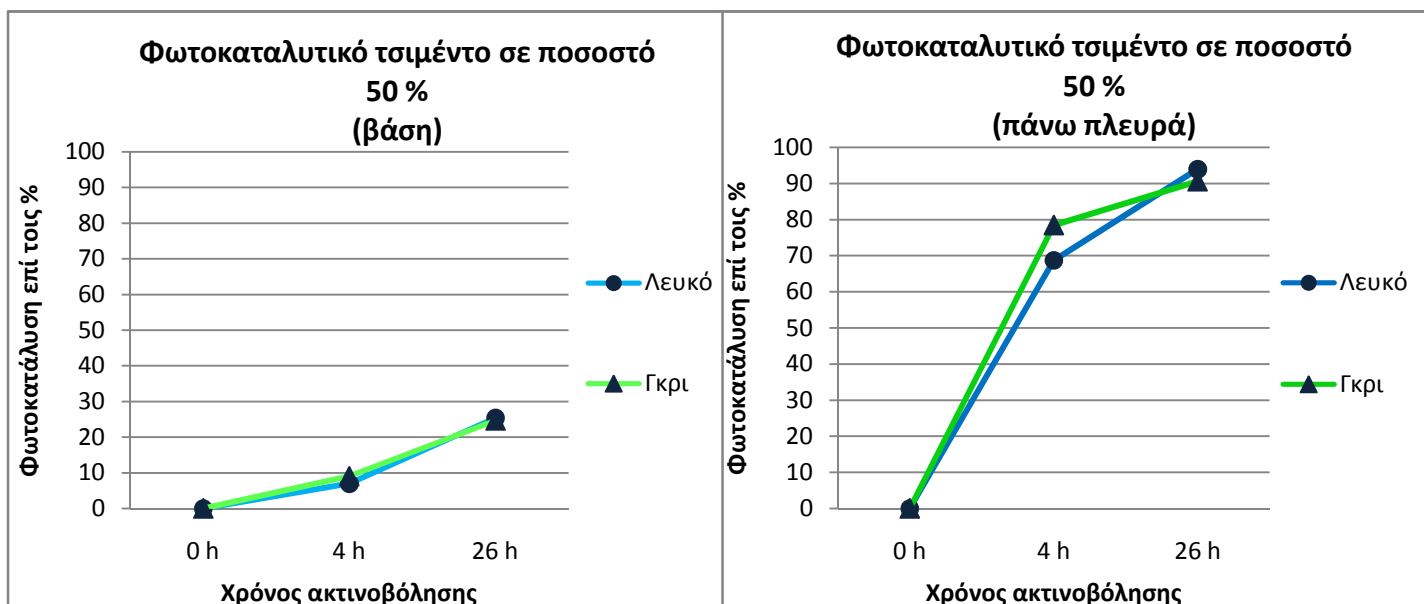


### 13. 2 Σύγκριση λευκού και γκρι φωτοκαταλυτικού τσιμέντου

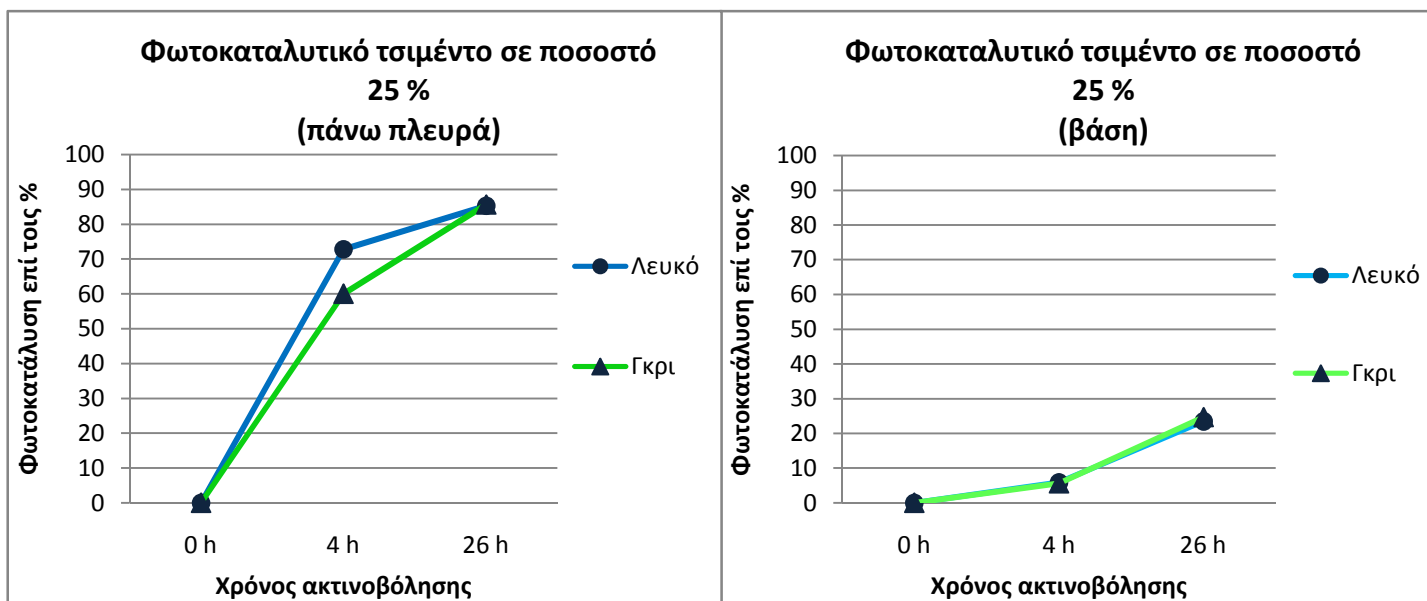
Ακολουθούν συγκριτικοί πίνακες λευκού και γκρι τσιμέντου:



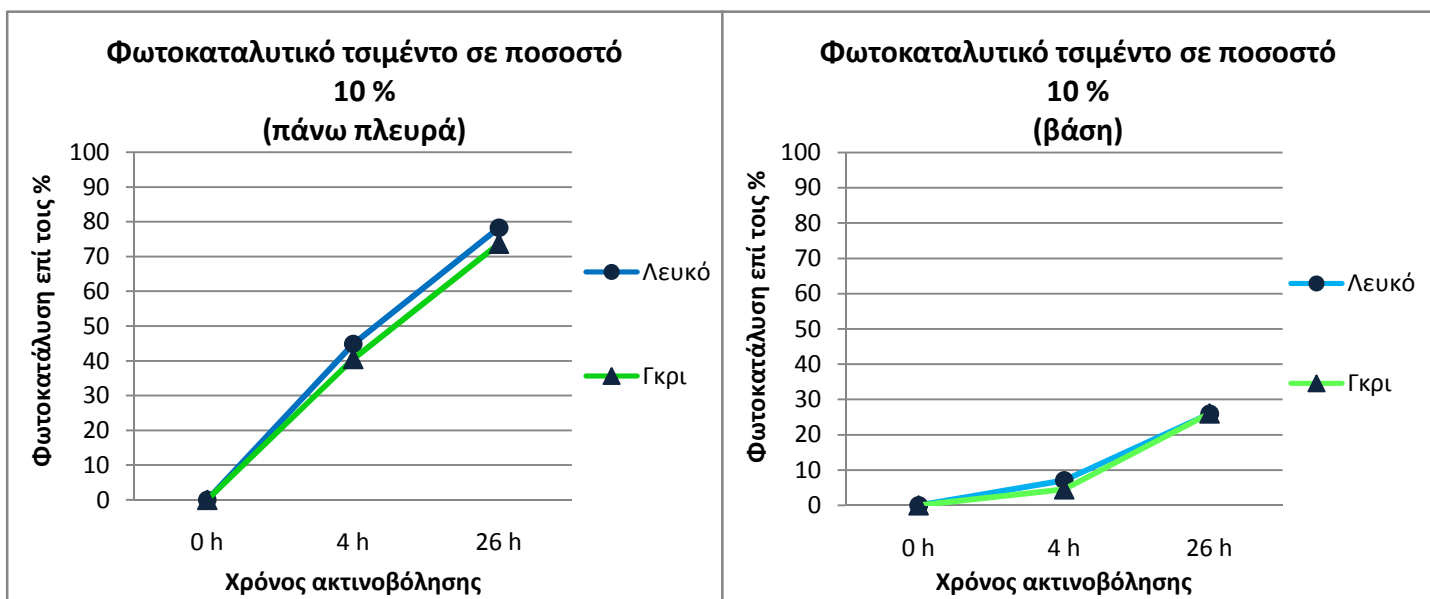
Διαγρ. 13.5 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά και την βάση του 100% λευκού και 100% γκρι τσιμέντου για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβόληση.



Διαγρ. 13.6 Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά και την βάση του 50% λευκού και 50% γκρι τσιμέντου για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβόληση.



*Διαγρ. 13.7* Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά και την βάση του 25% λευκού και 25% γκρι τσιμέντου για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.



*Διαγρ. 13.8* Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά και την βάση του 10% λευκού και 10% γκρι τσιμέντου για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση.

Από τους παραπάνω πίνακες παρατηρείται ότι μεταξύ τους το λευκό και το γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο δεν παρουσιάζουν εμφανή διαφορά ως προς την φωτοκαταλυτική τους ικανότητα για καμία από τις αναλογίες 100%, 50%, 25% και 10%.

## 14. Σύγκριση χρωματικού παράγοντα $L^*$ για όλα τα μίγματα

Όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 9, κατά το CIE Lab χρωματικό μοντέλο ή σύστημα οι χρωματικές συντεταγμένες ή χρωματικοί παράγοντες ονομάζονται  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$ , (γι' αυτό και η ονομασία) και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας  $L^*$  (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες  $a^*$  και  $b^*$  την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του  $a^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου. Αρνητικές τιμές του  $a^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του  $b^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου. Αρνητικές τιμές  $b^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε.

Εδώ μας ενδιαφέρει ο παράγοντας  $L^*$ , που αντιπροσωπεύει την φωτεινότητα (μαύρο-λευκό). Από τις μετρήσεις χρώματος που έγιναν με την χρήση του χρωματομέτρου προκύπτουν τα παρακάτω, ως μέσος όρος, για όλα τα μίγματα που δημιουργήθηκαν.

Χρωματικός παράγοντας $L^*$ για όλα τα δείγματα χωρίς χρωστική								
R	W	B	WRa	WRb	WRc	BRa	BRb	BRc
59,48	79,97	70,37	67,05	61,88	60,76	63,69	60,76	60,29

Πιν. 14. 1 Ο μέσος όρος των τιμών του χρωματικού παράγοντα  $L^*$  για όλα τα δοκίμια.

Παρακάτω παρατίθεται ξανά, για υπενθύμιση, ο πίνακας όπου φαίνονται αναλυτικά τα ποσοστά τσιμέντου ανάμιξης όλων των δοκιμίων.

Είδος τσιμέντου	Ποσοστό τσιμέντου στα δείγματα επί τοις %								
	Ονομασία Δειγμάτων								
	R	W	B	WRa	BRa	WRb	BRb	WRc	BRc
Απλό	100	0	0	50	50	75	75	90	90
Λευκό φωτοκαταλυτικό	0	100	0	50	0	25	0	10	0
Γκρι φωτοκαταλυτικό	0	0	100	0	50	0	25	0	10

Πιν. 14. 2 - 6.1 Τα δείγματα που δημιουργήθηκαν με τα ποσοστά επί τοις % των τσιμέντων που περιέχουν. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό (White), B= γκρι φωτοκαταλυτικό (Black), a=50% φωτοκαταλυτικό, b=25% φωτοκαταλυτικό, c=10% φωτοκαταλυτικό.

## 15. Απολογισμός από τα πειράματα με την μέθοδο Ροδαμίνης

Αν εξαιρέσουμε τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή Ροδαμίνης Β στην *βάση* των δειγμάτων όπου φαίνεται για κάποιο λόγο να καταργείται η φωτοκαταλυτική ικανότητα των δειγμάτων (πιθανότατα λόγω του λινέλαιου) προκύπτουν τα εξής:

Παίρνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα μετά την εφαρμογή Ροδαμίνης Β στην *πάνω πλευρά* των δειγμάτων, θα μπορούσε να λεχθεί με σχετική ασφάλεια ότι με την ανάμιξη απλού και φωτοκαταλυτικού τσιμέντου σε ποσοστό 10% μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητική φωτοκατάλυση και μέσα στα πλαίσια του κανονισμού. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι ακόμα και μετά την αφαίρεση του ποσοστού αλλαγής χρώματος των δειγμάτων υπό συνθήκες έλλειψης φωτός, χωρίς την επίδραση ακτινοβολίας UV-A, τα ποσοστά φωτοκατάλυσης βρίσκονται ικανοποιητικά μέσα στα όρια του κανονισμού.

Επιπλέον τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μεταξύ τους το λευκό και το γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο δεν διαφέρουν ως προς την φωτοκαταλυτική ικανότητα.

Επομένως από τα παραπάνω προκύπτει ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μίγμα απλού τσιμέντου με φωτοκαταλυτικό -λευκό ή γκρι αναλόγως την χρήση- σε ποσοστό 10% για την χρήση του ως επίχρισμα ή για άλλες χρήσεις στην οικοδομή, εξασφαλίζοντας ικανοποιητική φωτοκατάλυση. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται το συνολικό κόστος της κατασκευής.

## 16. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και δοκιμίων με φασματοσκοπικές μεθόδους

### 16.1 Φασματοσκοπία Raman

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman έγιναν με το φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex σε διάταξη οπισθοσκέδασης. Για τη διέγερση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε, ένα laser ιόντων αργού ( $Ar^+$ ) το οποίο εκπέμπει στα 514.5 nm. Το φασματόμετρο είναι εξοπλισμένο με φράγμα περίθλασης, με 1800 χαραγές/mm, που χρησιμοποιούνται για την διέγερση στο ορατό. Η αποκοπή της σκέδασης Rayleigh γίνεται με ένα ολογραφικό φίλτρο (notch) με όριο αποκοπής περίπου στα  $\pm 130\text{ cm}^{-1}$ . Το σήμα Raman λαμβάνεται από έναν ανιχνευτή CCD, υψηλής ευαισθησίας και προβάλλεται σε οθόνη υπολογιστή. Η εστίαση του laser και οι μετρήσεις στην επιφάνεια του δείγματος έγιναν χρησιμοποιώντας φακό μικροσκοπίου x50 της εταιρείας Leica DMLM. Η ρύθμιση της ισχύος του laser γίνεται αυτόματα.

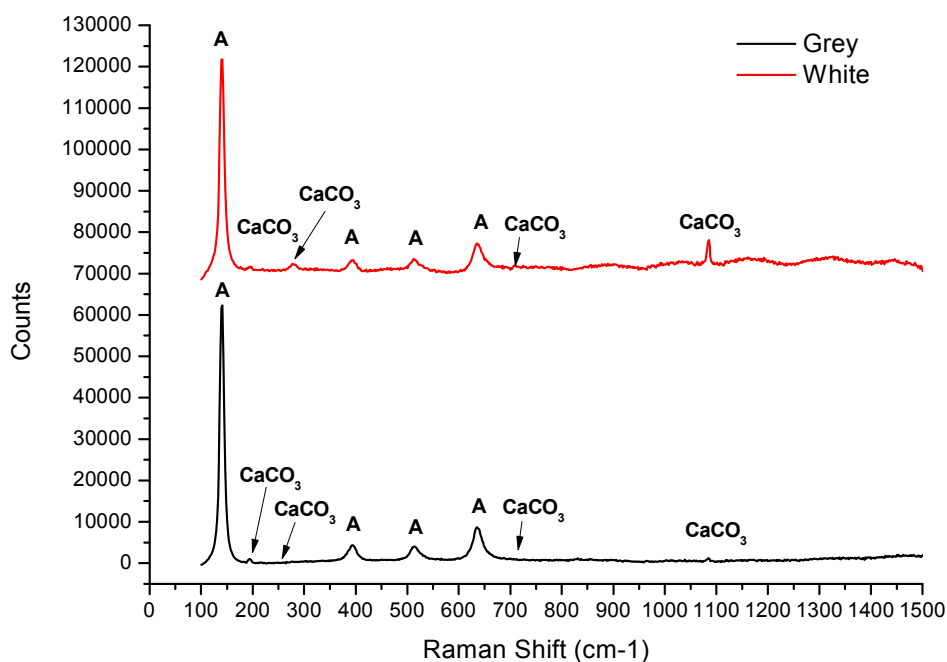
Η πορεία της δέσμης του laser εντός του φασματόμετρου είναι η εξής. Η δέσμη του οδηγείται με κάτοπτρα στο ολογραφικό φίλτρο. Το φίλτρο ανακλά πλήρως τη δέσμη και τη στέλνει στο δείγμα μέσω του μικροσκοπίου. Από το συνολικό σκεδαζόμενο φως που επιστρέφει στο φίλτρο, η ελαστική συνιστώσα (Rayleigh) ανακλάται εκ νέου ενώ η ανελαστική συνιστώσα Raman διέρχεται δύο φίλτρων αποκοπής (πρωτεύον και δευτερεύον) και εστιάζεται με ένα φακό στην είσοδο (slit) του τμήματος του φασματόμετρου που κάνει το διασκεδασμό του φωτός (spectrograph).

Στην είσοδο του φασματογράφου υπάρχει φακός που ρυθμίζει τη δέσμη ώστε μετά την ανάκλασή της σε ένα πρισματικό καθρέπτη να προσπίπτει παράλληλα στο φράγμα περίθλασης. Μετά την σκέδαση της η δέσμη ανακλάται εκ νέου στην άλλη πλευρά του κατοπτρικού πρίσματος και εστιάζεται με έναν τελευταίο φακό στον ανιχνευτή (CCD). Το μήκος εστίασης του φακού αυτού είναι 250 mm (focal length του φασματόμετρου).

Το μέγεθος της σχισμής εισόδου και η πυκνότητα του φράγματος καθορίζει τη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Τυπική τιμή για κανονική λειτουργία (normal) είναι 65  $\mu\text{m}$  ενώ για λειτουργία μέγιστης διακριτικής ικανότητας (confocal) είναι 20  $\mu\text{m}$ . Βέλτιστη διακριτική ικανότητα για τις μετρήσεις στο ορατό είναι  $1.8\text{ cm}^{-1}$  και στο υπέρυθρο λίγο μεγαλύτερη.

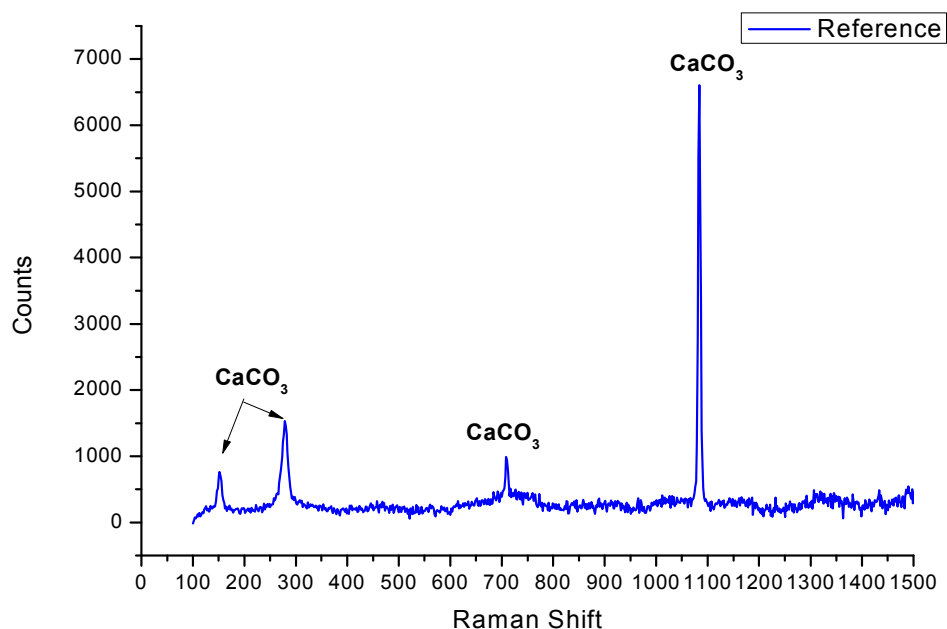
Τα φάσματα Raman ελήφθησαν με συνεχείς σαρώσεις στην περιοχή από τα 100 μέχρι τα 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Οι μεταβολές των διαφόρων συχνοτήτων υπολογίστηκαν με την αναφορά από το εσωτερικό δείγμα πυριτίου (Si). Η αφαίρεση του υποβάθρου λόγω φωτοφωταύγειας στο φάσμα Raman έγινε με πολυωνυμική προσαρμογή των φασμάτων με χρήση του λογισμικού της Renishaw. Η ανάλυση των κορυφών του φάσματος Raman έγινε με το ίδιο πρόγραμμα, με χρήση μη γραμμικής προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί ένα μίγμα Γκαουσιανών και Λορενζιανών συναρτήσεων προσδιορίζοντας τη θέση, εύρος, ύψος και ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών Raman.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των δύο φωτοκαταλυτικών κόνεων οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των φωτοκαταλυτικών τσιμέντων. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 16.1 τόσο το γκρι όσο και το λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο αποτελούνται από ανατάση (A) όπως φαίνεται από τις χαρακτηριστικές κορυφές στα 142, 395, 514 και 639  $\text{cm}^{-1}$ . Επίσης είναι εμφανής η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ ) λόγω των κορυφών στα 278, 712 και 1085  $\text{cm}^{-1}$  (η αναμενόμενη από τη βιβλιογραφία κορυφή στα 156  $\text{cm}^{-1}$  επικαλύπτεται από την κορυφή του ανατάση) [76, 77].



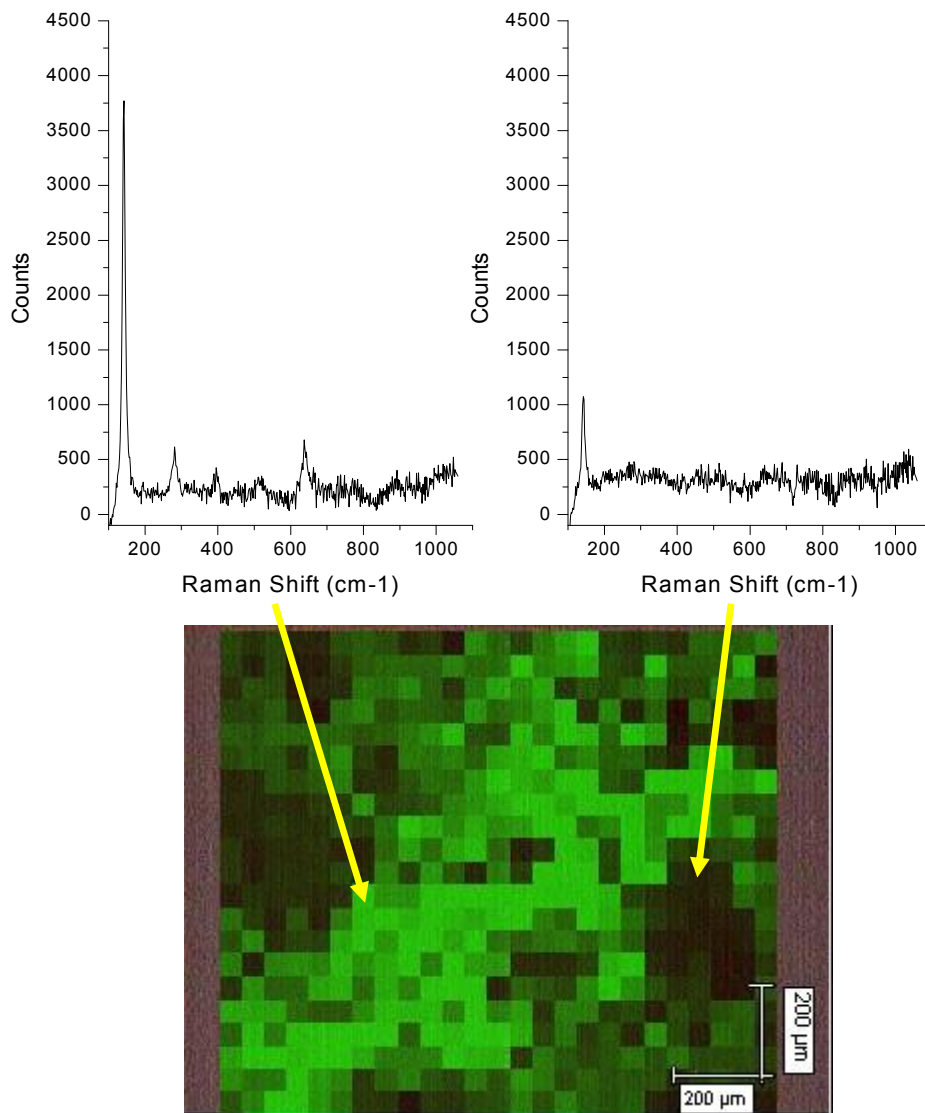
*Διαγρ. 16. 1* Φάσματα Raman λευκού και γκρι φωτοκαταλυτικού τσιμέντου.

Οι κορυφές του  $\text{CaCO}_3$  είναι εμφανείς και στο φάσμα Raman του απλού τσιμέντου (reference) όπως αυτό παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα (16.2).



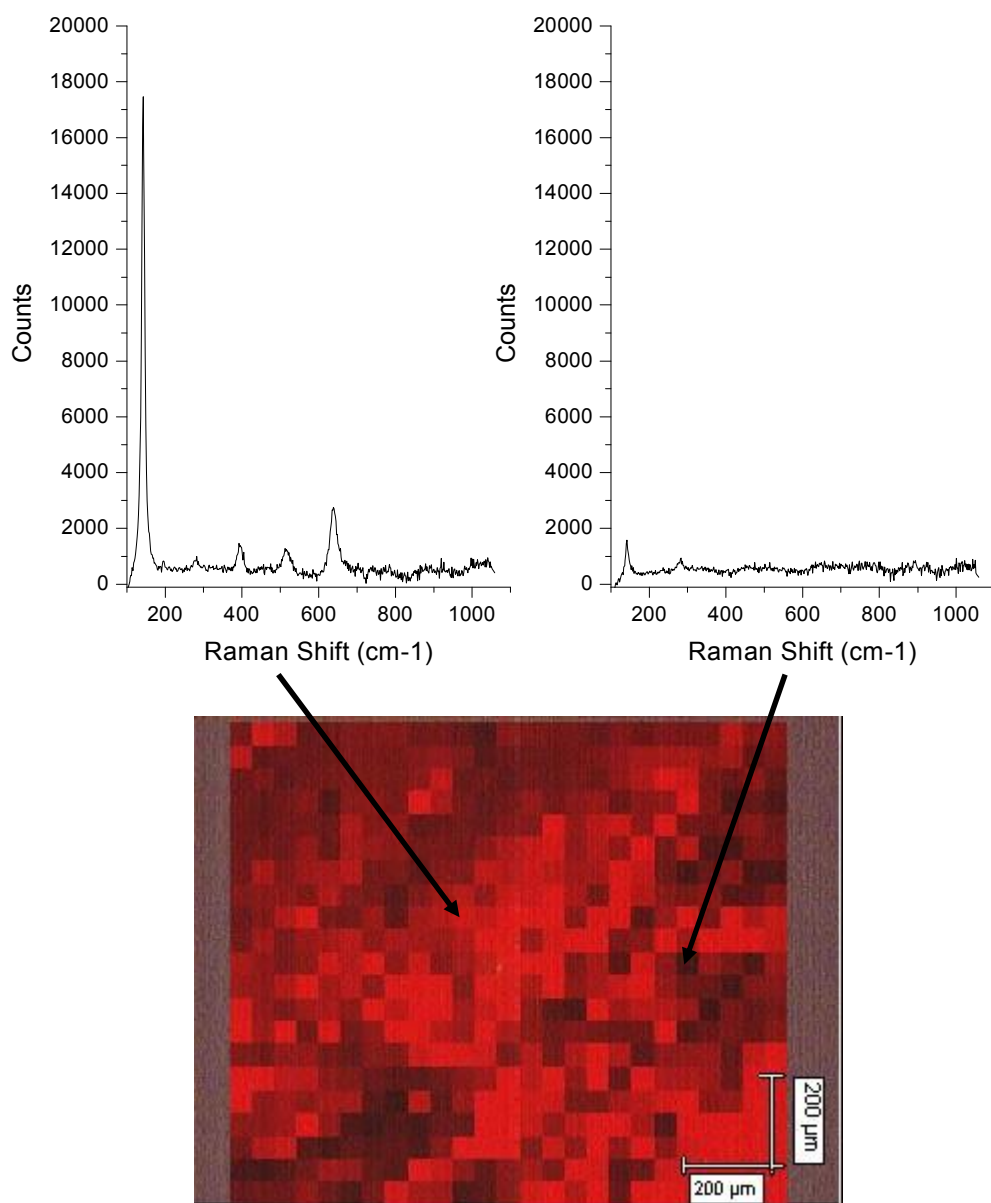
*Διαγρ. 16. 2 Φάσματα Raman τσιμέντου αναφοράς (μη φωτοκαταλυτικό).*

Για τον έλεγχο της κατανομής του  $\text{TiO}_2$  στα δείγματα 100% λευκού και γκρι φωτοκαταλυτικού τσιμέντου έγινε χαρτογράφηση μέσω φασματοσκοπίας Raman (Raman mapping) επιφανειών εμβαδού  $1200 \times 1000 \mu\text{m}^2$ . Έγινε για κάθε δείγμα (100% λευκό και 100% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο) λήψη 525 φασμάτων και στη συνέχεια μέσω του λογισμικού του οργάνου έγινε απεικόνιση της χαρτογράφησης των επιφανειών των δειγμάτων. Όσο πιο έντονο είναι το χρώμα τόσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε φωτοκαταλυτικό τσιμέντο και αντίθετα λιγότερο έντονο χρώμα αντιστοιχεί σε μικρότερη περιεκτικότητα. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι αντίστοιχες χαρτογραφήσεις καθώς και χαρακτηριστικά φάσματα για περιοχές πλούσιες και φτωχές σε φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Φαίνεται ότι το φωτοκαταλυτικό τσιμέντο και για τις δύο κατηγορίες (λευκό και γκρι) έχει κατανεμηθεί αρκετά ομοιογενώς γεγονός που επιτρέπει την φωτοκαταλυτική δράση σε όλη την επιφάνεια των δειγμάτων.



**Διαγρ. 16. 3** Χαρτογράφηση επιφάνειας δείγματος 100% γκρι φωτοκαταλυτικού τσιμέντου. Το αριστερό φάσμα Raman αντιστοιχεί σε περιοχή με έντονη παρουσία φωτοκαταλυτικού τσιμέντου – άρα και  $\text{TiO}_2$  (έντονο πράσινο χρώμα) ενώ αντίθετα το δεξιό φάσμα αντιστοιχεί σε περιοχή με ασθενή παρουσία φωτοκαταλυτικού τσιμέντου (ασθενές πράσινο χρώμα).





**Διαγρ. 16. 4** Χαρτογράφηση επιφάνειας δείγματος 100% λευκού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου. Το αριστερό φάσμα Raman αντιστοιχεί σε περιοχή με έντονη παρουσία λευκού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου – άρα και  $\text{TiO}_2$  (έντονο κόκκινο χρώμα) ενώ αντίθετα το δεξιό φάσμα αντιστοιχεί σε περιοχή με ασθενή παρουσία λευκού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου (ασθενές κόκκινο χρώμα)

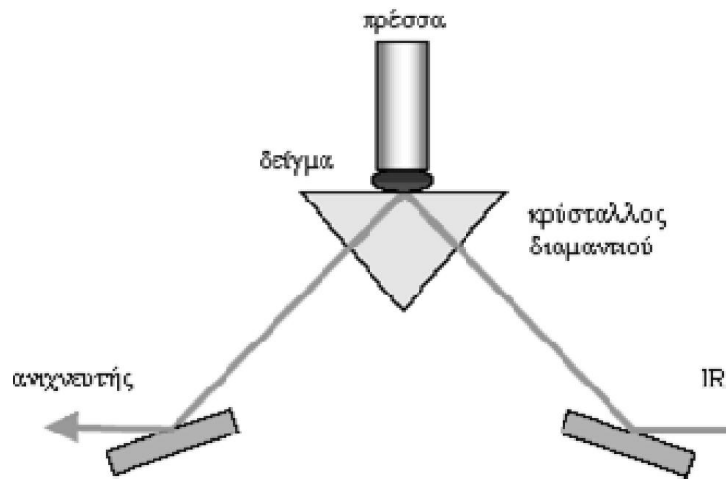
## 16. 2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Στην φασματοσκοπία υπερύθρου, η απορρόφηση (absorbance,  $A$ ) ή η διαπερατότητα (transmittance,  $T$ ) καταγράφονται συναρτήσει της συχνότητας σε κυματάρια (cm<sup>-1</sup>) που είναι το αντίστροφο του μήκους κύματος  $\lambda$ . Η διαπερατότητα ορίζεται ως ο λόγος των εντάσεων της εξερχομένης προς την εισερχομένη δέσμη:  $T = I / I_0$  και συνδέεται με την απορρόφηση μέσω της σχέσης:  $A = \log(1/T) = \log(I_0 / I)$ . Στα φάσματα καταγράφεται συνήθως η % διαπερατότητα, δηλαδή %  $T=100$ .

Όσο μεγαλύτερη η διαφορά ηλεκτρικότητας μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν έναν δεσμό τόσο μεγαλύτερη η ισχύς του, με συνέπεια η απορρόφηση να εμφανίζεται σε μεγαλύτερους κυματάρια. Έτσι, δεσμοί που παρουσιάζουν μεγάλη ισχύ και μικρή ανηγμένη μάζα εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες.

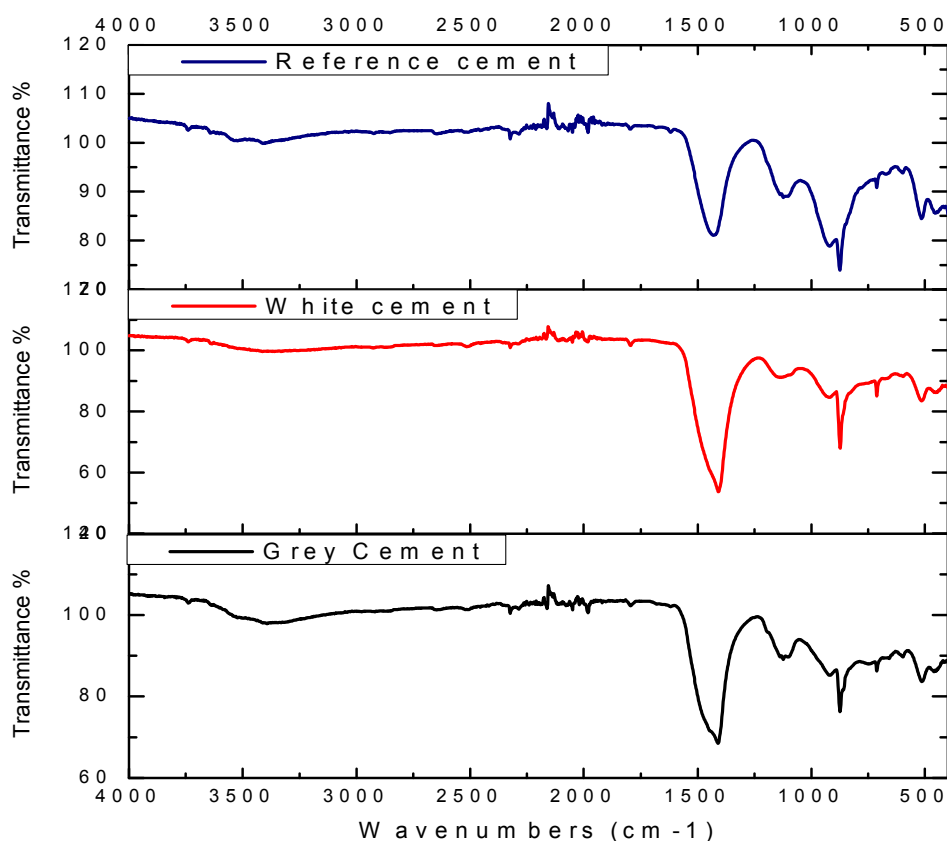
Στις μέρες μας χρησιμοποιείται πλέον φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectroscopy, FTIR). Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος (μείωση του χρόνου της διαδικασίας, δυνατότητα πολλών σαρώσεων με σημαντική μείωση του θορύβου, σημαντική βελτίωση των εντάσεων απορρόφησης, δυνατότητα επεξεργασίας φασμάτων με H/Y). Η ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών για το FTIR στην περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup> είναι περίπου 4 cm<sup>-1</sup>.

Η λήψη των φασμάτων IR, έγινε χρήση φασματομέτρου Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR, το οποίο ήταν εφοδιασμένο με κρύσταλλο αδάμαντα ολικής ανάκλασης (σχήμα 16) ATR (Attenuated Total Reflection) και σύστημα απομάκρυνσης του CO<sub>2</sub> και της υγρασίας με διοχέτευση ρεύματος αζώτου ενώ διέθετε και ανιχνευτή ευρέος φάσματος MCT (Mercuric Cadmium Telluride), ψυχομένου με υγρό άζωτο. Το όργανο παρείχε τη δυνατότητα τοποθέτησης των λειοτριβημένων δειγμάτων απευθείας επάνω στην επιφάνεια του αδάμαντα χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (μέθοδος ATR).



**Σχήμα 16** Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση μεθόδου ATR

Τα φάσματα μετρήθηκαν σε εύρος  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Το τελικό φάσμα κάθε δείγματος προέκυψε από τον μέσο όρο 32 φασμάτων. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα IR για το λευκό και το γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο καθώς και για το τσιμέντο αναφοράς. Χαρακτηριστικά φαίνονται οι κορυφές στα  $1480$ ,  $872$  και  $712\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν στις δονήσεις  $\nu_3$ ,  $\nu_2$  και  $\nu_4$  του  $\text{CO}_3^{2-}$  αντίστοιχα [78,79]. Η παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$  επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman και είναι αναμενόμενο να υπάρχει καθώς αποτελεί συστατικό των τσιμέντων που χρησιμοποιήθηκαν.



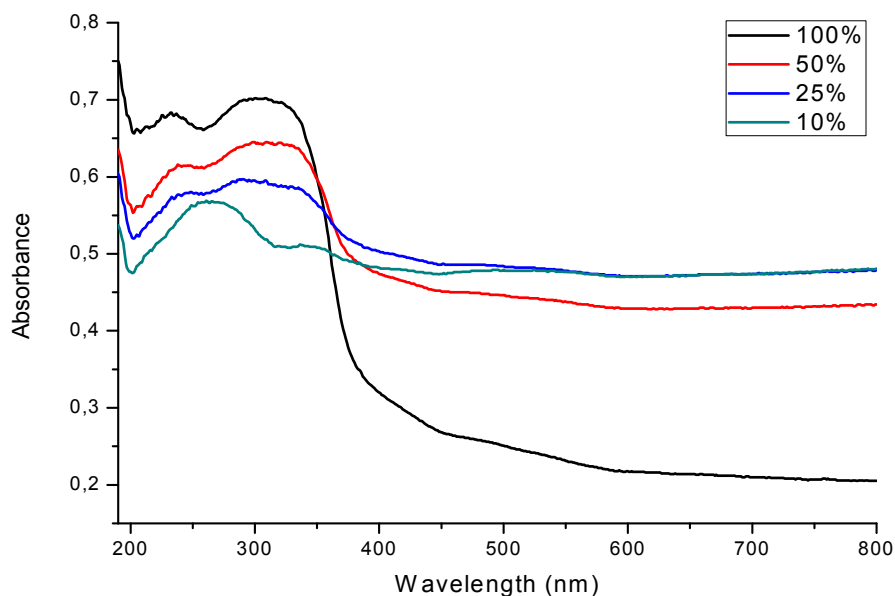
### 16.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους - Ορατού

Οι οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων μελετήθηκαν με ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ορατού (UV-Vis spectrophotometer) τύπου Hitachi U-3010 (εικ.16.1), εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης 60 mm και παράθυρα αναφοράς  $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ , το οποίο επιτρέπει μετρήσεις διάχυτης ανακλαστικότητας.



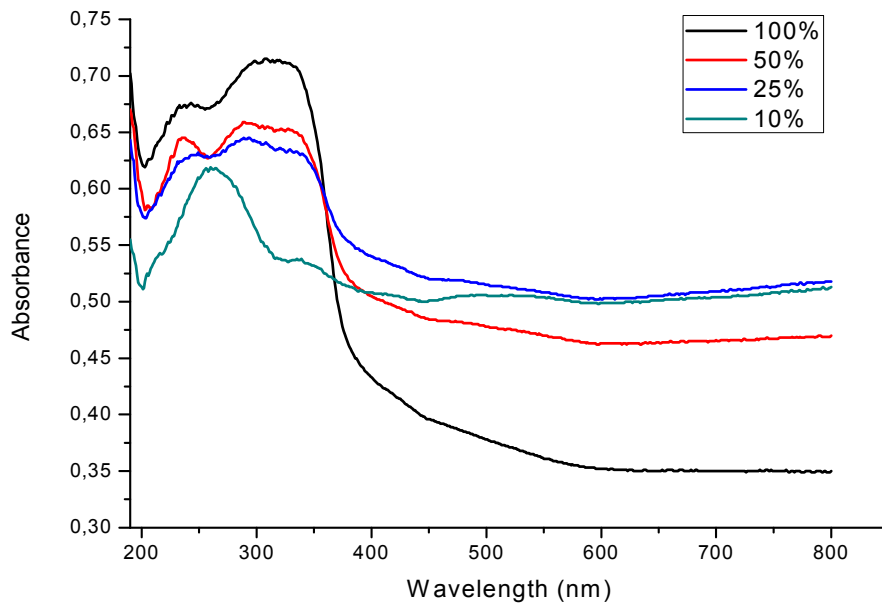
*Εικ. 16.1* Διάταξη οπτικού φασματοφωτόμετρου με ολοκληρωτική σφαίρα (Hitachi U-3010).

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο όπου και μετρήθηκε η ακτινοβολία τους στο εύρος 190-800nm. Τα δείγματα που μετρήθηκαν δεν είχαν στην επιφάνεια τους χρωστική και μελετήθηκαν οι οπτικές τους ιδιότητες συναρτήσει του ποσοστού του φωτοκαταλυτικού τσιμέντου που περιείχαν. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και σύγκριση μεταξύ δειγμάτων διαφορετικού είδους φωτοκαταλυτικού τσιμέντου (λευκού και γκρι) αλλά ίδιου ποσοστού.



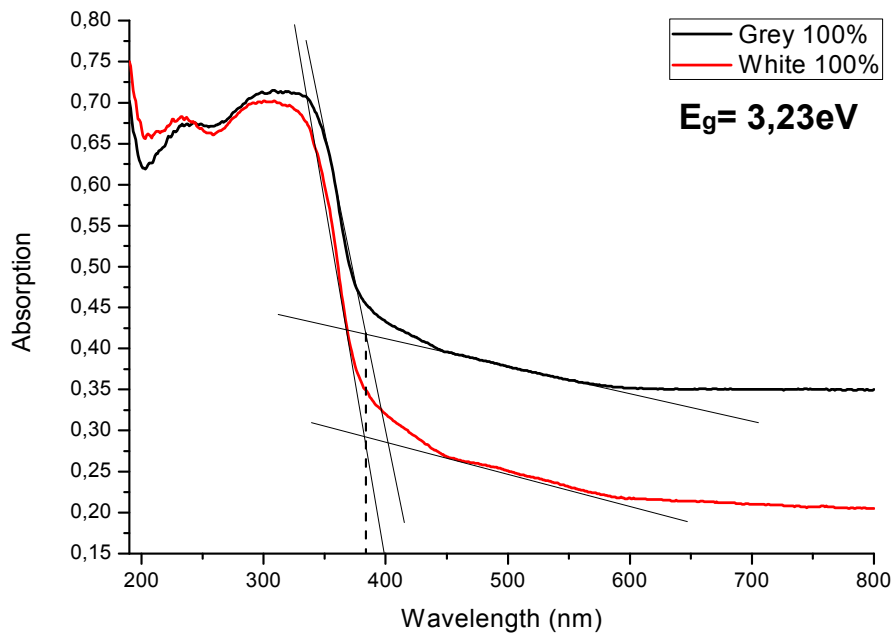
*Διαγρ. 16. 5 Απορρόφηση Λευκού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου συναρτήσει της περιεκτικότητας.*

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 16.5, η μείωση της περιεκτικότητας σε λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο οδηγεί σε μείωση της απορρόφησης στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος (<380nm) περιοχή μήκους κύματος αντίστοιχης με την ακτινοβολία κατά τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Για μικρές τιμές της περιεκτικότητας αναμένεται μεγαλύτερη ανομοιογένεια στο τελικό δοκίμιο.



*Διαγρ. 16. 6* Απορρόφηση Γκρι φωτοκαταλυτικού τσιμέντου συναρτήσει της περιεκτικότητας.

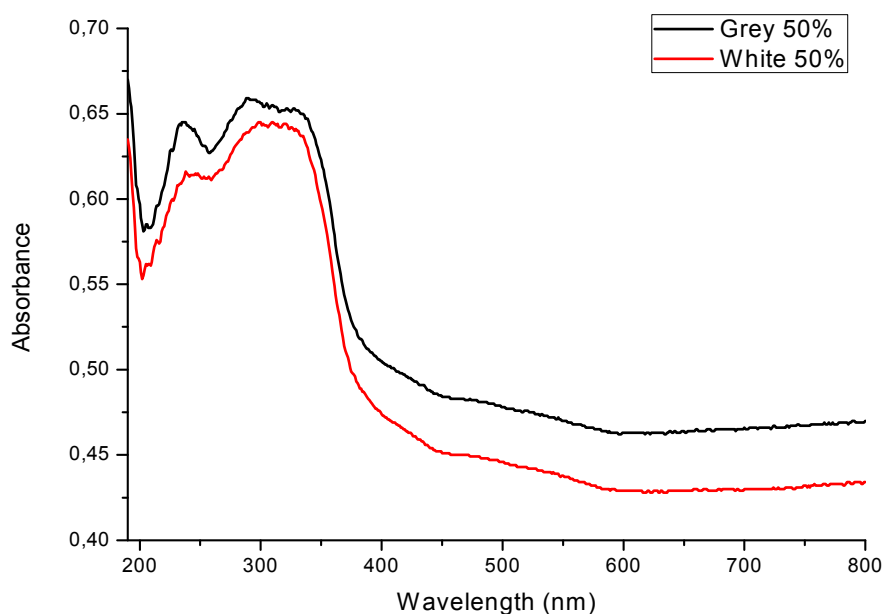
Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρούνται και για τα δοκίμια γκρι φωτοκαταλυτικού τσιμέντου, με τα υψηλότερης περιεκτικότητας δείγματα να έχουν μεγαλύτερη απορρόφηση στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος.



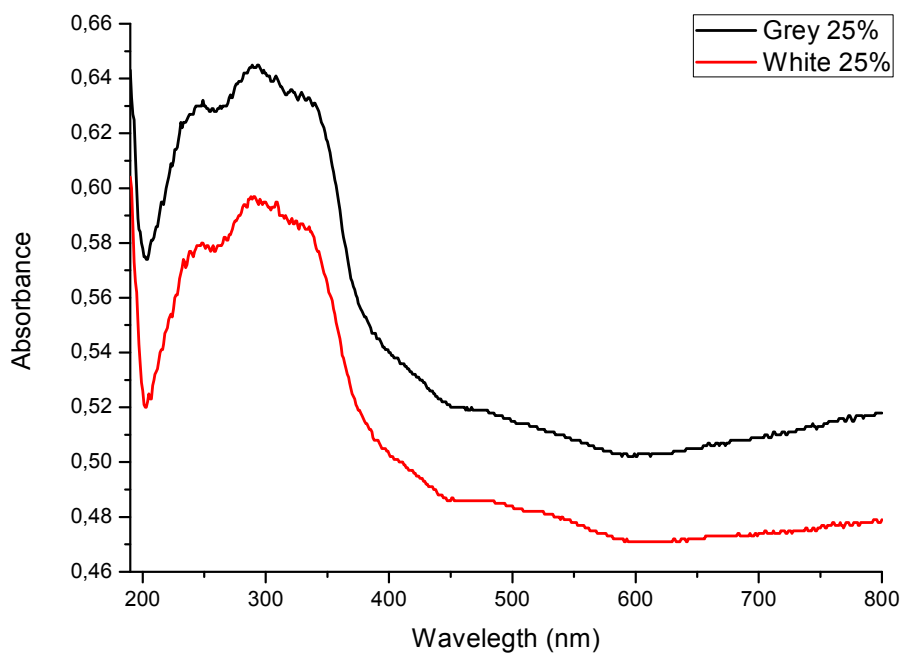
*Διαγρ. 16. 7* Σύγκριση φασμάτων απορρόφησης δειγμάτων περιεκτικότητας 100% σε λευκό και γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο και υπολογισμός ενεργειακού χάσματος (band gap).

Από το διάγραμμα 16.7 φαίνεται ότι το δείγμα περιεκτικότητας 100% σε γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο έχει μεγαλύτερη απορρόφηση στο μεγαλύτερο εύρος του φάσματος σε σχέση με το αντίστοιχο λευκό. Μέσω των φασμάτων απορρόφησης είναι δυνατός ο υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος των υλικών του οποίου η τιμή υπολογίστηκε στα 3,23 eV πολύ κοντά δηλαδή στις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για φωτοκαταλυτικά υλικά  $\text{TiO}_2$  (3 - 3.2 eV).

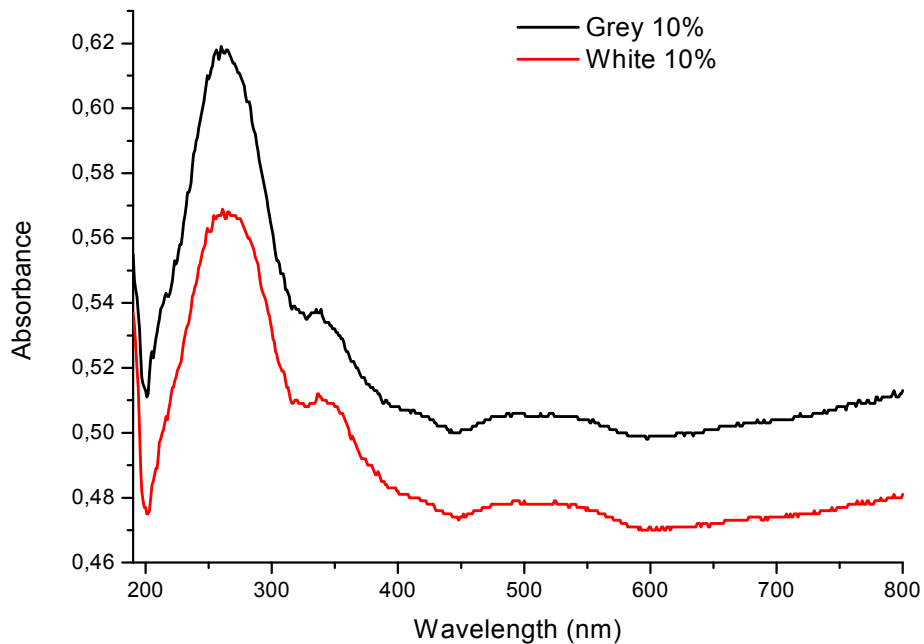
Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν και από τα διαγράμματα 16.8 (50% περιεκτικότητα σε φωτοκαταλυτικό τσιμέντο), 16.9 (25% περιεκτικότητα σε φωτοκαταλυτικό τσιμέντο) και 16.10 (10% περιεκτικότητα σε φωτοκαταλυτικό τσιμέντο) όπως φαίνεται παρακάτω.



**Διαγρ. 16. 8** Σύγκριση φασμάτων απορρόφησης δειγμάτων περιεκτικότητας 50% σε λευκό και γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.



*Διαγρ. 16. 9 Σύγκριση φασμάτων απορρόφησης δειγμάτων περιεκτικότητας 25% σε λευκό και γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.*



*Διαγρ. 16. 10 Σύγκριση φασμάτων απορρόφησης δειγμάτων περιεκτικότητας 10% σε λευκό και γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.*



## 17. Μηχανική συμπεριφορά των δοκιμών

### 17.1 Γενικά

Η μηχανική συμπεριφορά των υλικών σε εφελκυστική ή θλιπτική καταπόνηση περιγράφεται πλήρως από τη καμπύλη τάσεων – παραμορφώσεων, η οποία προσδιορίζεται πειραματικά στο εργαστήριο. Η καμπύλη αυτή αποτελεί την ταυτότητα του υλικού και είναι γνωστή ως η καταστατική εξίσωση του υλικού.

Οι παραπάνω καμπύλες αποκτώνται πειραματικά στο εργαστήριο με συγκεκριμένη διαδικασία που καθορίζεται από την τυποποιημένη δοκιμή (standard test). Όσον αφορά στο σκυρόδεμα και στο τσιμεντοκονίαμα (τσιμέντο + άμμος), είναι γνωστό ότι διαθέτουν υψηλή αντοχή σε θλίψη και πολύ μικρή αντοχή σε εφελκυσμό. Η εφελκυστική αντοχή τους είναι μόνο ένα μικρό ποσοστό της θλιπτικής αντοχής τους, που κυμαίνεται στο 10% περίπου.

Για τον πειραματικό προσδιορισμό της αντοχής των τσιμεντοκονιαμάτων που κατασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή θλίψης του σκυροδέματος σε μια τροποποιημένη μορφή. Συγκεκριμένα εφαρμόστηκε η ίδια διαδικασία αλλά τα δοκίμια επιλέχθηκαν να έχουν διαστάσεις 5x5x5 cm αντί των διαστάσεων 15x15x15 cm που καθορίζει η τυποποιημένη δοκιμή προτυποποιημένης διαδικασίας του σκυροδέματος. Η επιλογή αυτή έγινε ώστε να υπάρχει συμβατότητα και με την δοκιμή Ροδαμίνης που προηγήθηκε για τον προσδιορισμό της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των δοκιμών. Επιπλέον αναφέρεται ότι η δοκιμή σε θλίψη των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μετά το πέρας των 9 μηνών από την δημιουργία των δειγμάτων «W, R, B», 8 μηνών από την δημιουργία των «WRa, WRb, BRa, BRb» και 6 μηνών από την δημιουργία των «WRc, BRc».

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαστάσεις και το σχήμα των δοκιμών επηρεάζουν σημαντικά την αντοχή που προσδιορίζεται μέσω των πειραμάτων, καθώς επίσης και η ηλικία των δοκιμών την στιγμή που υποβάλλονται σε δοκιμή (η δοκιμή σε θλίψη πραγματοποιείται 28 ημέρες από την κατασκευή των δειγμάτων). Σε μία τυποποίηση της δοκιμής θα πρέπει οι διαστάσεις των δοκιμών να συγκεκριμενοποιηθούν όπως επίσης και το χρονοδιάγραμμα όπως προδιαγράφονται στους κανονισμούς τεχνολογίας σκυροδέματος.

Όσον αφορά στο σχήμα, η αντοχή των κυβικών δοκιμών είναι μεγαλύτερη από αυτή των κυλινδρικών λόγω της ευνοϊκής επιρροής της τριαξονικότητας που αναπτύσσεται (αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5.4). Σχετικά με τις διαστάσεις, ισχύει γενικά ότι όσο αυξάνεται

το μέγεθος τόσο μειώνεται η αντοχή. Αυτό οφείλεται σε εσωτερικές τάσεις (αναπτύσσονται λόγω ασυνέχειας του υλικού -τσιμέντο, κόκκοι αδρανών) που προκαλούν μικρορωγμές στην μάζα του σκυροδέματος (αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5.5). Εφόσον ο μεγαλύτερος όγκος του σκυροδέματος περιέχει περισσότερες μικρορωγμές, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πιθανότητας αυτών των μικρορωγμών να συναντηθούν και να προκαλέσουν πιο γρήγορα ρηγάτωση του υλικού και ακολούθως την θραύση του, καθώς με την επιβολή των φορτίων οι προϋπάρχουσες μικρορωγμές πολλαπλασιάζονται και προεκτείνονται ώστε να ανακουφίσουν το υλικό από τις υψηλές τάσεις που αναπτύσσονται.

Όσον αφορά στην ηλικία των δοκιμών την στιγμή που αυτά υποβάλλονται σε δοκιμή θλίψης, επειδή η ενυδάτωση του τσιμέντου συνεχίζεται για πάρα πολλά χρόνια μετά την σκυροδέτηση, ισχύει ότι η αντοχή τους γενικά αυξάνεται με το χρόνο. Η αντοχή του σκυροδέματος με τσιμέντο Portland τύπου II (κοινό τσιμέντο) στις 7 και 14 ημέρες είναι μικρότερη περίπου κατά 30% και 20%, αντίστοιχα, της αντοχής των 28 ημερών, ενώ στους 3 μήνες μεγαλύτερη κατά 15-20%, σε 1 χρόνο κατά 25-40% και σε 3 χρόνια κατά 50% περίπου. Μετρήσεις έχουν δείξει ότι η αντοχή 25 χρόνια μετά τη σκυροδέτηση μπορεί να είναι περίπου 2 έως 3 φορές μεγαλύτερη από αυτήν των 28 ημερών [14].



*Εικ. 17.1 Μηχανή δοκιμής σε θλίψη.*

## 17. 2 Σκοπός πειράματος αντοχής σε θλίψη - Πειραματική Διαδικασία

Μετά το πέρας των πειραμάτων που προηγήθηκαν, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.

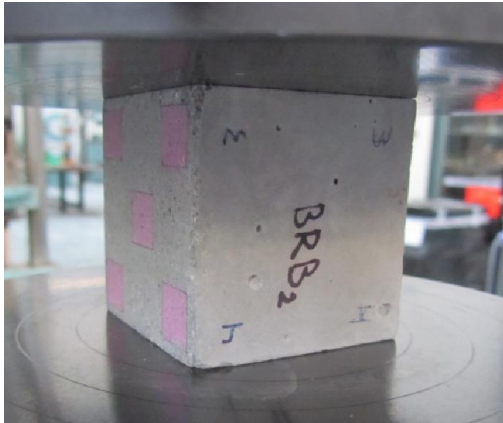
Σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας ήταν να εξετασθεί αν και κατά πόσο επηρεάζεται η μηχανική συμπεριφορά του σκυροδέματος με την προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων διοξειδίου του Τιτανίου -  $TiO_2$  ή διαφορετικών αναλογιών ανάμιξης δύο ειδών τσιμέντου (φωτοκαταλυτικό τσιμέντο με απλό μη φωτοκαταλυτικό τσιμέντο).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Δομικής Μηχανικής και Στοιχείων Τεχνικών Έργων της Σχολής Αγρονόμων και Τοπογράφων Μηχανικών του Ε.Μ.Π και στο εργαστήριο Αντοχής των Υλικών (κτίριο Θεοχάρη) της σχολής Εφαρμοσμένων Φυσικών και Χημικών Επιστημών του Ε.Μ.Π.

Οι συνθήκες που επικρατούσαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων ήταν θερμοκρασία  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  και υγρασία 50%. Η θλίψη των δοκιμίων έγινε με ταχύτητα φόρτισης  $1,3\text{ mm/min}$ .

Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμή θλίψης και κατασκευάστηκε η καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης μέχρι την τελική θραύση της. Από τις καμπύλες αυτές προκύπτει η θλιπτική αντοχή, το μέτρο ελαστικότητας και ο βαθμός πλαστιμότητας του υλικού.

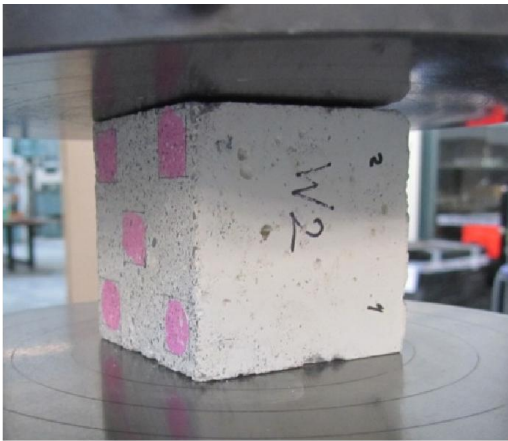
Υπενθυμίζεται ότι έχουν κατασκευαστεί τρία ίδια δοκίμια για την καθεμία από τις εννέα διαφορετικές συνθέσεις τσιμεντοκονιάματος. Για την δοκιμή θλίψης εξετάστηκαν δύο από τα τρία δοκίμια ίδιας σύνθεσης που είχαν δημιουργηθεί, καθώς το τρίτο χρησιμοποιήθηκε στον χαρακτηρισμό των υλικών μέσω της φασματογραφικής μεθόδου και χρειάστηκε να καταστραφεί. Επομένως εκτελέστηκαν 18 πειραματικές δοκιμές θλίψης σε ισάριθμα δοκίμια τσιμεντοκονιάματος.



**Εικ. 17.2** Το δοκίμιο BRb<sub>2</sub> τοποθετημένο στην βάση της μηχανής.



**Εικ. 17.3** Το δοκίμιο BRb<sub>2</sub> καθώς συνθλίβεται από την μηχανή και φαίνεται η μορφή θραύσης.



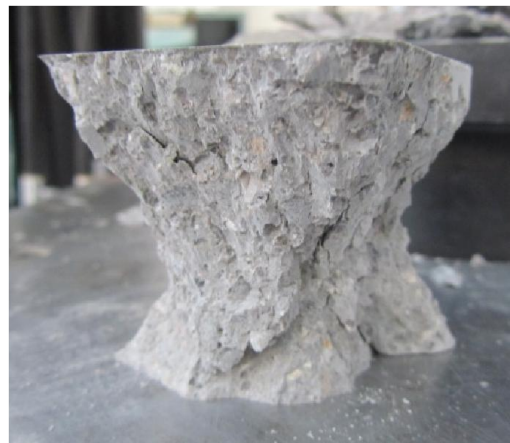
**Εικ. 17.4** Το δοκίμιο W<sub>2</sub> τοποθετημένο στην βάση της μηχανής.



**Εικ. 17.5** Το δοκίμιο W<sub>2</sub> καθώς συνθλίβεται από την μηχανή και φαίνεται η μορφή θραύσης.



**Εικ. 17.6** Δοκίμιο μετά την θραύση του.



**Εικ. 17.7** Δοκίμιο μετά την θραύση του.

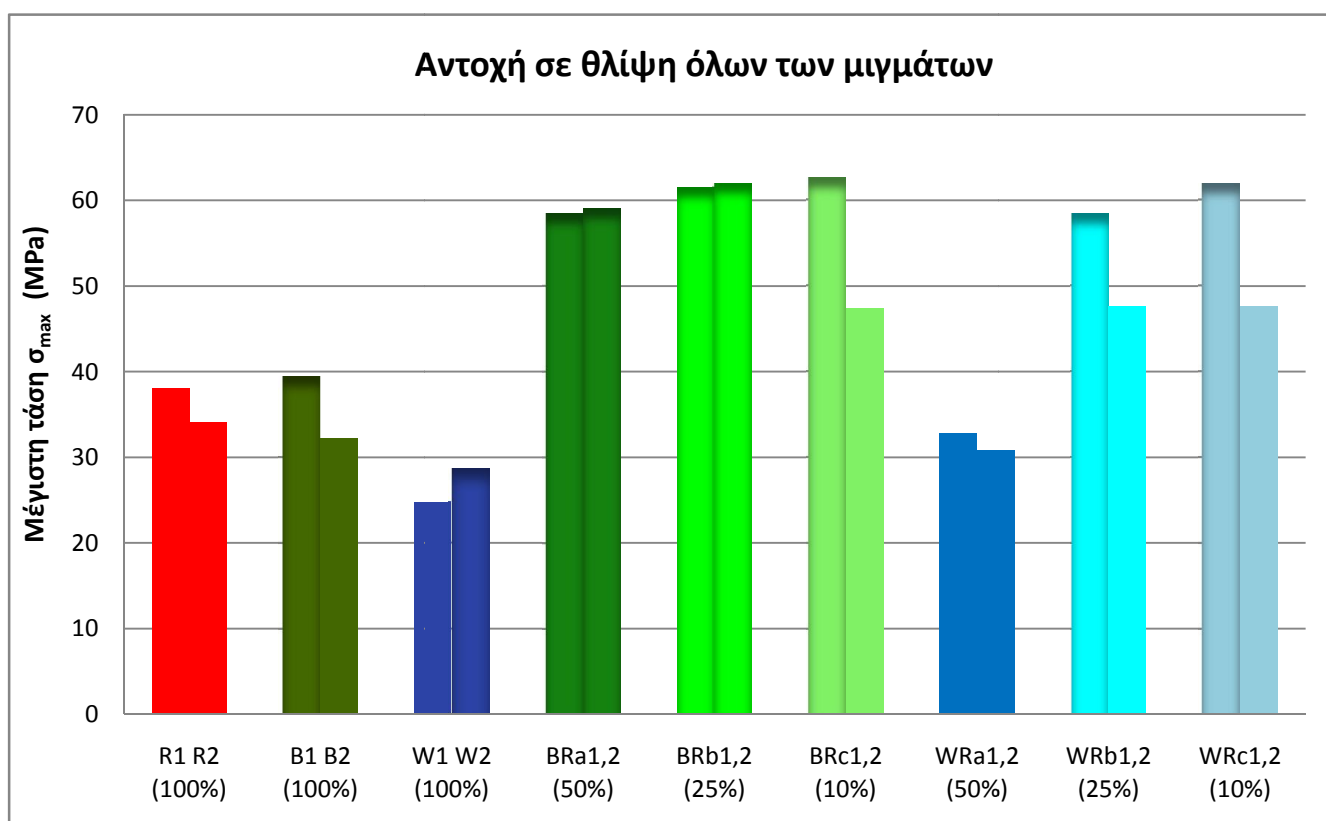
Η περιγραφή των δοκιμών παρέχεται στους πίνακες 6.1, 6.2 και για διευκόλυνση παρατίθεται ξανά ο αναλυτικός πίνακας για όλα τα δοκίμια με τις αντίστοιχες συνθέσεις τους.

Ονομασία Δοκιμών		Διαστάσεις [mm]	Σύνθεση (επί τοις %)		
			Απλό τσιμέντο	Γκρι φωτοκαταλυτικό	Λευκό φωτοκαταλυτικό
R	R1	50x50x50	100	0	0
	R2	50x50x50	100	0	0
	R3	50x50x50	100	0	0
B	B1	50x50x50	0	100	0
	B2	50x50x50	0	100	0
	B3	50x50x50	0	100	0
W	W1	50x50x50	0	0	100
	W2	50x50x50	0	0	100
	W3	50x50x50	0	0	100
BRa	BRa1	50x50x50	50	50	0
	BRa2	50x50x50	50	50	0
	BRa3	50x50x50	50	50	0
BRb	BRb1	50x50x50	75	25	0
	BRb2	50x50x50	75	25	0
	BRb3	50x50x50	75	25	0
BRc	BRc1	50x50x50	90	10	0
	BRc2	50x50x50	90	10	0
	BRc3	50x50x50	90	10	0
WRa	WRa1	50x50x50	50	0	50
	WRa2	50x50x50	50	0	50
	WRa3	50x50x50	50	0	50
WRb	WRb1	50x50x50	75	0	25
	WRb2	50x50x50	75	0	25
	WRb3	50x50x50	75	0	25
WRc	WRc1	50x50x50	90	0	10
	WRc2	50x50x50	90	0	10
	WRc3	50x50x50	90	0	10

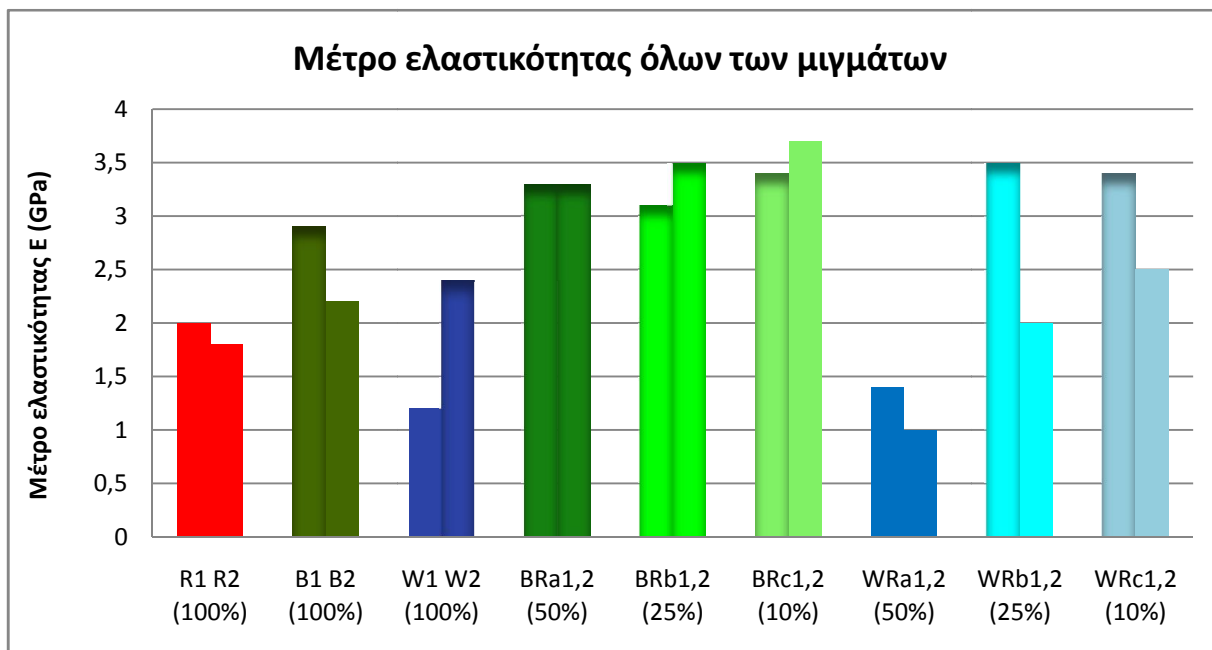
**Πιν. 17.1-6.2** Αναλυτικά όλα τα δείγματα που δημιουργήθηκαν με τα ποσοστά επί τοις % τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκαν. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό (White), B= γκρι φωτοκαταλυτικό (Black).

### 17.3 Πειραματικά αποτελέσματα

Ακολουθούν πίνακες για την μέγιστη αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας των 9 διαφορετικών μιγμάτων που κατασκευάστηκαν. Έχει γίνει διαχωρισμός των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε θλιπτική φόρτιση στο εργαστήριο των Τοπογράφων από εκείνα που εξετάστηκαν στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη), καθώς στις στήλες που εκφράζουν τα αποτελέσματα των τελευταίων υπάρχει σκίαση. Αναφέρεται ότι παρατίθενται όλα τα διαγράμματα θλιπτικής τάσης – παραμόρφωσης, για τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε δοκιμή θλίψης, στο Παράρτημα II, σελ. 218.



**Διαγρ. 17.1** Αντοχή σε θλίψη και των 9 μιγμάτων που κατασκευάστηκαν για τα πειράματα. Οι στήλες που δείχνουν τα αποτελέσματα για τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε θλιπτική φόρτιση στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη) εμφανίζονται με σκίαση. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό, B= γκρι φωτοκαταλυτικό, WR= λευκό φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο, BR= γκρι φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο.



**Διαγρ. 17. 2** Τα μέτρα ελαστικότητας όπως προέκυψαν από τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης και για τα 9 μίγματα που κατασκευάστηκαν. Οι στήλες που δείχνουν τα αποτελέσματα για τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε θλιπτική φόρτιση στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη) εμφανίζονται με σκίαση.

Αντοχή σε θλίψη – Μέτρο ελαστικότητας				
Ποσοστό τσιμέντου	Μέγιστη τάση σ <sub>max</sub> (Μpa)		Μέτρο ελαστικότητας E (Gpa)	
	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2
<b>100%</b>				
<b>R</b>	38	34,1	2	1,8
<b>100%</b>				
<b>B</b>	39,5	32,2	2,9	2,2
<b>W</b>	24,8	28,7	1,2	2,4
<b>50%</b>				
<b>BRa</b>	58,6	59,1	3,3	3,3
<b>WRa</b>	32,8	30,8	1,4	1
<b>25%</b>				
<b>BRb</b>	61,6	62	3,1	3,5
<b>WRb</b>	58,5	47,6	3,5	2
<b>10%</b>				
<b>BRc</b>	62,7	47,4	3,4	3,7
<b>WRc</b>	62	47,6	3,4	2,5

**Πιν. 17. 2** Οι μέγιστες αντοχές σε θλίψη και τα μέτρα ελαστικότητας και για τα 9 μίγματα που κατασκευάστηκαν. Οι τιμές που εμφανίζονται με κόκκινο χρώμα είναι αυτές που προέκυψαν από τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε θλιπτική φόρτιση στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη). R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό, B= γκρι φωτοκαταλυτικό, WR= λευκό φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο, BR= γκρι φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο.

Ακολουθεί αναλυτικός πίνακας με όλα τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν και τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από την δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη (μέγιστη τάση και μέτρο ελαστικότητας).

Πίνακας αποτελεσμάτων Αντοχής σε Θλίψη όλων των δοκιμών							
Ονομασία Δοκιμών	Διαστάσεις [mm]	Σύνθεση (επί τοις %)			Μέγιστη τάση σmax (Μpa)	Μέτρο ελαστικότητας E (Gra)	
		Απλό τσιμέντο	Γκρι φωτοκαταλυτικό	Λευκό φωτοκαταλυτικό			
R	R1	50x50x50	100	0	0	38	2
	R2	50x50x50	100	0	0	34,1	1,8
	R3	50x50x50	100	0	0	-	-
B	B1	50x50x50	0	100	0	39,5	2,9
	B2	50x50x50	0	100	0	32,2	2,2
	B3	50x50x50	0	100	0	-	-
W	W1	50x50x50	0	0	100	24,8	1,2
	W2	50x50x50	0	0	100	28,7	2,4
	W3	50x50x50	0	0	100	-	-
BRa	BRa1	50x50x50	50	50	0	58,6	3,3
	BRa2	50x50x50	50	50	0	59,1	3,3
	BRa3	50x50x50	50	50	0	-	-
BRb	BRb1	50x50x50	75	25	0	61,6	3,1
	BRb2	50x50x50	75	25	0	62	3,5
	BRb3	50x50x50	75	25	0	-	-
BRc	BRc1	50x50x50	90	10	0	62,7	3,4
	BRc2	50x50x50	90	10	0	47,4	3,7
	BRc3	50x50x50	90	10	0	-	-
WRa	WRa1	50x50x50	50	0	50	32,8	1,4
	WRa2	50x50x50	50	0	50	30,8	1
	WRa3	50x50x50	50	0	50	-	-
WRb	WRb1	50x50x50	75	0	25	58,5	3,5
	WRb2	50x50x50	75	0	25	47,6	2
	WRb3	50x50x50	75	0	25	-	-
WRc	WRc1	50x50x50	90	0	10	62	3,4
	WRc2	50x50x50	90	0	10	47,6	2,5
	WRc3	50x50x50	90	0	10	-	-

**Πιν. 17. 3** Οι μέγιστες αντοχές σε θλίψη και τα μέτρα ελαστικότητας και για όλα τα δοκίμια. Οι τιμές που εμφανίζονται με κόκκινο χρώμα είναι αυτές που προέκυψαν από τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε θλιπτική φόρτιση στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη).



## 18. Αποτελέσματα – Συζήτηση για τα πειράματα αντοχής σε θλίψη

### 18.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων του πειράματος αντοχής σε θλίψη των δοκιμίων

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα διαπιστώνεται μία πολύ σημαντική αύξηση της αντοχής των δοκιμίων που αποτελούνται από μίγμα απλού μη φωτοκαταλυτικού τσιμέντου και φωτοκαταλυτικού τσιμέντου (BRa, BRb, BRc, WRb, WRc) σε όλες τις αναλογίες, σε σχέση με τα 100% αντίστοιχα φωτοκαταλυτικά και το τσιμέντο αναφοράς (R, B, W). Αυτή η αύξηση της αντοχής είναι της τάξης των 20 MPa περίπου, δηλαδή αύξηση 50% σε σχέση με τα κονιάματα R, B, W. Εξαιρέση αποτελεί το δοκίμιο WRa, όπου φαίνεται η αντοχή του να είναι παρόμοια με αυτή των δοκιμίων που αποτελούνται από ένα είδος τσιμέντου (R, B, W). Αυτό όμως πιθανότατα οφείλεται στην απόκλιση του οργάνου όπου έγινε το πείραμα και για τα δύο δείγματα WRa.

Επειδή τα δοκίμια παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε θλίψη, αυτό σημαίνει ότι διαθέτουν επίσης και υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, εφόσον ισχύει γενικά ότι η εφελκυστική αντοχή των σκυροδεμάτων είναι το 10% της θλιπτικής αντοχής τους.

Τα μέτρα ελαστικότητας που προκύπτουν από τις καμπύλες τάσης - παραμόρφωσης είναι παρόμοια για όλα τα δείγματα και επιπλέον εξαιρετικά χαμηλά, της τάξης του 1- 3,5 (GPa), παρά το γεγονός ότι για την κατασκευή των τσιμεντοκονιαμάτων χρησιμοποιήθηκαν ίδιες αναλογίες άμμου και τσιμέντου με το σύνηθες σκυρόδεμα. Το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας των τσιμεντοκονιαμάτων εξηγείται ως εξής. Το σκυρόδεμα αποτελείται από μεγάλα αδρανή (σκύρα) τα οποία έχουν πολύ μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και καταλαμβάνουν μεγάλο όγκο μέσα στο σκυρόδεμα, οπότε αυξάνουν κατά πολύ το μέτρο ελαστικότητας του σκυροδέματος σε σχέση με το τσιμεντοκονίαμα το οποίο περιέχει άμμο αντί για σκύρα.

Τα συνήθη μέτρα ελαστικότητας του σκυροδέματος κυμαίνονται από 25 μέχρι 40 GPa περίπου. Συγκριτικά αναφέρεται ότι το μέτρο ελαστικότητας του ξύλου για καταπόνηση στην εγκάρσια διεύθυνση σε σχέση με τις ίνες του, είναι της τάξης του 0,3 GPa, ενώ για καταπόνηση στην αξονική διεύθυνση κυμαίνεται από 1,7 μέχρι 2,5 GPa. Επομένως τα δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας με την συμπεριφορά του ξύλου σε καταπόνηση του στην αξονική διεύθυνση (σε σχέση με τις ίνες του).

## 18. 2 Συζήτηση αποτελεσμάτων πειραμάτων αντοχής σε θλίψη – σύγκριση με άλλες εργασίες

Συμπεραίνεται ότι με την ανάμιξη απλού τσιμέντου και φωτοκαταλυτικού, προκύπτει τσιμεντοκονίαμα εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων. Παρουσιάζεται αυξημένη αντοχή και πολύ μικρό μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με ένα σύνηθες σκυρόδεμα. Βέβαια σε μία τυποποίηση της δοκιμής, όπως έχει προαναφερθεί θα πρέπει οι διαστάσεις των δοκιμίων και οι συνθήκες του πειράματος (η δοκιμή σε θλίψη πραγματοποιείται 28 ημέρες από την κατασκευή των δειγμάτων) να συγκεκριμενοποιηθούν ώστε τα αποτελέσματα να μπορούν να είναι συγκρίσιμα με άλλες έρευνες.

Για την χρησιμοποίηση του συγκεκριμένου τσιμεντοκονιάματος ως επίχρισμα το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, η υψηλή αντοχή σε θλίψη και άρα υψηλή αντοχή και στον εφελκυσμό προσδίδουν χαρακτηριστικά υψηλής ποιότητας. Επίχρισμα με αυτές τις ιδιότητες απορροφά τις ενδεχόμενες διαφορικές μετακινήσεις υλικών και είναι πιο ανθεκτικό στις εξωτερικές επιδράσεις, φθορές και αλλαγές λόγω συστολής – διαστολής του υλικού σε θερμοκρασιακές μεταβολές.

Η αύξηση της αντοχής που εμφανίζεται οφείλεται σε διάφορους παράγοντες. Ένας από αυτούς είναι το ότι τα δοκίμια δεν εξετάστηκαν στις 28 ημέρες από την κατασκευή τους αλλά μετά από κάποιους μήνες οπότε η αντοχή αυξήθηκε. Επιπλέον το σχήμα (κυβικό) και το μικρό μέγεθος των δοκιμίων βελτίωσε την αντοχή τους, όπως εξηγήθηκε στα κεφάλαια 5.4, 5.5, 17.1.

Όμως η αυξημένη αντοχή στα δείγματα που αποτελούνταν από μίγμα απλού – μη φωτοκαταλυτικού και φωτοκαταλυτικού τσιμέντου δεν εξηγείται με τα ως τώρα δεδομένα. Είναι πιθανό να οφείλεται σε χημικές διεργασίες ανάμεσα στα συστατικά στοιχεία των δύο ειδών τσιμέντου -φωτοκαταλυτικό (με  $TiO_2$ ) και μη φωτοκαταλυτικό τσιμέντο- κατά την ενυδάτωση του τσιμεντοκονιάματος.

Έρευνες [67], [74], [75] έχουν δείξει ότι με την προσθήκη μικρού ποσοστού  $TiO_2$  στο τσιμέντο μειώνονται οι μικρορωγμές που υπάρχουν μέσα στην μάζα του σκυροδέματος (βλ. Κεφ. 5.5) και αυξάνονται οι μηχανικές αντοχές του. Αρκετές μελέτες [69], [70], [71] δείχνουν ότι η προσθήκη του  $TiO_2$  στο τσιμέντο δρα ως καταλύτης για την ενυδάτωση του, αυξάνοντας την πρώιμη ενυδάτωση και επομένως την ταχύτητα των αντιδράσεων, κάτι που επιδρά και στην αύξηση της αντοχής του. Άλλες έρευνες [72], [73] δείχνουν ότι η προσθήκη  $TiO_2$  στο τσιμέντο βελτιώνει το πορώδες και την συνεκτικότητα της τελικής πάστας.

## 19. Τελικός απολογισμός πειραματικής εργασίας

Από τα αποτελέσματα του τεστ Ροδαμίνης και της δοκιμής σε θλίψη των δοκιμίων προκύπτει, ότι ακόμα και με την προσθήκη μικρής ποσότητας φωτοκαταλυτικού τσιμέντου (λευκού ή γκρι) της τάξης του 10%, σε απλό- μη φωτοκαταλυτικό τσιμέντο επιτυγχάνονται τα εξής:

- ικανοποιητική φωτοκατάλυση
- αυξημένη αντοχή σε θλίψη άρα και σε εφελκυσμό
- μικρό μέτρο ελαστικότητας (μικρή δυσκαμψία)

Επιπλέον το κόστος του τελικού τσιμεντοκονιάματος είναι αρκετά μειωμένο και φτάνει περίπου το κόστος του κοινού – μη φωτοκαταλυτικού τσιμέντου (εφόσον η αξία του φωτοκαταλυτικού τσιμέντου είναι περίπου δεκαπλάσια του κοινού – μη φωτοκαταλυτικού).

- Τσιμεντοκονίαμα με τις παραπάνω ιδιότητες μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη για την κατασκευή επιχρίσματος με προηγμένες ιδιότητες και μειωμένο κόστος, καθώς εκτός από την ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού θα έχει επίσης αυξημένες αντοχές στην φθορά και ανθεκτικότητα στον χρόνο.
- Αξιοσημείωτη είναι η αύξηση της αντοχής η οποία είναι μεγάλη, πάνω από 50%, για τα τσιμεντοκονιάματα που αποτελούνται από μίγμα απλού -μη φωτοκαταλυτικού- τσιμέντου και φωτοκαταλυτικού τσιμέντου (λευκού ή γκρι), σε σχέση με τα υπόλοιπα τσιμεντοκονιάματα που αποτελούνται από ένα μόνο είδος τσιμέντου. Η αύξηση αυτή είναι σημαντική για τις κατασκευές και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Με την εξέλιξη της παρούσας εργασίας προέκυψαν συμπεράσματα αλλά και ερωτήματα όσον αφορά τον συνδυασμό τσιμέντου και  $TiO_2$ . Τα διάφορα ερωτήματα που δημιουργήθηκαν, μπορούν να σταθούν αφορμή για περαιτέρω έρευνα που θα προσθέσει γνώση γύρω από τον συνδυασμό τσιμέντου και φωτοκαταλυτικής υλικών, ώστε να μπορέσει να γίνει πιο ευρεία η χρήση τους στον κατασκευαστικό τομέα και την Αρχιτεκτονική.

## Παράρτημα Ι

---

# Παράρτημα I

---

## Κατάλογος Πινάκων – Διαγραμμάτων – Σχημάτων

Σελίδες

### Θεωρητικό Μέρος

<i>Εικόνα 1</i> Αδρανή υλικά διαφορετικής κοκκομετρικής διαβάθμισης .....	20
<i>Εικόνα 2</i> Κατά προσέγγιση συμμετοχή των πρώτων υλών στο σκυρόδεμα .....	25
<i>Σχήμα 3.1</i> Κόκκος τσιμέντου στον οποίο εμφανίζονται οι διάφορες φάσεις του κλίνκερ που ενυδατώνονται .....	27
<i>Σχήμα 3.2</i> Ενώσεις τύπου γέλης – gel (C-A-S-H) από την υδρόλυση του C <sub>3</sub> A και της γύψου .....	28
<i>Σχήμα 3.3</i> Ρυθμός έκλυσης θερμότητας και ανάπτυξη αντοχών κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland .....	30
<i>Σχήμα 3.4</i> Φαίνεται ο σχηματισμός ενώσεων ένυδρου πυριτικού ασβεστίου, εντριγκίτη (C-S-H) και κρυστάλλωσης υδροξειδίου του ασβεστίου .....	32
<i>Σχήμα 5</i> Σχηματική απεικόνιση αντοχής σε εφελκυσμό .....	37
<i>Σχήμα 6.1</i> Ενεργειακό διάγραμμα για μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς (ενδογενείς, p-τύπου και n-τύπου) .....	42
<i>Σχήμα 6.2</i> Μηχανισμός φωτοκατάλυσης .....	45
<i>Σχήμα 7.1</i> Ορισμός της γωνίας επαφής σταγόνας ύδατος με την υποκείμενη επιφάνεια .....	53
<i>Σχήμα 7.2</i> Μορφή της γωνίας επαφής σταγόνας ύδατος, ανάλογα με την υποκείμενη επιφάνεια .....	53
<i>Σχήμα 7.3</i> Μορφή σταγόνας νερού, (α) σε επιφάνεια ρητίνης και (β) υδροφοβικής ρητίνης .....	54
<i>Σχήμα 7.4</i> Πάνω: Μηχανισμός Φωτοεπαγόμενης Υπερυδροφιλικότητας υμενίων διοξειδίου του τιτανίου. Κάτω: Μεταβολή της γωνίας επαφής της σταγόνας νερού ως προς την επιφάνεια χάρη στην ανάπτυξη υπερυδρόφιλων ιδιοτήτων μετά από ακτινοβολία υλικού το οποίο είναι επιφανειακά τροποποιημένο με TiO <sub>2</sub> .....	55
<i>Σχήμα 7.5</i> Η κάτοψη υμενίου TiO <sub>2</sub> και η αλλαγή στην γωνία επαφής (α) πριν και (β) μετά την ακτινοβολία στο UV .....	56
<i>Σχήμα 8.1</i> Σημαντικοί τομείς δραστηριότητας της τεχνολογίας της φωτοκατάλυσης διοξειδίου του τιτανίου .....	57

<i>Εικόνα 8.2</i> Φωτογραφία της καθολικής εκκλησίας Dives in Misericordia της Ρώμης. Δείγμα εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας σε δομικά υλικά .....	60
<i>Σχήμα 8.3</i> Η διαφορά της συμπεριφοράς λεκέδων σε υπερυδρόφιλο υαλοπίνακα κατά την ενυδάτωση της επιφάνειας .....	61
<i>Εικόνα 8.4</i> Εφαρμογή υπερυδρόφιλων επικαλύψεων σε στέγη σιδηροδρομικού σταθμού στην Ιαπωνία (Taiyo Kogyo Corporation) .....	61
<i>Σχήμα 9.1</i> Μετατροπές των βασικών χρωμάτων κόκκινο, πράσινο και μπλε .....	65
<i>Σχήμα 9.2</i> Γραφική απεικόνιση του χρωματικού μοντέλου RGB .....	65
<i>Σχήμα 9.3</i> Γραφική απεικόνιση του χρωματικού μοντέλου CIELab σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων ( $L^*=100$ (λευκό)- $L^*=0$ (μαύρο), $a^*$ πράσινο/κόκκινο, $b^*$ μπλε/Κίτρινο) .....	66
<i>Σχήμα 9.4</i> Απεικόνιση του χρωματικού μοντέλου CIELab σε τρισδιάστατο κυλινδρικό σύστημα συντεταγμένων .....	67
<i>Σχήμα 10.1</i> Είδη μεταπτώσεων και ενέργεια φωτονίου .....	69
<i>Σχήμα 10.2</i> Σχηματική εικόνα για τη λειτουργία ενός φασματοφωτόμετρου IR .....	72
<i>Σχήμα 10.3</i> Σχηματική παράσταση φράγματος περίθλασης με κλιμακωτές γραμμικές αυλακώσεις .....	73
<i>Εικόνα 10.4</i> Διάταξη micro-Raman .....	76
<i>Σχήμα 10.5</i> Ηλεκτρονικές μεταβάσεις στην UV-VIS φασματοσκοπία .....	78

## **Πειραματικό Μέρος**

<i>Σχήμα 1</i> Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας της φωτοκατάλυσης μέσα στον ιστό της πόλης .....	84
<i>Εικόνα 1</i> (εικόνα SEM) Το βελάκι στην εικόνα δείχνει νανοσωματίδια του $TiO_2$ όπως έχουν προσκολληθεί στην μάζα των σωματιδίων του κλίνκερ στο τσιμέντο .....	84
<i>Σχήμα 2</i> Χημικός τύπος και συνήθεις ονομασίες της χρωστικής Ροδαμίνης Β .....	85
<i>Εικόνα 4.1</i> Εργαστηριακός αναμικτήρας .....	87
<i>Εικόνα 4.2</i> Τα δείγματα R, W, B μέσα στις μήτρες .....	88
<i>Εικόνα 4.3</i> Τα δείγματα R, W, B βυθισμένα σε νερό .....	88
<i>Εικόνα 4.4</i> Δείγματα WRa, WRb, BRa, BRb πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την αφαίρεση της λευκής στρώσης υδροξειδίου του ασβεστίου .....	89
<i>Εικόνα 5.1</i> (Αριστερά) Σχήμα στις πραγματικές διαστάσεις που δείχνει την επιφάνεια του δοκιμίου και τα καθορισμένα τετράγωνα όπου γίνεται η απόθεση της χρωστικής.(Δεξιά)	

Φωτογραφία από δοκίμιο στο οποίο έχει εναποτεθεί η χρωστική σε πραγματικές διαστάσεις .....	90
<b>Εικόνα 5.2</b> Χρωματόμετρο εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας τροφίμων .....	90
<b>Εικόνα 5.3</b> Τα δείγματα WRc και BRc μέσα στον αντιδραστήρα με τις λάμπες UV σε λειτουργία .....	92
<b>Πίνακας 6.1</b> Τα δείγματα που δημιουργήθηκαν με τα ποσοστά επί τοις % των τσιμέντων που περιέχουν. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό (White), B= γκρι φωτοκαταλυτικό (Black), a=50% φωτοκαταλυτικό, b=25% φωτοκαταλυτικό, c=10% φωτοκαταλυτικό .....	92
<b>Πίνακας 6.2</b> Αναλυτικά όλα τα δείγματα που δημιουργήθηκαν με τα ποσοστά επί τοις % των τσιμέντων που περιέχουν. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό (White), B= γκρι φωτοκαταλυτικό (Black) .....	93
<b>Πίνακας 7.1.1</b> Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα R1 μετά από 26 ώρες χωρίς UV ακτινοβολία .....	94
<b>Πίνακας 7.1.2</b> Μετρήσεις του χρωματόμετρου στο δείγμα BRc1 σε τμήματα της επιφάνειας όπου δεν υπάρχει χρωστική .....	95
<b>Διάγραμμα 7.1</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στα R, W, B για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία .....	95
<b>Πίνακας 7.1.3</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στα R, W, B για 26 ώρες χωρίς UV και για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία .....	95
<b>Εικόνα 7.1</b> Τα δείγματα R και W (αριστερά και δεξιά αντίστοιχα) όπου φαίνεται η διαφορά στην συνεκτικότητα την στιγμή που εμβαπτίστηκαν στο νερό .....	96
<b>Διάγραμμα 7.2</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στα WRa, BRa, WRb, BRb για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία .....	97
<b>Πίνακας 7.2</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στα WRa, WRb, BRa, BRb για 26 ώρες χωρίς UV και για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία .....	98
<b>Διάγραμμα 7.3</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά των WRc και BRc για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία .....	99
<b>Πίνακας 7.3</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στα WRc, BRc για 4 και 26 ώρες χωρίς UV και για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία .....	99
<b>Εικόνα 7.2</b> Τα δείγματα WRc και BRc, αριστερά με καθορισμένα τα τετράγωνα για την εφαρμογή της χρωστικής και δεξιά μία ημέρα αφού έχει εφαρμοστεί σε αυτά Ροδαμίνη Β (φαίνεται το “άπλωμα” της χρωστικής εκτός των ορίων των τετραγώνων) .....	100
<b>Διάγραμμα 8</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία .....	101
<b>Πίνακας 8</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες χωρίς UV και στις 4 και 26 ώρες με UV ακτινοβολία .....	101

<b>Διάγραμμα 9.1</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των δειγμάτων R, W, B για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση .....	103
<b>Πίνακας 9.1</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των R, W, B για 4 και 26 ώρες χωρίς UV και 4, 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση .....	103
<b>Διάγραμμα 9.2</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των δειγμάτων WRa, WRb, BRa, BRb για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση .....	104
<b>Πίνακας 9.2</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των WRa, WRb, BRa, BRb για 4 και 26 ώρες χωρίς UV και για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση .....	105
<b>Διάγραμμα 9.3</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των WRc, BRc για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση .....	106
<b>Πίνακας 9.3</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση των WRc, BRc για 4 και 26 ώρες χωρίς UV και για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση .....	106
<b>Διάγραμμα 10</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση .....	107
<b>Πίνακας 10</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες χωρίς UV και στις 4 και 26 ώρες με UV ακτινοβολήση .....	107
<b>Διάγραμμα 11.1</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση .....	109
<b>Διάγραμμα 11.2</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολήση .....	109
<b>Πίνακας 11.1</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες χωρίς UV και στις 4 και 26 ώρες με UV ακτινοβολήση. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό, B= γκρι φωτοκαταλυτικό, WR= λευκό φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο, BR= γκρι φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο .....	110
<b>Πίνακας 11.2</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες χωρίς UV και στις 4 και 26 ώρες με UV ακτινοβολήση. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό, B= γκρι φωτοκαταλυτικό, WR= λευκό φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο, BR= γκρι φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο .....	110
<b>Πίνακας 12</b> Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά όλων των δειγμάτων στις 4 και 26 ώρες χωρίς UV και στις 4 και 26 ώρες με UV ακτινοβολήση, μετά την αφαίρεση του ποσοστού διάσπασης του ρύπου στα δείγματα που έμειναν στο σκοτάδι και δεν ακτινοβολήθηκαν .....	112
<b>Σχήμα 12</b> Ποσοστιαίο υπόλειμμα NO και NO <sub>2</sub> από τρία υλικά (TiO <sub>2</sub> , Τσιμέντου- TiO <sub>2</sub> και Τσιμέντου) κατά την (a) παραμονή τους στο σκοτάδι και (b) μετά από επτάωρη φωτοβολήση από λάμπα Xenon 300W .....	115
<b>Εικόνα 12.1</b> Το δείγμα W την στιγμή που μόλις έχει εφαρμοστεί η χρωστική πάνω στην επιφάνεια του. (Αριστερά) η εφαρμογή της Ροδαμίνης B στην πάνω πλευρά όπου φαίνεται το	



άπλωμα της χρωστικής στην επιφάνεια, και (Δεξιά) η εφαρμογή στην βάση του κύβου όπου φαίνεται η παραμονή του υδατοδιαλύματος μέσα στα τετράγωνα ..... 117

**Εικόνα 12.2** Αριστερά (άνω) τα δείγματα WRc και BRc όπως έχει εφαρμοστεί η Ροδαμίνη Β στην πάνω πλευρά τους πριν μπουν στον αντιδραστήρα, όπου φαίνεται ότι η χρωστική έχει απλώσει στην επιφάνεια. Αριστερά (κάτω) τα δείγματα WRc και BRc όπως έχει εφαρμοστεί η Ροδαμίνη Β στην βάση των κύβων πριν μπουν στον αντιδραστήρα, όπου φαίνεται η εναπόθεση της χρωστικής αυστηρά μέσα στα όρια των τετραγώνων ..... 117

**Εικόνα 12.3** Αριστερά τα δείγματα R, W, B ενώ έχει εφαρμοστεί στην πάνω πλευρά τους Ροδαμίνη Β πριν μπουν στον αντιδραστήρα. Δεξιά τα δείγματα WRa, WRb, BRa, BRb ενώ έχει εφαρμοστεί στην πάνω πλευρά τους Ροδαμίνη Β πριν μπουν στον αντιδραστήρα. Φαίνεται και στις δύο εικόνες ότι η Ροδαμίνη Β έχει απλώσει πάνω στην επιφάνεια εκτός των τετραγώνων ..... 118

**Εικόνα 12.4** Τα δείγματα R, W, B και WRa, WRb, BRa, BRb ενώ έχει εφαρμοστεί στην βάση τους Ροδαμίνη Β. Φαίνεται πώς έχει παραμείνει η χρωστική μέσα στα όρια των προκαθορισμένων τετραγώνων ..... 118

**Διάγραμμα 13.1** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά του λευκού τσιμέντου για όλες τις αναλογίες στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία ..... 119

**Διάγραμμα 13.2** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά του γκρι τσιμέντου για όλες τις αναλογίες στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία ..... 119

**Διάγραμμα 13.3** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση του λευκού τσιμέντου για όλες τις αναλογίες στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία. .... 120

**Διάγραμμα 13.4** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην βάση του γκρι τσιμέντου για όλες τις αναλογίες στις 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία ..... 120

**Διάγραμμα 13.5** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά και την βάση του 100% λευκού και 100% γκρι τσιμέντου για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία ..... 121

**Διάγραμμα 13.6** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά και την βάση του 50% λευκού και 50% γκρι τσιμέντου για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία ..... 121

**Διάγραμμα 13.7** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά και την βάση του 25% λευκού και 25% γκρι τσιμέντου για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία ..... 122

**Διάγραμμα 13.8** Φωτοκατάλυση επί τοις % στην πάνω πλευρά και την βάση του 10% λευκού και 10% γκρι τσιμέντου για 4 και 26 ώρες υπό UV ακτινοβολία ..... 122

**Πίνακας 14.1** Ο μέσος όρος των τιμών του χρωματικού παράγοντα L\* για όλα τα δοκίμια ..... 123

**Πίνακας 14.2** (ίδιος με τον πίνακα 6.1) Τα δείγματα που δημιουργήθηκαν με τα ποσοστά επί τοις % των τσιμέντων που περιέχουν. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό (White), B= γκρι φωτοκαταλυτικό (Black), a=50% φωτοκαταλυτικό, b=25% φωτοκαταλυτικό, c=10% φωτοκαταλυτικό ..... 123

**Διάγραμμα 16.1** Φάσματα Raman λευκού και γκρι φωτοκαταλυτικού τσιμέντου ..... 126

<b>Διάγραμμα 16.2</b> Φάσματα Raman τσιμέντου αναφοράς (μη φωτοκαταλυτικό) .....	127
<b>Διάγραμμα 16.3</b> Χαρτογράφηση επιφάνειας δείγματος 100% γκρι φωτοκαταλυτικού τσιμέντου. Το αριστερό φάσμα Raman αντιστοιχεί σε περιοχή με έντονη παρουσία φωτοκαταλυτικού τσιμέντου – άρα και $TiO_2$ (έντονο πράσινο χρώμα) ενώ αντίθετα το δεξιό φάσμα αντιστοιχεί σε περιοχή με ασθενή παρουσία φωτοκαταλυτικού τσιμέντου (ασθενές πράσινο χρώμα) .....	128
<b>Διάγραμμα 16.4</b> Χαρτογράφηση επιφάνειας δείγματος 100% λευκού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου. Το αριστερό φάσμα Raman αντιστοιχεί σε περιοχή με έντονη παρουσία λευκού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου – άρα και $TiO_2$ (έντονο κόκκινο χρώμα) ενώ αντίθετα το δεξιό φάσμα αντιστοιχεί σε περιοχή με ασθενή παρουσία λευκού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου (ασθενές κόκκινο χρώμα) .....	129
<b>Σχήμα 16</b> Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση μεθόδου ATR .....	131
<b>Εικόνα 16.1</b> Διάταξη οπτικού φασματοφωτόμετρου με ολοκληρωτική σφαίρα (Hitachi U-3010) .....	132
<b>Διάγραμμα 16.5</b> Απορρόφηση Λευκού φωτοκαταλυτικού τσιμέντου συναρτήσει της περιεκτικότητας .....	133
<b>Διάγραμμα 16.6</b> Απορρόφηση Γκρι φωτοκαταλυτικού τσιμέντου συναρτήσει της περιεκτικότητας .....	134
<b>Διάγραμμα 16.7</b> Σύγκριση φασμάτων απορρόφησης δειγμάτων περιεκτικότητας 100% σε λευκό και γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο και υπολογισμός ενεργειακού χάσματος (band gap) .....	134
<b>Διάγραμμα 16.8</b> Σύγκριση φασμάτων απορρόφησης δειγμάτων περιεκτικότητας 50% σε λευκό και γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο .....	135
<b>Διάγραμμα 16.9</b> Σύγκριση φασμάτων απορρόφησης δειγμάτων περιεκτικότητας 25% σε λευκό και γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο .....	136
<b>Διάγραμμα 16.9</b> Σύγκριση φασμάτων απορρόφησης δειγμάτων περιεκτικότητας 10% σε λευκό και γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο .....	136
<b>Εικόνα 17.1</b> Μηχανή δοκιμής σε θλίψη .....	138
<b>Εικόνα 17.2</b> Το δοκίμιο $BRb_2$ τοποθετημένο στην βάση της μηχανής .....	139
<b>Εικόνα 17.3</b> Το δοκίμιο $BRb_2$ καθώς συνθλίβεται από την μηχανή και φαίνεται η μορφή θραύσης .....	139
<b>Εικόνα 17.4</b> Το δοκίμιο $W_2$ τοποθετημένο στην βάση της μηχανής .....	139
<b>Εικόνα 17.5</b> Το δοκίμιο $W_2$ καθώς συνθλίβεται από την μηχανή και φαίνεται η μορφή θραύσης .....	139
<b>Εικόνα 17.6</b> Δοκίμιο μετά την θραύση του .....	139
<b>Εικόνα 17.7</b> Δοκίμιο μετά την θραύση του .....	139

**Πίνακας 17.1 -6.2** Αναλυτικά όλα τα δείγματα που δημιουργήθηκαν με τα ποσοστά επί τοις % τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκαν. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό (White), B= γκρι φωτοκαταλυτικό (Black) ..... 140

**Διάγραμμα 17.1** Αντοχή σε θλίψη και των 9 μιγμάτων που κατασκευάστηκαν για τα πειράματα. Οι στήλες που δείχνουν τα αποτελέσματα για τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε θλιπτική φόρτιση στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη) εμφανίζονται με σκίαση. R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό, B= γκρι φωτοκαταλυτικό, WR= λευκό φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο, BR= γκρι φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο ..... 141

**Διάγραμμα 17.2** Τα μέτρα ελαστικότητας όπως προέκυψαν από τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης και για τα 9 μίγματα που κατασκευάστηκαν. Οι στήλες που δείχνουν τα αποτελέσματα για τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε θλιπτική φόρτιση στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη) εμφανίζονται με σκίαση ..... 142

**Πίνακας 17.2** Οι μέγιστες αντοχές σε θλίψη και τα μέτρα ελαστικότητας και για τα 9 μίγματα που κατασκευάστηκαν. Οι τιμές που εμφανίζονται με κόκκινο χρώμα είναι αυτές που προέκυψαν από τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε θλιπτική φόρτιση στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη). R= απλό τσιμέντο (Reference), W= λευκό φωτοκαταλυτικό, B= γκρι φωτοκαταλυτικό, WR= λευκό φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο, BR= γκρι φωτοκαταλυτικό + απλό τσιμέντο ..... 142

**Πίνακας 17.3** Οι μέγιστες αντοχές σε θλίψη και τα μέτρα ελαστικότητας και για όλα τα δοκίμια. Οι τιμές που εμφανίζονται με κόκκινο χρώμα είναι αυτές που προέκυψαν από τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε θλιπτική φόρτιση στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη) ..... 143

### **Βασικός τύπος:**

Ιταλικού κανονισμού UNI 11259 για φωτοκαταλυτικά υλικά ..... σελ. 87

## Βιβλιογραφία

---

### Ελληνόγλωσση βιβλιογραφία

- [1] Αθανάσιος Ι. Κόντος, «*Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπερυδρόφιλων υλικών με βάση το διοξείδιο του Τιτανίου*», Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα 2009.
- [2] Αντιγόνη Β. Κατσανάκη, «*Φωτοκαταλυτική δράση νανοδομημένων οξειδίων του τιτανίου σε πρότυπους αντιδραστήρες αέριων ρύπων*», Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα 2012.
- [3] Αθανασιάδη Ιωάννα, «*Προδιαγραφές και τεχνολογίες επιχρισμάτων*», Διπλωματική εργασία, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα 2011.
- [4] Αθανασέκου Π. Χρυσούλα, «*Χημική τροποποίηση κεραμικών μεμβρανών για περιβαλλοντικές εφαρμογές*», Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα 2012.
- [5] Α. Βαλαβανίδης, «*Βασικές αρχές μοριακής φασματοσκοπίας και εφαρμογές στην Οργανική Χημεία*», Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα- μη Κερδοσκοπική Εκδοτική Εταιρεία, 2008.
- [6] Αιμ. Κορωνάιος, Γ. Πουλάκος, «*Τεχνικά Υλικά*», Αθήνα 2005.
- [7] Β.Κ. Ορφανάκος, «*Χρωματομετρία – Βασικές Αρχές*», Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα 2004
- [8] Γ. Μπατής, «*Φθορά και Προστασία Υλικών*», Σημειώσεις, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα 2006.
- [9] Κ. Τσακαλάκης, «*Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος*», Σχολή Μηχανικών-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π, 2010.
- [10] Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής, «*Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου*», Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα 2004.
- [11] Σ. Τσίμας, «*Τεχνολογία Δομικών Υλικών*», Σημειώσεις, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα 2006.
- [12] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, «*Αρχές της Ενόργανης ανάλυσης*», Εκδόσεις Κωσταράκης -Πέμπτη έκδοση, 2002.
- [13] William D. Callister, Jr. «*Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*», 5<sup>η</sup> Έκδοση- Εκδόσεις Τζιόλα, 2008.
- [14] Μ.Δ. Κωτσοβός, «*Οπλισμένο σκυρόδεμα, Εισαγωγή στο σχεδιασμό με βάση το θεωρητικό υπόβαθρο των κανονισμών*», Σχολή Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα 2001.
- [15] Ι.Ν. Πρασιανάκης, Σ.Κ. Κουρκουλής, «*Πειραματική Αντοχή των υλικών*», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 1999.

[16] I.N. Πρασιανάκης, Σ.Κ. Κουρκουλής, «*Εργαστήρια Πειραματικής Αντοχής των υλικών*», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 1999.

[17] Ν. Ανδριανόπουλος, Ε. Κυριαζή, Κ. Λιακόπουλος, «*Πειραματική αντοχή των υλικών*», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 1991.

#### Ξενογλώσση βιβλιογραφία

[18] A.I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Vlachos, P. Falaras, “*Superhydrophilicity and photocatalytic property of nanocrystalline titania sol-gel films*”, Thin Solid Films 515, 7370-7375, 2007.

[19] A. Folli, C. Pade, T. B. Hansen, T. De Marco, D. E. Macphee, “*TiO<sub>2</sub> photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry*”, Cement and Concrete Research 42, 539-548, 2012.

[20] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, “*TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, Fundamentals and Applications*”, BKC, Inc., Tokyo, 1999.

[21] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk., “*Titanium dioxide photocatalysis*”, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1, 1-21, 2000.

[22] A. Folli, I. Pochard, A. Nonat, U.H. Jakobsen, A.M. Shepherd, D.E. Macphee, “*Engineering Photocatalytic Cements: Understanding TiO<sub>2</sub> surface chemistry to control and modulate photocatalytic performances*”, Journal of the American Ceramic Society 93 [10], 3360-3369, 2010.

[23] A. Folli, C. Pade, T.B. Hansen, T. De Marco, D.E. Macphee, “*TiO<sub>2</sub> Photocatalysis in Cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry*”, Cement and Concrete Research 42, 539-548, 2012.

[24] A. Folli, U.H. Jakobsen, G.L. Guerrini, D.E. Macphee, “*Rhodamine B discolouration on TiO<sub>2</sub> in the Cement environment: A look at Fundamental aspects of the Self-cleaning effect in Concretes*”, Journal of Advanced Oxidation Technologies Volume 12, No. 1, 2009.

[25] A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi, “*Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas-phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor*”, Applied Catalysis B: Environmental 61, 90-97, 2005.

[26] B. Sanchez, A.I. Cardona, M. Romero, P. Avila, A. Bahamonde, “*Influence of temperature on gas-phase photo-assisted mineralization of TCE using tubular and monolith catalysts*”, Catalysis Today 54, 369-377, 1999.

[27] C.H. Ao, S.C. Lee, C.L. Mak, L.Y. Chan, “*Photodegradation of Volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO<sub>2</sub>; Promotion versus inhibition effects of NO*”, Applied Catalysis B: Environment 42, 119-129, 2003.

- [28] C.H. Ao, S.C. Lee, S.C. Zous, C.L. Mak, “*Inhibition Effect of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> and VOCs during the photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion (ppb) level by TiO<sub>2</sub>*”, Applied Catalysis B: Environment 49, 187-193, 2004.
- [29] D.F. Ollis, “*Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water*”, Comptes Rendus De l’Academie des Sciences Serie Ii Fascicule 3, 405-411, 2000.
- [30] E. Quagliarini, F. Bondioli, G.B. Goffredo, C. Cordoni, P. Munafo, “*Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO<sub>2</sub> nanoparticles for limestone*”, Construction and Building Materials 37, 51-57, 2012.
- [31] E. Quagliarini, F. Bondioli, G.B. Goffredo, A. Licciulli, P. Munafo, “*Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> coatings on stone surfaces*”, Journal of Cultural Heritage 14, 1-7, 2013.
- [32] E. Piera, J.A. Ayllon, X. Domenech, J. Peral, a. “*TiO<sub>2</sub> deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol*”, Catalysis Today 76, 259-270, 2002.
- [33] J. Chen, S. Kou, C. Poon, “*Photocatalytic Cement-based material: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance*”, Building and Environment 46, 1827-1833, 2011.
- [34] J.C. Yu, “*Testing the efficacy of photocatalytic building materials on the treatment of ambient air pollution*”, Abstracts of Papers of the American Chemical Society 222, U32-U32, 2001.
- [35] J. Peral, X. Domenech, D.F. Ollis, “*Heterogeneous Photocatalysis for purification, Decontamination and deodorization of air*”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 70, 117-140, 1997.
- [36] J. Zhao, X. Yang, “*Photocatalytic Oxidation for indoor air purification: A literature review*”, Built Environment 38, 645-654, 2003.
- [37] J. Yanxin Yi, L. Wenzhao, J. Rongchao, T. Shaozhen, H. Wenbin, “*Adsorption and interaction of H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>*”, Catalysis Today 50, 39-47, 1999.
- [38] J.H. Wang, M.B. Ray, “*Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in gas-phase*”, Separation and Purification Technology 19, 11-20, 2000.
- [39] L. Cao, A. Huang, F.-J. Spiess, S.L. Suib, “*Gas- phase Oxidation of 1- Butene Using Nanoscale TiO<sub>2</sub> Photocatalysts*”, Journal of Catalysis 188, 48-57, 1999.
- [40] L.A. Phillips, G.B. Raupp, “*Infrared spectroscopic investigation of gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene*”, Journal of Molecular Catalysis 77, 297-311, 1992.
- [41] L. Cassar, “*Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air*”, MRS Bulletin/may 2004, 2004.
- [42] L. Cassar, C. Pepe, G. Tognon, G.L. Guerrini, R. Amadelli, in Proc. 11th Int. Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Vol. IV (Durban, South Africa, 2003) p. 2012. (2003).

- [43] M.R. Nimlos, E.J. Wolfrum, M.L. Brewer., J.A. Fennell, G. Bintner, “*Gas phase Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol: Pathways and Kinetic Modelling*”, *Environmental Science and Technology* 30, 3102-3110, 1996.
- [44] M.L. Sauer, D.F. Ollis, “*Aceton oxidation in a photocatalytic monolith reactor*”, *Journal of Catalysis* 149, 81-91, 1994.
- [45] M.A. Fox, M.T. Dulay, “*Heterogeneous photocatalysis*”, *Chemical Reviews* 93, 341-357, 1993.
- [46] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, T. Bahnemann, “*Environmental applications of semiconductor photocatalysis*”, *Chemical Reviews* 95, 69-96, 1995.
- [47] M. Cheng, S.K. Brown, “*VOCs Identified in Australian Indoor Air and Product Emissions Environment*”, *Proceedings of National Clean Air Conference*, 23-7, Newcastle, Nov, 2003.
- [48] M. Abdullah, G.K.C. Low, R.W. Mathews, “*Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon over Illuminated Titanium Dioxide*”, *Journal of Physical Chemistry* 94, 6820, 1990.
- [49] M.L. Sauer, D.F. Ollis, “*Catalyst deactivation in gas-solid photocatalysis*”, *Journal of Catalysis* 163, 215-217, 1996.
- [50] M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, “*a. Photoinduced Surface Reactions on TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> Films: □ Photocatalytic Oxidation and Photoinduced Hydrophilicity*”, *Chemistry of Materials* 12, 3-5, 2000.
- [51] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, “*b. A highly hydrophilic thin film under 1W/cm<sup>2</sup> UV illumination*”, *Advanced Materials* 12, 1923–1927, 2000.
- [52] M. Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, F. Dehn, R. Niessner, “*Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—influence of semiconductor type and cement ageing*”, *Applied Catalysis B: Environmental* 43, 205–16, 2003.
- [53] O. Chen Zahraa, M. Bouchy, “*Inhibition of the absorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> by inorganic ions*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, 37-44, 1997.
- [54] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, b. “*Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> surfaces*”, *Adv. Mater.* 10 135–138”. 1998.
- [55] S.B. Kim, S.C. Hong, “*Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst*”, *Applied Catalysis B: Environmental* 35, 305-315, 2002.
- [56] S. Hager, R. Bauer, “*Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV radiated titanium dioxide*”, *Chemosphere* 38(7), 1549-1559, 1999.
- [57] T.N. Obee, S.O. Hay, “*Effects of moisture and temperature on the photooxidation of ethylene on titania*”, *Environmental Science and Technology* 31, 2034-2038, 1997.

- [58] T.N. Obee, R.T. Brown, “*TiO<sub>2</sub> photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminants levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene and 1-3 butadiene*”, *Environment Science and Technonogy* 29, 1223-1231, 1995.
- [59] T. Noguchi, A. Fujishima, P. Sawunytamw, K. Hashimoto, “*Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO<sub>2</sub> film*”, *Environment Science and Technonogy* 32, 3831-3833, 1998.
- [60] T. Sano, N. Negishi, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, “*Degradation of toluene and acetaldehyde with Pt-loaded TiO<sub>2</sub> catalyst and parabolic trough concentrator*”, *Solar Energy* 77, 543-552, 2004.
- [61] V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Loddo, I. Marchese et al, “*Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on TiO<sub>2</sub> catalysts: mechanistic aspects and FTIR investigation*”, *Applied Catalysis B: Environment* 20, 15-27, 1999.
- [62] W.A. Jacoby, D.M. Blake, R.D. Noble, C.A. Koval, “*Kinetics of the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis*”, *Journal of Catalysis* 157, 87-96, 1995.
- [63] X.Z. YamazakiFu, M.A. Anderson, K. Hori, “*Chlorinated by-products from the photoassisted catalytic oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in the gas phase using porous TiO<sub>2</sub> pellets*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 97, 175-179 1996.
- [64] Y. Ohko, K. Hashimoto, A. Fujishima, “*Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low- Intensity UV Illumination on Titanium Dioxide Thin Films*”, *Journal of Physical Chemistry A* 101, 8057-8062, 1997.
- [65] Y.S. Shen and Y. Ku, “*Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV/ TiO<sub>2</sub> process in the presense of ozone*”, *Chemosphere* 46, 101-107, 2002.
- [66] Z. Pengyi, L. Fuyan, Y. Gang, C. Qing, Z. Wanpeng, “*A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>/UV*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology* 156, 189-194, 2003.
- [67] F. Decheng, X. Ning, G. Chunwei, L. Zhen, X. Huigang, L. Hui, S. Xianming, “*Portland Cement Paste Modified by TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: A Microstructure Perspective*”, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52 (33), 11575-11582, 2013.
- [68] Gian Luca Guerrini - Italcementi Group, “*Photocatalytic cement-based metarials: applications and new perspectives*”, *Photopaq Symposium Porticcio*, p. 25, 2012.
- [69] C. Jun, K. Shi-cong, P. Chi-sun, “*Hydration and properties of nano-TiO<sub>2</sub> blended cement composites*”, *Cement and Concrete Composites* 34, 642-649, 2012.
- [70] A.R. Jayapalan, B.Y. Lee, K.E.Kurtis, “*Effect of Nano-sized Titanium Dioxide on Early Age Hydration of Portland Cement*”.
- [71] J. Zelic, et al, “*The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early age of cement hydration*”, *Cement Concrete Res.* 30(10), 1655–1662 , 2000.



- [72] A. Nazari, S. Riahi, "The effects of  $TiO_2$  nanoparticles on physical, thermal and mechanical properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder", *Material Science and Engineering A* 528, 2085-2092, 2011.
- [73] M. Jalal, A.A. Ramezani pour, M. Khazaei Pool, "Effects of titanium dioxide nanopowder on rheological properties of self compacting concrete", *Journal of American Science* 8(4), 285-288, 2012.
- [74] A. Nazari, Sha. Riahi, Shi. Riahi, S.F. Shamekhi, A. Khademno, "Assessment of the effects of the cement paste composite in presence  $TiO_2$  nanoparticles", *Journal of American Science* 6(4), 2010.
- [75] K. Benfarnia, A. Keivan, "The effects of  $TiO_2$  and  $ZnO$  nanoparticles on physical and mechanical properties of normal concrete", *Asian Journal of Civil Engineering* Vol. 14, No. 4, 517-531, 2013.
- [76] M. Lackhoff, X.Prieto, N. Nestle, F. Dehn, R.Neissner, "Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement – influence of semiconductor type and cement ageing", *Applied Catalysis B: Environmental* 43, 205 – 216, 2003.
- [77] A.H. Aïssa, E. Puzenat, A.Plassais, J-M. Hermann, C. Haehnel, C. Guillard, "Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing  $TiO_2$ . Case study of formaldehyde removal", *Applied Catalysis B: Environmental* 107, 1 – 8, 2011.
- [78] I.Sopyan, N.Hafizah. P.Jamal, "Immobilization of  $TiO_2$  with cement: Photocatalytic degradation of phenol and its kinetic studies", *Indian Journal of Chemical Technology* 18, 263 – 270, 2011.
- [79] A.Yousefi, A.Allahverdi, P.Hejazi, "Effective dispersion of nano- $TiO_2$  powder for enhancement of photocatalytic properties in cement mixes", *Construction and Building Materials* 41, 224-230, 2013.

Άλλες πηγές:

- [80] Εγχειρίδιο λειτουργίας του χρωματόμετρου της Konica Minolta, “*Precise Color Communication*”.
- [81] Technical Report, “*TX Active, The Photocatalytic Active Principle*”, Italcementi Group, Jun. 2009.
- [82] [http://www.colourphil.co.uk/lab\\_lch\\_colour\\_space.shtml](http://www.colourphil.co.uk/lab_lch_colour_space.shtml)
- [83] <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%97%CE%BC%CE%B9%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CF%8C%CF%82>
- [84] Νικ. Μαρσέλλος, Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π., «Διάστρωση-Συμπύκνωση-Συντήρηση Σκυροδέματος» (σελίδα διαδικτύου)

Κανονισμοί

- [85] EN 197-1. Cement – Part 1: “*Composition, specifications and conformity criteria for common cements*”, 2000.
- [86] EN 196-7. “*Methods of testing cement. Methods of taking and preparing samples of cement*”, 1992.
- [87] EN 196-1: “*Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength*”, 2005.
- [88] Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. Προσωρινές εθνικές τεχνικές προδιαγραφές, ΠΕΤΕΠ 14-02-07-00, «*Οπλισμένα / ενισχυμένα επιχρίσματα*», Μάιος 2006.
- [89] Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. Προσωρινές εθνικές τεχνικές προδιαγραφές, ΠΕΤΕΠ 03-03-01-00, «*Επιχρίσματα με κονιάματα που παρασκευάζονται επί τόπου*», Μάιος 2006.
- [90] Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. Προσωρινές εθνικές τεχνικές προδιαγραφές, ΠΕΤΕΠ 01-01-05-00, «*Δονητική συμπύκνωση σκυροδέματος*», Μάιος 2006.
- [91] Υπουργείο Οικονομίας και Οικονομικών, «*Γενική τεχνική συγγραφή υποχρεώσεων – Κονιάματα, Επιχρίσματα*», 02/12/2002.
- [92] UNI 11259: “*Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders - Rodamina test method*”, 2008.

## Παράρτημα II

---

## I. Τιμές από τις μετρήσεις με το χρωματόμετρο

### I. I Μετρήσεις στην Πάνω πλευρά των δειγμάτων

Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour)									
Sample Titan - (Reference) 100%									
R1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	56,48	18,68	-4,28	57,51	16,65	-3,34	56,55	18,76	-4,15
2	54,28	13,84	-2,87	55,22	15,35	-3,35	54,89	15,08	-3,19
3	58,29	15,62	-4,06	60,18	12,38	-2,95	59,26	14,78	-3,81
4	61,01	11,96	-2,65	58,37	14,90	-3,23	61,14	12,87	-2,83
5	64,10	3,09	1,47	64,18	3,23	1,47	64,20	3,06	1,41
Sample Titan - (Reference) 100%									
R2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	56,56	15,49	-2,92	56,37	16,78	-3,25	56,84	15,81	-2,46
2	55,69	15,32	-2,98	56,17	16,04	-2,80	56,54	16,98	-3,10
3	55,56	19,39	-5,29	56,46	19,88	-5,51	56,31	20,09	-5,52
4	52,31	15,99	-2,18	53,52	13,64	-1,47	53,20	14,97	-1,76
5	64,23	2,73	1,49	63,17	4,81	0,93	64,16	3,64	1,21
Sample Titan - (Reference) 100%									
R3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	57,59	13,75	-1,14	57,47	14,71	-1,33	58,16	12,00	-0,63
2	62,66	6,89	0,42	63,01	7,61	0,27	62,72	7,43	0,19
3	64,62	7,11	0,89	64,41	8,08	0,60	64,08	9,28	-0,01
4	59,87	12,25	-0,67	59,73	11,87	-0,70	60,01	13,43	-0,84
5	62,79	5,19	1,73	63,52	4,54	1,87	62,93	5,81	1,46

**Πιν. I.I. 1** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα R1, R2, R3 (100% απλό – μη φωτοκαταλυτικό τσιμέντο) πριν την ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών									
Sample Titan - (Reference) 100%									
R2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	56,99	13,96	-1,54	58,66	11,00	-0,90	57,01	14,85	-1,52
2	56,68	16,39	-2,42	57,18	17,15	-2,58	57,09	17,56	-2,67
3	57,09	18,88	-4,49	56,60	18,70	-4,44	56,83	18,59	-4,31
4	53,77	13,55	-1,35	51,74	14,98	-1,82	54,07	13,44	-1,15
5	64,16	3,50	1,40	64,23	3,24	1,49	64,38	2,58	1,68

*Πιν. Ι.Ι. 2* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα R2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης με UV-A.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών									
Sample Titan - (Reference) 100%									
R3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	58,87	8,85	1,01	57,74	9,66	0,76	59,11	9,48	0,96
2	62,45	7,14	1,07	61,74	7,99	0,91	62,76	7,56	1,05
3	64,65	6,55	1,56	64,43	6,69	1,51	64,51	6,83	1,43
4	59,26	11,00	0,76	59,82	10,55	0,82	60,14	11,00	0,76
5	64,41	2,50	2,75	63,26	4,30	2,37	63,62	3,43	2,53

*Πιν. Ι.Ι. 3* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα R3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης με UV-A.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV			
Sample Titan - (Reference) 100%			
R1			
Σημείο	1 μέτρηση		
	L	a	b
1	55,31	18,52	-4,26
2	55,17	15,86	-3,74
3	59,04	12,88	-3,18
4	61,48	10,98	-2,27
5	64,27	3,07	1,38

*Πιν. Ι.Ι. 4* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα R1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.

Sample Titan - (Reference) 100%									
R1 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >< 2	64,08	-0,43	2,77	63,82	-0,39	3,04	64,03	-0,43	2,90
2 >< 3	64,28	-0,40	2,61	64,56	-0,38	2,69	65,29	-0,37	2,30
Sample Titan - (Reference) 100%									
R2 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >< 2	62,01	-0,35	2,57	61,82	-0,38	2,69	61,94	-0,36	2,63
2 >< 3	62,01	-0,34	2,75	62,64	-0,35	2,72	62,40	-0,31	2,77
Sample Titan - (Reference) 100%									
R3 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
2 >< 3	67,31	-0,31	2,75	67,42	-0,30	2,73	67,24	-0,33	2,74
2 >< 4	67,59	-0,34	2,75	67,34	-0,31	2,74	67,40	-0,33	2,76

**Πιν. Ι.Ι. 5** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα R1, R2, R3 σε 2 σημεία όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβοληση (0 Hour)									
White photocatalytic 100%									
W1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	80,52	10,00	2,00	80,67	10,16	1,95	80,52	10,52	1,80
2	82,94	9,39	2,53	82,92	9,76	2,41	82,49	9,97	2,25
3	79,54	9,46	1,86	80,06	10,06	1,80	81,03	10,39	1,98
4	80,66	9,78	2,54	81,13	9,99	2,61	80,83	10,12	2,59
5	84,51	8,31	3,15	84,22	8,89	3,02	84,44	8,64	3,01
White photocatalytic 100%									
W2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	80,72	9,53	2,03	80,82	9,86	1,88	80,70	9,98	1,76
2	80,74	8,87	2,19	80,65	9,15	2,08	80,37	9,09	1,98
3	79,12	8,68	2,25	79,31	8,93	2,09	79,07	8,99	2,04
4	81,90	10,14	1,69	80,43	10,26	1,43	82,76	10,53	1,69
5	82,27	8,29	2,01	82,13	8,59	2,01	82,22	8,70	1,99
White photocatalytic 100%									
W3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	80,04	9,12	1,93	80,70	10,16	1,95	80,34	9,76	1,82
2	82,81	9,13	2,16	82,59	9,20	2,03	82,68	9,38	1,94
3	82,01	11,30	1,36	81,73	11,42	1,28	81,33	11,40	1,20
4	81,84	10,67	1,83	80,69	10,40	1,48	80,77	10,65	1,46
5	82,26	7,67	2,19	82,31	7,72	2,14	82,70	7,95	2,18

*Πιν. Ι.Ι. 6 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρον στα δείγματα W1, W2, W3 (100% φωτοκαταλυτικό λευκό τσιμέντο) πριν την ακτινοβοληση.*

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών									
White photocatalytic 100%									
W2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	81,41	4,22	3,72	81,65	4,27	3,78	81,64	4,24	3,76
2	81,49	3,51	3,73	81,37	3,60	3,74	81,46	3,59	3,72
3	80,78	3,23	3,81	80,73	3,19	3,82	80,66	3,23	3,74
4	82,82	4,38	3,85	83,43	4,29	3,98	82,64	4,39	3,83
5	83,18	3,43	3,84	83,24	3,46	3,88	83,27	3,45	3,89

Πιν. Ι.Ι. 7 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα W2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης με UV-A.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών									
White photocatalytic 100%									
W3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	80,90	2,33	4,32	80,90	2,23	4,28	81,75	1,90	4,48
2	84,83	1,72	4,76	84,49	1,66	4,77	83,72	1,71	4,64
3	83,73	1,97	4,69	84,01	1,98	4,71	84,29	1,95	4,76
4	83,52	1,79	4,66	84,24	1,93	4,75	83,88	1,80	4,69
5	84,39	1,17	4,89	83,50	1,25	4,80	83,95	1,30	4,82

Πιν. Ι.Ι. 8 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα W3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης με UV-A.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV			
White photocatalytic 100%			
W1			
Σημείο	1 μέτρηση		
	L	a	b
1	80,26	10,05	1,63
2	82,45	9,67	2,10
3	80,71	10,49	1,40
4	80,28	9,88	2,27
5	83,84	8,97	2,75

Πιν. Ι.Ι. 9 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα W1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.



White photocatalytic 100%									
W1 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >> 2	85,93	0,27	4,74	85,92	0,21	4,74	86,09	0,22	4,76
1 >> 4	83,58	0,11	4,34	83,38	0,09	4,28	83,84	0,13	4,40
White photocatalytic 100%									
W2 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
2 >> 3	82,98	0,20	4,18	83,00	0,28	4,15	83,21	0,24	4,22
1 >> 4	84,71	0,34	4,51	84,80	0,36	4,49	84,75	0,32	4,50
White photocatalytic 100%									
W3 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >> 2	84,23	0,15	4,19	84,34	0,15	4,13	85,10	0,13	4,28
3 >> 4	85,62	0,09	4,19	85,62	0,10	4,21	85,63	0,09	4,20

**Πιν. Ι.Ι. 10** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρον στα δείγματα W1, W2, W3 σε 2 σημεία όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour)									
Black photocatalytic 100%									
B1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	72,44	6,08	1,18	72,53	6,28	1,09	72,48	6,32	1,02
2	74,87	5,66	1,15	75,12	5,81	1,07	74,54	5,80	0,98
3	70,62	13,55	-2,25	71,20	11,74	-1,62	70,82	12,89	-2,07
4	65,26	17,91	-3,28	64,43	20,23	-4,17	64,17	21,73	-4,60
5	73,78	7,17	1,05	73,88	7,75	0,66	73,66	7,34	0,87
Black photocatalytic 100%									
B2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	74,19	12,36	-2,07	73,59	14,10	-2,79	72,95	15,50	-3,48
2	74,15	11,16	-1,55	73,86	11,75	-1,87	74,16	11,55	-1,85
3	73,18	6,55	0,54	73,40	7,03	0,30	73,90	7,04	0,27
4	73,67	7,10	0,50	73,58	7,23	0,40	73,52	7,33	0,34
5	74,08	8,91	-0,29	73,72	9,03	-0,61	73,67	9,14	-0,50
Black photocatalytic 100%									
B3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	70,08	8,26	1,62	70,48	8,56	1,48	70,93	8,60	1,48
2	72,17	5,05	1,94	72,54	5,24	1,83	72,71	5,66	1,58
3	69,84	11,43	-0,18	69,21	12,17	-0,56	69,80	11,45	-0,42
4	71,80	8,46	1,22	71,66	8,41	0,97	71,58	8,54	0,86
5	70,30	5,00	2,62	70,16	5,15	2,64	70,12	5,32	2,48

*Πιν. Ι.Ι. 11 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα B1, B2, B3 (100% φωτοκαταλυτικό γκρι τσιμέντο) πριν την ακτινοβόληση.*

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 4 ωρών									
Black photocatalytic 100%									
B2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	76,02	7,14	0,78	76,20	6,13	1,07	75,39	8,48	0,22
2	75,85	4,65	1,53	75,85	4,64	1,59	76,12	4,61	1,59
3	75,25	1,88	2,58	74,39	1,87	2,54	75,27	1,88	2,53
4	75,11	2,04	2,72	75,08	2,12	2,69	74,84	2,06	2,70
5	75,25	2,68	2,36	75,48	2,60	2,48	75,32	2,74	2,41

*Πιν. Ι.Ι. 12* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα B2 μετά από 4 ώρες ακτινοβολήσης με UV-A.

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 26 ωρών									
Black photocatalytic 100%									
B3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	73,11	0,71	4,68	72,93	0,77	4,54	73,30	0,82	4,49
2	73,84	0,17	3,86	73,30	0,16	3,73	73,82	0,16	3,81
3	72,68	1,84	3,74	71,18	1,52	3,53	72,06	1,56	3,68
4	74,09	0,43	4,04	74,10	0,32	4,06	74,05	0,45	4,02
5	71,85	0,04	4,62	71,80	0,04	4,67	71,92	0,02	4,68

*Πιν. Ι.Ι. 13* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα B3 μετά από 26 ώρες ακτινοβολήσης με UV-A.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV			
Black photocatalytic 100%			
B1			
Σημείο	1 μέτρηση		
	L	a	b
1	72,38	6,55	0,98
2	73,31	5,49	0,90
3	70,06	13,56	-2,55
4	64,52	20,02	-4,17
5	73,87	6,66	1,02

*Πιν. Ι.Ι. 14* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα B1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολήση.

Black photocatalytic 100%									
B1 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >< 4	74,80	-0,51	3,51	75,98	-0,57	3,77	76,38	-0,57	3,82
3 >< 4	75,81	-0,50	3,82	76,25	-0,44	3,48	76,55	-0,46	3,55
Black photocatalytic 100%									
B2 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >< 2	77,56	-0,56	2,78	77,82	-0,58	2,93	77,88	-0,57	2,94
1 >< 4	79,31	-0,59	3,27	79,37	-0,59	3,19	79,52	-0,59	3,27
Black photocatalytic 100%									
B3 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
2 >< 3	72,18	-0,42	3,80	72,35	-0,30	3,89	72,18	-0,33	3,90
3 >< 4	71,40	-0,35	4,26	71,90	-0,36	4,35	71,75	-0,36	4,37

*Πιν. Ι.Ι. 15* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα B1, B2, B3 σε 2 σημεία όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour)									
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	72,29	3,66	0,90	72,58	3,52	1,00	72,52	3,54	0,93
2	71,24	1,68	2,22	71,04	1,72	2,14	71,23	1,73	2,16
3	69,83	3,65	1,17	70,10	3,66	1,22	70,11	3,75	1,19
4	70,37	2,79	0,83	70,42	2,80	0,88	70,72	2,73	0,96
5	71,64	1,72	1,91	71,72	1,78	1,91	71,27	1,73	1,93
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	68,98	2,38	2,30	69,28	2,34	2,28	70,02	2,33	2,23
2	72,16	1,93	2,24	72,37	1,94	2,26	72,10	1,93	2,24
3	71,69	1,98	2,56	71,83	2,00	2,56	72,01	2,05	2,61
4	68,08	3,37	2,36	68,29	3,24	2,42	68,21	3,16	2,34
5	71,66	2,15	2,29	71,84	2,12	2,24	71,88	2,14	2,21
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	71,42	2,35	1,84	71,60	2,44	1,81	71,69	2,45	1,83
2	69,84	1,83	1,84	69,82	1,88	1,79	69,89	1,79	1,89
3	70,77	3,05	2,24	70,47	3,13	2,20	70,23	3,25	2,33
4	71,98	2,57	1,98	71,78	2,58	1,99	71,71	2,64	1,87
5	72,09	2,47	1,96	72,00	2,40	1,97	72,05	2,37	1,98

**Πιν. Ι.Ι. 16** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα WRa1, WRa2, WRa3 (50% απλό –μη φωτοκαταλυτικό / 50% φωτοκαταλυτικό λευκό τσιμέντο) πριν την ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών									
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	70,45	0,77	2,86	70,68	0,85	2,85	70,43	1,03	2,81
2	72,72	0,54	2,84	72,98	0,50	2,87	73,25	0,46	2,91
3	72,72	0,61	3,21	72,67	0,60	3,21	72,68	0,58	3,20
4	69,28	1,48	3,15	68,58	1,66	2,95	69,83	1,25	3,39
5	72,85	0,57	2,88	72,79	0,61	2,88	73,22	0,51	2,90

Πιν. Ι.Ι. 17 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα WRa2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης με UV-A.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών									
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	72,97	0,13	3,03	73,15	0,11	3,04	73,09	0,09	3,06
2	71,44	0,13	2,86	71,42	0,12	2,80	71,45	0,11	2,86
3	72,30	0,62	3,68	72,24	0,61	3,65	71,69	0,62	3,60
4	73,73	0,21	3,21	73,46	0,22	3,17	73,67	0,23	3,21
5	73,90	0,09	3,26	73,60	0,04	3,23	73,66	0,08	3,21

Πιν. Ι.Ι. 18 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα WRa3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης με UV-A.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV						
White 50% / Reference 50%						
WRa1						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
1	72,80	2,59	1,40	72,78	2,69	1,29
2	71,98	1,14	2,73	71,95	1,16	2,68
3	70,34	2,75	1,74	70,16	2,71	1,76
4	70,16	1,93	1,15	70,08	1,91	1,15
5	72,22	0,90	2,46	72,19	0,93	2,44

Πιν. Ι.Ι. 19 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα WRa1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.

White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa1 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
3 >< 4	71,87	-0,10	2,33	72,21	-0,11	2,22	72,28	-0,09	2,27
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa2 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >< 2	72,75	-0,08	2,88	72,73	-0,03	2,84	72,92	-0,03	2,87
5 σημ	73,07	0,03	2,91	74,15	0,01	2,95	72,79	0,06	2,90
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa3 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
2 >< 3	71,61	0,45	2,66	71,65	0,45	2,57	71,64	0,43	2,50

**Πιν. Ι.Ι. 20** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματομέτρου στα δείγματα WRa1, WRa2, WRa3 σε 2 σημεία όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβοληση (0 Hour)									
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	66,03	3,44	1,07	66,23	3,50	1,01	66,65	3,54	1,04
2	68,09	3,62	0,48	68,19	3,60	0,55	68,20	3,59	0,56
3	67,85	3,69	0,57	67,92	3,77	0,58	68,08	3,81	0,59
4	67,69	2,75	1,32	67,86	2,86	1,28	67,89	2,77	1,40
5	68,62	2,35	1,26	68,60	2,45	1,29	68,55	2,49	1,37
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	69,75	1,29	2,13	69,75	1,39	2,10	69,93	1,27	2,13
2	66,86	3,92	0,56	67,11	4,01	0,52	67,17	4,03	0,46
3	67,12	3,19	0,77	67,91	3,22	0,83	68,11	3,22	0,81
4	69,20	2,30	1,09	69,46	2,38	1,02	69,27	2,34	1,18
5	69,90	1,94	1,71	69,91	1,93	1,73	70,02	1,97	1,70
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	66,19	4,51	0,17	66,62	4,52	0,34	66,21	4,42	0,25
2	68,45	2,70	1,71	68,38	2,64	1,70	68,33	2,54	1,74
3	70,13	3,28	1,13	70,02	3,12	1,28	70,33	3,45	1,00
4	67,05	4,98	0,27	66,58	5,15	0,17	67,14	4,97	0,28
5	68,83	0,71	2,56	69,04	0,71	2,57	69,00	0,71	2,57

**Πιν. Ι.Ι. 21** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα WRb1, WRb2, WRb3 (75% απλό –μη φωτοκαταλυτικό / 25% φωτοκαταλυτικό λευκό τσιμέντο) πριν την ακτινοβοληση.



Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών									
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	69,99	0,69	2,57	70,07	0,68	2,57	70,46	0,64	2,63
2	67,90	2,05	1,60	68,08	2,16	1,55	67,93	2,10	1,58
3	69,19	1,13	1,98	68,62	1,20	1,96	69,11	1,14	2,05
4	70,48	0,61	2,15	70,45	0,58	2,23	70,40	0,61	2,48
5	70,29	0,49	2,57	70,80	0,57	2,56	70,71	0,56	2,54

Πιν. Ι.Ι. 22 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα WRb2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης με UV-A.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών									
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	69,01	0,77	2,33	68,77	0,75	2,26	68,34	0,79	2,14
2	70,32	0,29	2,98	70,10	0,34	2,98	70,44	0,30	3,06
3	72,04	0,45	2,72	71,98	0,45	2,75	71,97	0,45	2,73
4	68,69	0,99	2,42	68,94	0,84	2,57	68,59	0,98	2,41
5	70,56	-0,03	3,16	70,60	-0,02	3,17	70,62	-0,05	3,22

Πιν. Ι.Ι. 23 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα WRb3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης με UV-A.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV						
White 25% / Reference 75%						
WRb1						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
1	67,70	2,39	1,72	67,63	2,42	1,73
2	68,87	2,62	1,14	69,21	2,58	1,20
3	68,91	2,53	1,39	69,01	2,48	1,39
4	68,43	1,86	1,95	68,52	1,83	1,97
5	69,74	1,45	1,86	69,78	1,48	1,97

Πιν. Ι.Ι. 24 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα WRb1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.

White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb1 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
2 >< 3	68,51	0,33	2,33	67,93	0,14	2,18	67,99	0,18	2,23
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb2 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >< 2	69,53	-0,03	2,28	69,47	-0,01	2,32	69,67	-0,02	2,26
2 >< 3	68,45	0,24	2,67	68,41	0,26	2,66	68,70	0,22	2,94
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb3 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >< 4	68,06	0,00	2,91	67,52	0,01	2,71	67,23	0,04	2,63
3 >< 4	70,36	0,02	2,26	70,74	-0,02	2,24	70,67	0,01	2,32

**Πιν. Ι.Ι. 25** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα WRb1, WRb2, WRb3 σε 2 σημεία όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour)									
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	69,50	2,09	1,68	70,16	2,46	1,60	70,13	2,26	1,72
2	67,97	3,56	1,94	67,65	3,67	1,96	68,29	3,58	1,93
3	67,70	5,05	1,03	67,74	5,05	0,92	67,58	5,16	1,03
4	69,11	4,07	1,43	69,40	3,91	1,29	69,49	3,84	1,38
5	70,03	3,60	1,52	70,02	3,78	1,45	70,27	3,65	1,56
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	70,27	2,47	2,34	70,45	2,46	2,35	70,62	2,50	2,29
2	67,38	8,92	-0,90	67,40	8,81	-1,02	67,37	8,76	-1,03
3	70,49	2,21	1,87	70,15	2,67	1,63	70,80	2,77	1,55
4	70,59	2,99	1,54	70,60	2,96	1,62	70,57	2,83	1,81
5	71,89	2,84	1,86	72,11	2,83	1,89	71,81	2,87	1,89
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	65,20	6,15	0,33	65,16	6,16	0,27	64,96	6,00	0,33
2	67,05	4,00	1,62	67,28	3,81	1,74	67,33	3,81	1,77
3	68,41	4,97	0,78	69,14	4,47	1,08	69,27	4,26	1,17
4	66,81	5,06	1,31	67,15	4,93	1,37	67,12	4,76	1,44
5	71,48	2,39	1,46	71,53	2,47	1,44	71,49	2,46	1,46

**Πιν. Ι.Ι. 26** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρον στα δείγματα BRa1, BRa2, BRa3 (50% απλό –μη φωτοκαταλυτικό / 50% φωτοκαταλυτικό γκρι τσιμέντο) πριν την ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών									
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	71,27	0,54	3,31	70,68	0,52	3,22	70,71	0,53	3,21
2	68,26	5,01	0,84	67,53	5,45	0,50	68,11	5,54	0,49
3	70,61	1,01	2,60	71,57	0,66	2,75	72,06	0,41	2,86
4	71,78	0,57	2,80	71,60	0,58	2,68	71,63	0,58	2,65
5	73,19	0,52	3,10	73,21	0,45	3,02	73,30	0,56	3,15

*Πιν. Ι.Ι. 27* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα BRa2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης με UV-A.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών									
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	66,56	1,08	2,72	67,09	0,92	2,88	67,44	1,20	2,78
2	69,52	0,26	3,65	69,50	0,35	3,61	69,55	0,36	3,60
3	71,91	0,27	3,30	72,00	0,28	3,29	71,91	0,27	3,30
4	69,09	0,67	3,49	69,21	0,64	3,50	68,87	0,66	3,44
5	73,74	-0,13	2,79	73,72	-0,19	2,76	73,77	-0,16	2,76

*Πιν. Ι.Ι. 28* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα BRa3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης με UV-A.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV						
Black 50% / Reference 50%						
BRa1						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
1	71,09	2,02	1,89	70,87	1,73	1,99
2	68,64	2,36	2,60	69,26	2,28	2,52
3	68,31	3,43	1,90	68,50	3,47	1,86
4	69,60	2,29	2,32	69,86	2,29	2,22
5	71,00	1,79	2,44	70,86	1,83	2,40

*Πιν. Ι.Ι. 29* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα BRa1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.

Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa1 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
4 τετραγ	69,70	-0,23	2,77	70,42	-0,22	2,87	70,26	-0,20	2,86
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa2 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
2 >< 3	69,64	-0,13	2,42	70,04	-0,11	2,44	69,86	-0,14	2,42
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa3 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
3 >< 4	69,21	0,16	3,11	70,41	0,18	2,99	70,07	0,15	3,04

**Πιν. Ι.Ι. 30** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματομέτρου στα δείγματα BRa1, BRa2, BRa3 σε 2 σημεία όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour)									
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	64,37	3,39	1,18	63,82	3,36	1,04	64,80	3,46	1,18
2	68,19	3,43	1,31	68,38	3,51	1,28	68,07	3,56	1,30
3	67,51	4,24	0,77	67,65	4,28	0,74	67,67	4,29	0,76
4	63,85	4,82	0,92	63,94	4,87	0,91	63,93	4,84	0,96
5	65,32	3,28	1,43	66,86	3,47	1,28	66,61	3,48	1,28
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	67,21	3,85	1,00	67,12	4,12	0,90	66,72	4,18	0,84
2	65,95	8,44	-1,06	66,00	8,22	-1,04	65,14	8,81	-1,45
3	69,31	2,51	2,06	69,27	2,66	1,98	69,32	2,69	1,96
4	64,33	7,50	-0,26	64,61	6,81	-0,04	64,47	7,10	-0,16
5	65,86	2,69	2,10	66,45	2,75	2,05	66,52	2,49	2,10
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	64,13	3,69	1,62	64,45	3,85	1,55	64,21	3,92	1,44
2	65,66	3,38	2,23	65,70	3,37	2,24	65,90	3,36	2,25
3	64,73	8,37	-1,36	64,61	8,03	-1,20	64,06	8,11	-1,34
4	65,12	6,08	0,28	65,23	6,05	0,30	65,48	5,88	0,33
5	65,66	3,18	2,32	65,68	3,18	2,36	65,86	3,17	2,29

**Πιν. Ι.Ι. 31** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα BRb1, BRb2, BRb3 (75% απλό -μη φωτοκαταλυτικό / 25% φωτοκαταλυτικό γκρι τσιμέντο) πριν την ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 4 ωρών									
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	68,24	1,66	2,15	68,41	1,37	2,33	67,80	1,66	2,06
2	67,23	5,08	0,55	67,31	5,00	0,59	67,31	5,20	0,48
3	69,67	0,64	2,97	69,46	0,56	3,02	70,09	0,61	3,04
4	66,09	3,43	1,38	65,97	3,10	1,56	66,00	3,44	1,41
5	67,77	0,51	3,04	67,22	0,51	3,08	67,39	0,57	3,05

Πιν. Ι.Ι. 32 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα BRb2 μετά από 4 ώρες ακτινοβολήσης με UV-A.

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 26 ωρών									
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	66,47	0,44	3,35	66,94	0,37	3,49	66,92	0,40	3,44
2	68,64	0,22	4,02	68,14	0,29	4,02	67,95	0,27	4,00
3	67,24	2,18	2,30	67,23	2,33	2,23	67,26	2,15	2,37
4	67,11	1,20	2,76	67,08	1,27	2,79	67,85	1,18	2,88
5	68,17	0,22	4,01	68,43	0,20	4,06	68,29	0,21	4,03

Πιν. Ι.Ι. 33 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα BRb3 μετά από 26 ώρες ακτινοβολήσης με UV-A.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV						
Black 25% / Reference 75%						
BRb1						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
1	64,37	2,20	1,61	65,14	2,23	1,83
2	68,50	2,23	1,96	68,89	2,27	1,96
3	67,74	2,95	1,37	67,91	3,02	1,41
4	64,57	3,32	1,69	64,68	3,59	1,48
5	66,81	2,13	2,06	67,19	2,19	2,00

Πιν. Ι.Ι. 34 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα BRb1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολήση.

Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb2 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >< 2	67,40	-0,07	2,68	67,51	-0,07	2,76	67,83	-0,08	2,89
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb3 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >< 2	66,76	0,12	3,63	66,69	0,13	3,62	66,91	0,07	3,55

**Πιν. Ι.Ι. 35** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα BRb2, BRb3 σε 1 σημείο όπου δεν υπάρχει χρωστική (αδυναμία μέτρησης σε άλλα σημεία λόγω απλώματος της χρωστικής).



Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour)									
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	63,94	3,95	1,88	63,92	3,91	1,91	64,11	4,04	1,81
2	64,44	4,16	2,33	64,19	3,98	2,27	64,57	4,03	2,30
3	62,52	3,00	2,29	62,36	3,04	2,32	62,78	3,01	2,37
4	61,18	3,28	2,24	60,94	3,00	2,39	61,46	3,43	2,15
5	61,83	3,31	2,32	62,22	3,46	2,37	61,46	3,41	2,26
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	60,15	10,64	-1,13	61,01	9,55	-0,68	60,47	10,90	-1,30
2	62,25	5,48	1,28	62,49	5,42	1,40	62,56	5,39	1,42
3	63,78	4,52	1,33	63,58	4,31	1,37	63,98	4,14	1,55
4	62,07	5,70	1,01	62,59	5,79	0,89	62,91	5,70	0,92
5	63,74	4,16	1,50	64,32	4,31	1,45	64,15	4,30	1,52
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	61,03	4,53	1,51	60,80	4,50	1,47	61,13	4,32	1,58
2	61,87	3,88	1,64	62,24	3,96	1,70	62,13	3,89	1,72
3	62,09	4,39	1,72	62,28	4,31	1,77	62,30	4,50	1,67
4	63,11	3,92	2,03	63,56	3,93	2,10	63,50	3,80	2,13
5	63,00	2,99	2,63	61,48	2,87	2,44	62,70	3,10	2,57

*Πιν. Ι.Ι. 36* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα WRc1, WRc2, WRc3 (90% απλό – μη φωτοκαταλυτικό / 10% φωτοκαταλυτικό λευκό τσιμέντο) πριν την ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 4 ωρών									
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	62,94	6,66	0,82	61,95	7,97	0,24	62,02	7,86	0,26
2	63,47	3,35	2,55	63,19	3,36	2,50	63,80	3,40	2,56
3	64,90	2,63	2,39	65,12	2,31	2,53	65,39	2,38	2,53
4	64,65	3,41	2,21	64,51	3,35	2,27	64,37	3,42	2,34
5	65,05	2,11	2,71	65,68	2,11	2,64	65,35	2,05	2,64

**Πιν. Ι.Ι. 37** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα WRc2 μετά από 4 ώρες ακτινοβολήσης με UV-A.

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 26 ωρών									
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	64,30	0,98	3,44	63,81	1,14	3,24	63,81	1,12	3,27
2	63,61	1,20	3,12	63,73	1,23	3,12	63,75	1,23	3,11
3	64,65	1,32	3,33	64,97	1,25	3,38	65,00	1,23	3,42
4	66,57	0,91	3,59	66,54	0,91	3,58	66,47	0,94	3,55
5	65,23	0,54	3,91	65,00	0,51	3,93	65,25	0,50	3,92

**Πιν. Ι.Ι. 38** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα WRc3 μετά από 26 ώρες ακτινοβολήσης με UV-A.

Μέτρηση μετά από 4 ώρες χωρίς UV									
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	64,33	3,75	1,94	64,65	3,76	1,93	64,57	3,87	1,92
2	64,84	3,83	2,42	64,49	3,78	2,34	65,03	3,54	2,24
3	63,18	2,99	2,33	62,72	3,07	2,30	63,09	2,98	2,46
4	61,30	3,13	2,30	62,08	3,41	2,19	61,68	3,11	2,41
5	62,35	3,28	2,28	62,11	3,20	2,31	62,45	3,31	2,32

*Πιν. Ι.Ι. 39* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα WRc1 μετά από 4 ώρες χωρίς ακτινοβολία.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV									
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	64,83	3,56	2,09	64,40	3,27	2,23	64,85	3,51	2,11
2	64,52	3,27	2,56	64,99	3,25	2,55	64,93	3,24	2,42
3	63,21	2,74	2,47	63,19	2,71	2,61	63,76	2,78	2,51
4	61,85	3,10	2,42	61,76	2,92	2,55	61,86	2,97	2,56
5	62,99	2,94	2,54	63,26	2,98	2,59	62,75	2,87	2,40

*Πιν. Ι.Ι. 40* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα WRc1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολία.

White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc2 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
2 >> 3	63,71	-0,06	2,85	64,57	-0,06	2,91	64,77	0,01	2,97
3 >> 4	64,03	-0,10	2,98	64,58	-0,09	3,05	64,27	-0,11	3,01

*Πιν. Ι.Ι. 41* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα WRc2 σε 2 σημεία όπου δεν υπάρχει χρωστική (αδυναμία μέτρησης τιμών σε άλλα σημεία λόγω απλώματος της χρωστικής).

Μέτρηση πριν την ακτινοβολήση (0 Hour)									
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	62,30	11,22	-1,13	62,32	11,69	-1,22	62,78	10,18	-0,37
2	64,07	3,68	1,75	64,71	4,07	1,56	64,33	4,09	1,52
3	62,30	3,99	1,58	62,65	4,22	1,58	62,63	4,21	1,56
4	61,12	9,27	-0,54	60,82	9,12	-0,72	61,06	9,39	-0,83
5	64,00	4,24	1,57	64,16	4,26	1,51	64,21	4,24	1,55
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	63,01	5,75	0,88	63,20	5,73	0,86	63,60	5,59	0,92
2	62,88	3,56	2,03	62,90	3,77	1,81	63,16	3,83	1,80
3	66,06	3,47	2,07	65,84	3,31	2,06	66,20	3,43	2,06
4	63,98	5,61	1,21	63,23	5,53	1,13	62,86	5,56	1,08
5	64,32	3,90	1,74	64,51	4,31	1,65	64,58	4,45	1,61
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	62,22	5,09	1,58	62,56	5,09	1,68	62,13	5,34	1,43
2	62,58	5,00	1,15	62,92	4,96	1,13	62,92	5,40	1,04
3	62,85	3,71	2,13	62,99	3,76	2,06	62,63	3,82	2,05
4	64,96	2,42	2,66	65,26	2,48	2,66	65,20	2,49	2,64
5	64,26	3,18	2,44	64,34	3,28	2,43	64,42	3,39	2,49

**Πιν. Ι.Ι. 42** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρον στα δείγματα BRc1, BRc2, BRc3 (90% απλό – μη φωτοκαταλυτικό / 10% φωτοκαταλυτικό γκρι τσιμέντο) πριν την ακτινοβολήση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 4 ωρών									
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	64,05	3,52	2,03	63,98	3,61	1,99	63,70	3,75	1,86
2	64,14	2,19	2,72	64,82	2,27	2,65	64,34	2,28	2,63
3	67,80	1,71	2,97	67,99	1,70	2,96	67,84	1,67	2,97
4	63,97	3,16	2,44	64,45	3,12	2,47	63,20	3,03	2,37
5	65,77	1,94	2,80	65,84	2,11	2,73	65,91	2,19	2,72

*Πιν. Ι.Ι. 43* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρον στο δείγμα BRc2 μετά από 4 ώρες ακτινοβολήσης με UV-A.

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 26 ωρών									
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	64,41	1,90	3,39	64,19	1,98	3,34	64,43	1,79	3,41
2	64,75	1,27	3,18	65,41	1,13	3,19	64,55	1,25	3,12
3	65,76	0,78	3,82	65,49	0,70	3,79	66,03	0,84	3,72
4	66,95	0,60	3,72	67,03	0,57	3,69	66,97	0,64	3,68
5	66,41	0,63	3,88	66,44	0,65	3,80	66,47	0,65	3,83

*Πιν. Ι.Ι. 44* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρον στο δείγμα BRc3 μετά από 26 ώρες ακτινοβολήσης με UV-A.

Μέτρηση μετά από 4 ώρες χωρίς UV									
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	62,84	10,05	-0,55	62,95	9,65	-0,27	62,76	10,39	-0,82
2	65,20	4,13	1,50	65,17	4,05	1,55	65,49	4,22	1,47
3	62,09	3,88	1,51	62,89	3,82	1,62	62,96	3,65	1,64
4	61,38	8,67	-0,62	61,67	8,30	-0,65	61,86	8,55	-0,85
5	64,64	4,07	1,73	64,48	4,02	1,71	64,63	4,05	1,72

*Πιν. Ι.Ι. 45* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρον στο δείγμα BRc1 μετά από 4 ώρες χωρίς ακτινοβολήση.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV									
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	63,81	8,83	0,11	63,56	9,22	-0,22	63,70	9,41	-0,46
2	65,15	3,96	1,69	65,57	4,15	1,61	65,36	4,00	1,69
3	63,13	3,61	1,74	63,16	3,62	1,72	63,15	3,72	1,69
4	62,08	7,53	0,04	61,74	7,21	-0,03	62,24	7,54	0,05
5	65,00	4,11	1,58	65,10	4,12	1,69	65,04	4,13	1,65

Πιν. Ι.Ι. 46 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στο δείγμα BRc1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολία.

Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc1 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >< 2	66,16	-0,15	3,32	66,10	-0,15	3,24	66,20	-0,13	3,28
1 >< 4	65,83	-0,07	2,61	65,40	-0,08	2,50	65,48	-0,09	2,50
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc2 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση					
	L	a	b	L	a	b			
1 >< 2	67,04	0,01	2,89	67,58	0,27	2,92			
1 >< 4	63,59	0,06	3,08	63,53	0,13	3,09			
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc3 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση					
	L	a	b	L	a	b			
2 >< 3	64,15	0,22	3,35	64,03	0,25	3,32			

Πιν. Ι.Ι. 47 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα BRc1, BRc2, BRc3 σε 2 σημεία όπου δεν υπάρχει χρωστική.

## I. II Μετρήσεις στην Βάση των Δειγμάτων

Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour) - Βάση									
Sample Titan - Reference									
R1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,95	20,10	-4,60	55,87	20,01	-4,57	55,89	20,00	-4,56
2	55,76	19,68	-4,76	56,27	20,78	-5,37	56,01	20,46	-5,16
3	56,01	22,28	-5,64	55,86	22,17	-5,66	55,98	22,23	-5,73
4	55,94	21,09	-5,53	55,52	21,54	-5,62	55,66	21,38	-5,58
5	56,21	20,99	-5,16	56,02	21,57	-5,48	56,00	21,35	-5,33
Sample Titan - Reference									
R2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	53,27	20,23	-4,93	53,40	20,13	-4,88	53,77	19,16	-4,65
2	54,20	20,11	-4,91	54,18	20,33	-4,90	54,19	20,16	-4,87
3	54,15	16,95	-3,47	54,42	16,94	-3,45	53,97	17,00	-3,46
4	56,05	17,20	-3,64	56,20	17,24	-3,64	55,02	17,37	-4,12
5	54,27	19,34	-5,10	54,31	21,47	-5,48	54,12	21,41	-5,45
Sample Titan - Reference									
R3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	53,41	20,59	-4,34	53,28	20,39	-4,26	53,41	20,58	-4,35
2	54,45	18,04	-4,11	54,45	18,09	-4,17	54,37	18,09	-4,17
3	52,55	19,05	-4,63	53,24	19,15	-4,45	52,82	19,10	-4,43
4	52,36	20,87	-5,20	52,02	21,26	-5,39	52,09	21,14	-5,31
5	53,01	19,27	-5,35	53,12	19,21	-5,35	53,08	19,27	-5,38

**Πιν. I.II. 1** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση των δειγμάτων R1, R2, R3 (100% απλό – μη φωτοκαταλυτικό τσιμέντο) πριν την ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών- Βάση									
Sample Titan - Reference									
R2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	54,14	18,58	-2,63	53,96	18,76	-2,75	53,57	19,15	-2,97
2	54,69	19,01	-2,85	54,54	18,99	-2,88	54,42	18,88	-2,89
3	54,54	16,14	-1,70	54,58	16,12	-1,69	54,55	15,99	-1,73
4	57,40	15,88	-1,47	56,51	16,01	-1,64	56,35	15,89	-1,62
5	55,10	21,03	-3,26	55,06	21,03	-3,31	55,17	21,02	-3,23

*Πιν. Ι.ΙΙ. 2* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος R2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών- Βάση									
Sample Titan - Reference									
R3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	56,53	13,51	1,18	56,35	13,57	1,18	56,65	13,57	1,19
2	56,85	13,30	0,22	56,91	13,24	0,37	56,68	13,31	0,20
3	55,73	13,04	0,71	56,28	13,21	0,62	55,19	13,36	0,38
4	56,09	13,38	0,75	55,52	14,62	0,32	55,34	14,36	0,27
5	55,09	15,33	-0,85	54,97	15,28	-0,76	55,10	15,39	-0,87

*Πιν. Ι.ΙΙ. 3* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος R3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από 4 ώρες χωρίς UV - Βάση									
Sample Titan - Reference									
R1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,73	20,06	-3,91	55,70	20,09	-3,93	55,65	19,98	-3,87
2	54,93	21,42	-4,77	55,47	21,13	-4,63	55,30	21,17	-4,62
3	55,72	22,16	-4,91	55,71	22,28	-4,95	55,67	22,22	-4,90
4	55,28	21,65	-4,96	54,80	21,93	-5,07	55,26	21,73	-4,95
5	55,67	21,68	-4,76	55,65	21,85	-4,85	55,68	21,52	-4,73

*Πιν. Ι.ΙΙ. 4* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος R1 μετά από 4 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.



Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV- Βάση									
Sample Titan - Reference									
R1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,73	19,84	-3,81	55,71	19,77	-3,76	55,71	19,90	-3,85
2	54,58	20,86	-4,57	55,09	20,81	-4,49	55,03	20,67	-4,46
3	55,43	21,68	-4,87	55,41	22,35	-4,78	55,56	22,14	-4,80
4	55,23	21,42	-4,92	55,03	21,67	-4,91	55,22	21,36	-4,90
5	55,55	21,67	-4,77	55,66	21,74	-4,73	55,60	21,35	-4,65

**Πιν. I.II. 5** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος R1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολήση.

Sample Titan - Reference - Βάση						
R1 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
1 >< 4	61,27	-0,25	3,37	61,36	-0,30	3,34
Sample Titan - Reference						
R2 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
1 >< 2	58,92	-0,31	3,19	59,03	-0,35	3,21
Sample Titan - Reference						
R3 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
3 >< 4	58,28	-0,41	2,79	57,99	-0,38	2,75

**Πιν. I.II. 6** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα R1, R2, R3 σε 1 σημείο όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour) - Βάση									
White photocatalytic									
W1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	68,25	40,03	-7,10	68,21	39,93	-7,46	68,17	40,33	-7,47
2	69,45	36,79	-6,76	69,21	36,90	-7,02	69,42	36,88	-6,85
3	67,86	39,03	-6,28	67,70	39,22	-6,31	67,80	39,79	-6,69
4	66,82	39,55	-7,37	67,15	38,41	-6,93	67,00	40,79	-7,74
5	67,36	38,66	-5,22	67,32	38,33	-5,97	67,54	38,81	-5,09
White photocatalytic									
W2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	68,65	36,61	-6,06	68,20	37,15	-7,00	67,73	37,47	-7,27
2	67,27	37,21	-6,03	67,11	37,86	-7,37	67,85	36,97	-6,89
3	68,51	37,80	-6,04	68,52	38,04	-6,32	68,50	37,90	-6,12
4	68,70	39,29	-7,02	68,48	39,56	-6,36	68,32	39,47	-6,40
5	68,22	38,74	-6,63	68,49	38,50	-5,96	68,11	38,58	-6,13
White photocatalytic									
W3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	67,45	39,23	-6,15	67,30	40,54	-6,42	67,36	40,43	-6,26
2	67,13	40,68	-7,09	66,92	40,53	-7,06	67,14	70,75	-7,09
3	68,92	37,51	-5,07	69,14	37,83	-4,72	69,23	38,35	-4,56
4	68,01	38,64	-6,58	66,79	37,85	-6,57	68,20	38,65	-6,65
5	67,91	39,20	-4,57	68,24	39,22	-4,68	68,11	39,36	-4,69

*Πιν. Ι.ΙΙ. 7 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματομέτρου στην βάση των δειγμάτων W1, W2, W3 (100% λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο) πριν την ακτινοβόληση.*

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 4 ωρών με UV - Βάση									
White photocatalytic									
W2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	69,91	34,87	-3,39	69,16	35,68	-3,91	69,85	34,82	-3,40
2	69,14	34,85	-3,34	69,30	34,57	-3,11	69,28	34,61	-3,12
3	70,03	35,84	-3,36	69,88	35,80	-3,13	69,81	35,82	-3,06
4	69,33	37,52	-3,70	68,66	37,10	-3,91	69,68	37,43	-3,54
5	71,07	33,58	-1,18	70,36	35,50	-1,86	70,26	35,38	-1,92

Πιν. I.II. 8 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος W2 μετά από 4 ώρες ακτινοβολήσης.

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 26 ωρών με UV - Βάση									
White photocatalytic									
W3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	73,99	27,62	3,76	73,97	27,82	3,72	73,81	27,67	3,75
2	74,02	27,75	3,50	74,02	27,86	3,56	74,11	28,03	3,63
3	75,32	25,68	4,37	74,81	25,01	3,93	75,09	25,55	4,18
4	74,33	27,12	2,74	73,12	27,66	2,77	74,09	27,96	2,83
5	75,23	23,67	4,89	75,29	23,90	4,90	75,01	23,83	5,01

Πιν. I.II. 9 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος W3 μετά από 26 ώρες ακτινοβολήσης.

Μέτρηση μετά από 4 ώρες χωρίς UV - Βάση									
White photocatalytic									
W1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	68,07	40,09	-6,58	67,87	40,25	-6,40	67,87	40,19	-6,44
2	68,93	37,00	-6,35	69,03	35,67	-5,76	69,14	36,81	-6,10
3	67,96	40,30	-6,00	67,84	40,34	-5,90	67,88	40,16	-5,65
4	66,88	40,74	-6,86	66,45	40,26	-6,77	67,43	40,20	-6,62
5	66,95	38,24	-4,47	67,09	38,36	-5,07	67,40	38,90	-4,47

Πιν. I.II. 10 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος W1 μετά από 4 ώρες χωρίς ακτινοβολήση.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV - Βάση									
White photocatalytic									
W1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	68,03	39,84	-6,24	68,08	39,85	-6,28	68,08	39,87	-6,32
2	68,83	36,40	-5,80	68,85	35,88	-5,85	69,17	36,37	-5,80
3	67,53	40,11	-5,82	67,41	40,06	-5,87	67,97	39,41	-5,25
4	66,80	39,04	-6,28	67,23	38,85	-6,23	67,47	39,83	-6,48
5	67,02	38,20	-4,53	67,03	37,23	-5,23	67,20	38,12	-5,07

*Πιν. Ι.Π. 11* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος W1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολία.

White photocatalytic - Βάση						
W1 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
3 >< 4	80,00	-0,25	6,93	79,95	-0,25	7,02
White photocatalytic						
W2 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
1 >< 2	80,67	-0,17	7,04	80,57	-0,15	7,13
White photocatalytic						
W3 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
2 >< 3	79,44	-0,29	7,57	79,20	-0,30	7,80

*Πιν. Ι.Π. 12* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα W1, W2, W3 σε 1 σημείο όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβολήση (0 Hour) - Βάση									
Black photocatalytic									
B1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	60,03	28,29	-6,75	59,94	28,86	-6,95	59,98	28,01	-6,71
2	60,15	28,89	-6,64	59,58	29,01	-6,81	59,95	29,17	-6,81
3	61,64	29,14	-7,76	61,09	28,78	-7,49	61,33	28,53	-7,32
4	60,55	29,95	-7,23	60,57	28,44	-6,59	59,58	30,92	-7,31
5	60,00	30,40	-5,76	59,95	30,43	-5,89	59,97	30,35	-5,91
Black photocatalytic									
B2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	60,54	29,94	-6,44	60,62	29,76	-6,42	60,53	29,88	-6,47
2	60,13	30,28	-6,51	60,27	30,20	-6,52	59,89	30,19	-6,55
3	59,70	29,91	-6,53	59,69	29,88	-6,51	59,55	29,78	-6,49
4	60,68	29,85	-6,71	61,05	29,34	-6,45	60,94	29,66	-6,59
5	60,58	30,50	-7,23	60,56	30,39	-7,12	60,54	30,59	-7,29
Black photocatalytic									
B3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	60,37	29,76	-6,90	60,42	29,49	-6,77	60,39	29,65	-6,87
2	59,42	31,28	-6,90	59,20	31,20	-7,06	59,06	31,22	-6,90
3	60,96	28,70	-6,28	60,69	28,09	-6,20	60,69	28,48	-6,29
4	61,13	28,71	-7,00	60,72	28,55	-6,83	60,55	28,40	-7,03
5	60,72	29,66	-6,96	60,50	30,30	-7,33	60,46	30,39	-7,40

*Πιν. Ι.ΙΙ. 13* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση των δειγμάτων B1, B2, B3 (100% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο) πριν την ακτινοβολήση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών - Βάση									
Black photocatalytic									
B2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	62,25	26,73	-2,68	62,07	27,13	-2,82	62,15	27,24	-2,86
2	61,54	27,70	-3,34	61,57	27,85	-3,33	61,57	27,85	-3,32
3	61,54	27,24	-2,95	61,25	27,16	-2,83	61,26	27,02	-2,79
4	62,16	27,37	-3,62	62,35	27,09	-3,35	62,32	27,25	-3,41
5	62,01	27,73	-3,41	62,16	27,84	-3,58	62,27	27,50	-3,32

Πιν. Ι.ΙΙ. 14 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος B2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών - Βάση									
Black photocatalytic									
B3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	65,43	18,93	1,52	65,42	18,90	1,51	65,39	18,94	1,55
2	64,42	19,75	1,80	64,60	20,08	1,71	64,45	19,97	1,81
3	66,18	17,36	1,94	65,99	17,74	1,95	65,94	17,60	1,91
4	65,99	18,05	1,28	65,88	18,17	1,27	65,82	18,07	1,26
5	65,15	19,75	1,18	64,95	20,49	0,92	65,25	19,83	1,22

Πιν. Ι.ΙΙ. 15 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος B3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από 4 ώρες χωρίς UV - Βάση									
Black photocatalytic									
B1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	60,58	26,77	-5,55	59,78	28,22	-6,04	60,05	28,05	-5,97
2	59,91	28,60	-5,94	59,75	29,06	-6,06	59,82	28,63	-6,04
3	61,16	29,81	-7,20	61,13	30,03	-7,25	60,98	30,15	-7,23
4	59,12	30,54	-6,50	59,16	30,35	-6,46	59,32	30,37	-6,45
5	60,25	29,42	-4,94	59,99	30,07	-5,10	60,23	29,01	-4,95

Πιν. Ι.ΙΙ. 16 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος B1 μετά από 4 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV - Βάση									
Black photocatalytic									
B1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	59,95	27,98	-5,90	59,69	27,93	-5,95	59,98	27,64	-5,78
2	59,55	28,42	-5,83	59,63	27,89	-5,82	59,47	28,19	-5,82
3	61,34	29,19	-7,03	60,39	28,99	-6,63	61,68	28,41	-6,88
4	58,95	30,23	-6,40	59,65	29,83	-6,25	59,17	30,20	-6,36
5	60,15	28,80	-4,85	59,64	29,88	-4,89	59,55	29,98	-5,14

**Πιν. Ι.ΙΙ. 17** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος B1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολία.

Black photocatalytic - Βάση						
B1 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
3 >< 4	69,81	-0,69	5,13	69,88	-0,68	5,09
Black photocatalytic						
B2 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
2 >< 3	70,15	-0,70	5,82	70,49	-0,66	6,02
Black photocatalytic						
B3 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
2 >< 3	70,99	-0,71	5,58	70,92	-0,71	5,59

**Πιν. Ι.ΙΙ. 18** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα B1, B2, B3 σε 1 σημείο όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβολήση (0 Hour) - Βάση									
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	59,79	26,56	-7,38	59,58	26,66	-7,46	60,28	26,55	-7,51
2	59,56	27,77	-7,46	59,39	27,29	-7,35	59,54	27,82	-7,53
3	60,22	25,77	-6,90	60,34	26,08	-7,02	60,54	25,88	-7,00
4	59,99	27,96	-7,64	59,78	27,54	-7,68	60,04	27,78	-7,77
5	61,31	25,48	-7,18	61,30	25,50	-7,23	61,17	25,39	-7,26
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	58,84	27,23	-7,18	58,98	27,22	-7,24	58,94	27,26	-7,25
2	59,42	27,30	-7,28	59,40	27,23	-7,33	59,42	27,22	-7,36
3	59,67	26,59	-6,98	59,61	26,36	-6,98	59,68	26,21	-6,98
4	59,27	27,32	-7,31	59,24	27,41	-7,34	59,25	27,24	-7,41
5	59,40	29,53	-7,81	59,52	29,59	-7,92	59,48	29,13	-7,76
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	60,47	25,42	-6,80	60,31	25,34	-6,81	60,31	25,39	-6,83
2	59,73	27,79	-7,29	59,71	27,86	-7,32	59,89	27,30	-7,16
3	60,55	26,56	-6,98	60,58	26,52	-7,09	60,67	26,43	-7,09
4	60,95	25,05	-7,14	61,06	25,00	-7,11	60,98	25,10	-7,18
5	61,20	24,32	-6,60	61,65	24,90	-6,76	61,43	24,50	-6,73

**Πιν. Ι.ΙΙ. 19** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση των δειγμάτων WRa1, WRa2, WRa3 (50% φωτοκαταλυτικό λευκό τσιμέντο / 50% απλό – μη φωτοκαταλυτικό) πριν την ακτινοβολήση.



Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών - Βάση									
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	59,55	25,50	-4,88	59,42	25,19	-4,79	59,52	25,26	-4,78
2	59,91	24,89	-4,80	60,13	25,03	-4,75	60,02	24,98	-4,74
3	60,21	24,73	-4,83	60,08	24,71	-4,82	60,12	24,65	-4,81
4	59,53	25,73	-5,18	59,82	25,85	-5,20	59,70	25,82	-5,21
5	60,03	27,94	-5,73	60,02	27,79	-5,71	60,08	27,85	-5,63

*Πιν. Ι.ΙΙ. 20* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος WRa2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών - Βάση									
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	63,56	18,57	-0,39	63,37	18,63	-0,43	63,42	18,61	-0,42
2	62,66	21,60	-0,94	62,61	21,63	-0,98	62,79	21,56	-0,97
3	63,70	19,79	-0,79	63,58	19,91	-0,81	63,65	19,94	-0,78
4	63,80	18,84	-0,95	63,46	18,99	-1,03	63,73	18,95	-0,98
5	64,51	17,11	-0,31	64,45	17,30	-0,30	64,63	17,06	-0,30

*Πιν. Ι.ΙΙ. 21* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος WRa3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από 4 ώρες χωρίς UV - Βάση									
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	60,12	26,32	-6,59	60,18	26,31	-6,70	60,12	26,33	-6,72
2	59,39	27,44	-6,57	59,42	27,25	-6,62	59,34	27,20	-6,63
3	59,82	25,62	-6,16	60,07	25,46	-6,19	59,77	25,93	-6,24
4	60,23	27,66	-6,72	59,98	27,82	-6,78	59,82	27,71	-6,85
5	60,77	25,15	-6,43	61,11	25,24	-6,48	61,01	25,30	-6,58

*Πιν. Ι.ΙΙ. 22* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος WRa1 μετά από 4 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV - Βάση									
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
WRa1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	60,32	25,96	-6,41	60,42	25,86	-6,47	60,11	25,89	-6,45
2	59,55	27,21	-6,48	59,55	27,19	-6,50	59,56	27,34	-6,57
3	60,47	25,10	-5,91	60,27	25,43	-5,98	60,15	25,61	-6,00
4	59,98	27,55	-6,66	59,89	27,53	-6,59	59,79	27,41	-6,65
5	60,86	24,64	-6,12	61,32	24,83	-6,20	61,17	24,81	-6,22

**Πιν. Ι.ΙΙ. 23** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος WRa1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολία.

White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%						
WRa1 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
3 >> 4	67,09	-0,35	3,09	67,19	-0,35	3,08
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%						
WRa2 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
1 >> 2	66,87	-0,34	3,43	66,91	-0,37	3,44
White photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%						
WRa3 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
3 >> 4	67,11	-0,36	3,13	67,11	-0,34	3,09

**Πιν. Ι.ΙΙ. 24** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα WRa1, WRa2, WRa3 σε 1 σημείο όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour) - Βάση									
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	58,50	25,29	-7,31	58,56	25,32	-7,32	58,07	24,98	-7,30
2	58,15	24,26	-7,81	57,90	24,22	-7,88	58,24	23,88	-7,73
3	56,62	23,29	-6,57	56,76	23,58	-6,71	56,75	23,41	-6,68
4	57,51	23,93	-6,80	57,39	23,85	-6,82	57,41	23,66	-6,78
5	56,97	22,97	-6,56	56,93	22,96	-6,61	56,99	22,91	-6,57
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	56,92	21,52	-6,42	57,10	21,32	-6,39	56,94	21,33	-6,46
2	56,76	20,99	-5,12	56,20	20,35	-4,96	56,32	19,53	-4,87
3	57,10	20,31	-5,14	57,78	19,20	-4,86	57,62	19,90	-5,15
4	55,97	22,68	-6,36	56,01	22,27	-6,24	56,13	19,45	-5,28
5	56,78	20,34	-5,28	56,68	20,33	-5,31	56,74	20,34	-5,35
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	57,58	22,64	-6,47	57,67	22,57	-6,53	57,32	22,31	-6,49
2	57,71	23,85	-6,85	57,74	23,91	-6,90	57,53	24,03	-6,98
3	56,86	23,95	-6,88	57,12	23,98	-6,87	57,05	23,99	-6,82
4	57,75	23,63	-7,26	57,77	23,73	-7,30	57,77	23,83	-7,34
5	57,58	21,25	-6,17	57,67	21,33	-6,17	57,85	20,99	-6,12

*Πιν. Ι.ΙΙ. 25* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση των δειγμάτων WRb1, WRb2, WRb3 (25% φωτοκαταλυτικό λευκό τσιμέντο / 75% απλό – μη φωτοκαταλυτικό) πριν την ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών - Βάση									
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	57,73	19,86	-4,67	57,76	19,88	-4,67	57,61	19,82	-4,66
2	57,24	19,24	-3,35	57,73	19,31	-3,36	57,55	19,27	-3,33
3	57,54	19,04	-3,48	57,46	19,24	-3,48	57,26	19,41	-3,54
4	56,65	20,96	-4,77	56,49	21,04	-4,81	56,66	20,83	-4,72
5	57,09	18,59	-3,54	56,87	18,25	-3,46	57,22	18,54	-3,55

**Πιν. Ι.ΙΙ. 26** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρον στην βάση του δείγματος WRb2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών - Βάση									
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	60,31	17,38	-0,94	60,31	17,39	-0,90	60,34	17,23	-0,91
2	59,68	18,92	-1,85	59,63	19,25	-1,85	59,70	19,31	-1,81
3	59,33	18,60	-1,86	59,49	18,86	-1,59	59,62	18,85	-1,69
4	60,62	17,37	-1,09	60,74	17,49	-1,07	60,49	17,84	-1,07
5	60,28	15,19	-0,74	60,19	15,33	-0,81	60,11	15,43	-0,85

**Πιν. Ι.ΙΙ. 27** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρον στην βάση του δείγματος WRb3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από 4 ώρες χωρίς UV - Βάση									
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	58,33	25,27	-6,58	58,42	25,12	-6,54	58,15	24,99	-6,52
2	57,54	23,77	-7,08	57,54	23,97	-7,16	57,82	24,07	-7,19
3	56,79	22,98	-5,88	56,72	23,26	-6,07	56,80	23,38	-6,08
4	57,25	23,51	-6,05	57,24	23,70	-6,11	57,27	23,72	-6,14
5	56,88	22,72	-5,82	56,85	22,67	-5,87	56,88	22,40	-5,80

**Πιν. Ι.ΙΙ. 28** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρον στην βάση του δείγματος WRb1 μετά από 4 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV - Βάση									
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
WRb1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	58,39	24,80	-6,35	58,33	24,72	-6,45	58,28	24,90	-6,42
2	58,76	22,96	-6,45	57,77	23,55	-6,88	57,76	23,44	-6,86
3	56,89	22,97	-5,73	56,60	22,98	-5,88	56,89	22,79	-5,76
4	57,50	23,63	-5,93	57,27	23,47	-5,91	57,35	23,52	-5,88
5	57,08	22,12	-5,58	57,04	22,13	-5,59	57,02	22,10	-5,63

**Πιν. I.II. 29** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος WRb1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολία.

White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%						
WRb1 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
3 >< 4	62,08	-0,27	2,49	61,89	-0,33	2,52
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%						
WRb2 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
2 >< 3	61,01	-0,25	2,77	60,85	-0,24	2,75
White photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%						
WRb3 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
3 >< 4	62,77	-0,23	2,76	62,66	-0,26	2,75

**Πιν. I.II. 30** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα WRb1, WRb2, WRb3 σε 1 σημείο όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour) - Βάση									
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	56,83	24,17	-7,47	56,99	24,40	-7,49	57,26	23,74	-7,31
2	57,28	25,41	-7,10	57,37	25,47	-7,16	57,33	25,56	-7,11
3	56,28	25,67	-7,68	56,48	25,59	-7,70	56,73	25,23	-7,51
4	58,01	24,91	-7,43	58,00	24,07	-7,22	58,13	24,51	-7,28
5	57,45	23,23	-6,80	57,36	23,74	-7,07	57,29	23,80	-7,05
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	57,22	23,10	-7,13	57,37	22,62	-7,14	57,08	23,05	-7,22
2	58,95	23,84	-7,48	58,98	24,11	-7,66	58,80	23,73	-7,46
3	58,20	22,93	-6,70	58,25	22,75	-6,79	57,90	22,59	-6,74
4	56,86	23,67	-6,89	57,05	23,56	-6,92	56,79	23,65	-6,94
5	58,50	21,51	-6,17	58,63	21,39	-6,33	58,59	21,29	-6,17
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	58,45	25,04	-7,64	57,87	24,82	-7,66	58,14	24,99	-7,75
2	58,42	25,15	-7,22	58,47	25,19	-7,29	58,56	25,08	-7,31
3	57,92	23,86	-6,78	57,83	23,88	-6,71	57,90	23,96	-6,68
4	58,61	23,33	-6,83	58,63	23,48	-6,83	58,61	23,39	-6,88
5	57,83	22,77	-6,35	57,85	22,75	-6,36	57,86	23,00	-6,50

**Πιν. Ι.Ι. 31** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση των δειγμάτων BRa1, BRa2, BRa3 (50% φωτοκαταλυτικό γκρι τσιμέντο / 50% απλό – μη φωτοκαταλυτικό) πριν την ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών - Βάση									
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	58,20	20,70	-4,68	57,93	20,42	-4,68	58,44	20,25	-4,65
2	59,44	21,34	-4,96	59,36	21,75	-5,05	59,39	21,77	-5,08
3	59,03	20,61	-4,58	58,57	20,87	-4,58	58,85	20,87	-4,66
4	57,93	21,33	-4,59	57,55	21,78	-4,61	57,33	21,86	-4,62
5	59,99	17,00	-2,69	59,93	17,25	-2,72	60,07	17,30	-2,77

Πιν. Ι.ΙΙ. 32 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRa2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών - Βάση									
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	61,18	18,92	-1,51	61,16	18,94	-1,58	61,19	19,00	-0,42
2	61,00	19,60	-1,45	60,93	19,63	-1,45	61,13	19,46	-0,88
3	60,66	18,45	-1,20	60,79	18,47	-1,27	61,28	17,49	-0,65
4	61,25	17,48	-0,94	61,23	17,49	-0,96	61,16	17,04	-1,45
5	60,79	15,85	-0,37	60,70	16,09	-0,51	60,80	15,84	-1,50

Πιν. Ι.ΙΙ. 33 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRa3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από 4 ώρες χωρίς UV - Βάση									
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	56,89	24,62	-6,80	56,88	24,41	-6,80	56,89	24,21	-6,79
2	57,16	25,54	-6,41	57,35	25,12	-6,27	57,19	25,40	-6,41
3	56,61	24,88	-6,72	56,49	25,59	-6,99	56,54	25,68	-7,02
4	57,83	23,69	-6,37	57,80	24,31	-6,61	57,79	24,03	-6,55
5	57,39	22,46	-5,86	57,13	23,49	-6,30	57,10	23,43	-6,31

Πιν. Ι.ΙΙ. 34 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRa1 μετά από 4 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV - Βάση									
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%									
BRa1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	57,49	23,46	-6,32	56,70	23,92	-6,58	57,36	22,45	-6,09
2	57,19	25,35	-6,30	56,65	24,48	-6,07	57,10	24,76	-6,09
3	56,95	25,30	-6,72	57,26	24,01	-6,19	56,50	25,29	-6,86
4	58,41	24,56	-6,49	57,84	24,26	-6,51	57,69	24,22	-6,53
5	57,44	22,81	-6,01	57,30	22,80	-5,97	57,14	23,01	-6,10

*Πιν. Ι.ΙΙ. 35* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRa1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολία.

Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%						
BRa1 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
1 >< 4	63,12	-0,41	3,10	63,10	-0,39	3,24
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%						
BRa2 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
1 >< 4	63,87	-0,14	3,41	64,13	-0,31	3,15
Black photocatalytic 50% / Sample Titan (Reference) 50%						
BRa3 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
3 >< 4	63,95	-0,29	4,09	63,96	-0,25	4,13

*Πιν. Ι.ΙΙ. 36* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα BRa1, BRa2, BRa3 σε 1 σημείο όπου δεν υπάρχει χρωστική.



Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour) - Βάση									
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,41	22,91	-7,27	55,85	23,02	-7,32	55,78	23,02	-7,34
2	55,55	23,96	-7,12	55,63	23,09	-6,72	55,26	23,67	-7,21
3	55,08	22,58	-6,23	55,30	22,74	-6,19	55,21	22,69	-6,28
4	55,24	23,45	-7,36	55,35	23,59	-7,52	55,22	23,47	-7,44
5	55,80	21,42	-6,64	55,70	21,71	-6,80	55,71	21,69	-6,82
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,63	24,28	-6,70	55,47	24,17	-6,76	55,59	24,25	-6,76
2	55,41	23,10	-6,74	55,57	23,06	-6,77	55,56	23,10	-6,82
3	55,75	22,20	-5,84	55,95	22,24	-5,39	56,03	22,16	-5,86
4	55,46	23,42	-6,83	55,60	23,41	-6,81	55,41	23,51	-6,93
5	55,39	21,87	-6,38	55,46	21,67	-6,37	55,39	21,86	-6,45
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	56,25	22,72	-6,49	56,23	22,61	-6,54	56,27	22,78	-6,53
2	56,64	21,66	-5,84	56,57	21,71	-5,85	56,55	21,67	-5,86
3	56,19	22,44	-7,16	56,23	22,89	-7,33	56,49	22,27	-7,15
4	55,99	22,30	-6,71	56,14	21,85	-6,70	56,14	21,89	-6,71
5	56,14	20,91	-6,27	56,13	20,89	-6,32	56,15	20,90	-6,33

**Πιν. Ι.ΙΙ. 37** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματομέτρου στην βάση των δειγμάτων BRb1, BRb2, BRb3 (25% φωτοκαταλυτικό γκρι τσιμέντο / 75% απλό – μη φωτοκαταλυτικό) πριν την ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών - Βάση									
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	56,11	22,67	-4,61	56,18	22,58	-4,61	56,02	22,48	-4,63
2	56,13	21,54	-5,03	56,26	21,83	-5,04	56,26	21,90	-5,03
3	56,24	20,71	-4,31	56,17	20,92	-4,21	56,31	20,95	-4,21
4	56,06	22,23	-5,10	55,93	22,23	-5,13	55,92	22,21	-5,13
5	56,32	19,60	-4,10	56,30	19,63	-4,11	56,23	19,52	-4,10

**Πιν. Ι.ΙΙ. 38** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRb2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών - Βάση									
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	58,83	17,31	-1,19	58,41	17,74	-1,27	58,48	17,61	-1,25
2	59,10	15,73	-0,27	59,04	15,49	-0,16	58,97	15,48	-0,15
3	58,96	17,15	-1,67	58,91	16,99	-1,64	58,81	16,92	-1,65
4	58,57	17,22	-1,53	58,57	17,19	-1,51	58,59	17,35	-1,54
5	58,82	14,32	-0,74	59,05	14,93	-0,82	58,99	14,86	-0,84

**Πιν. Ι.ΙΙ. 39** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRb3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από 4 ώρες χωρίς UV - Βάση									
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,71	22,61	-6,52	55,78	22,76	-6,61	55,68	22,74	-6,63
2	55,47	23,89	-6,38	55,11	23,56	-6,46	55,31	23,85	-6,44
3	55,24	22,80	-5,45	55,01	22,81	-5,51	55,15	22,79	-5,51
4	55,02	23,23	-6,66	54,78	23,15	-6,67	54,88	23,09	-6,68
5	56,09	20,26	-5,49	55,77	21,19	-5,98	55,75	21,18	-5,98

**Πιν. Ι.ΙΙ. 40** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRb1 μετά από 4 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV - Βάση									
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%									
BRb1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,90	22,45	-6,33	55,54	22,19	-6,36	55,93	22,23	-6,40
2	55,63	23,64	-6,24	55,47	23,42	-6,27	55,30	22,74	-6,04
3	55,40	22,45	-5,22	55,39	22,46	-5,27	55,31	22,42	-5,32
4	55,59	23,00	-6,53	55,61	22,98	-6,56	55,28	22,69	-6,43
5	56,19	20,43	-5,60	56,12	20,47	-5,67	56,07	20,26	-5,62

**Πιν. I.II. 41** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRb1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολία.

Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%						
BRb1 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
3 >< 4	60,09	-0,24	2,86	59,98	-0,36	2,85
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%						
BRb2 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
2 >< 3	60,55	-0,38	3,12	60,58	-0,33	3,15
Black photocatalytic 25% / Sample Titan (Reference) 75%						
BRb3 (Χωρίς χρωστική)						
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b
1 >< 4	61,22	-0,36	2,88	61,16	-0,40	2,92

**Πιν. I.II. 42** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα BRb1, BRb2, BRb3 σε 1 σημείο όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour) - Βάση									
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	54,61	24,71	-7,02	55,30	22,85	-6,31	55,13	22,99	-6,43
2	54,89	22,32	-6,27	54,95	22,29	-6,28	55,03	22,13	-6,22
3	55,25	21,06	-5,22	55,03	21,74	-5,58	55,03	21,31	-5,45
4	54,94	22,82	-5,42	54,97	23,10	-5,54	54,86	23,03	-5,54
5	56,19	22,70	-6,50	56,17	22,62	-6,47	56,14	22,55	-6,60
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	54,81	20,26	-5,07	54,59	21,36	-5,58	54,53	21,55	-5,86
2	54,06	22,08	-5,57	53,96	22,54	-5,92	54,25	22,28	-5,76
3	55,11	21,52	-5,31	54,82	22,01	-5,49	55,45	20,44	-5,00
4	54,01	22,21	-5,66	54,60	20,81	-5,33	54,65	21,68	-5,80
5	55,40	22,83	-6,78	55,27	22,89	-6,90	55,35	22,82	-6,88
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	52,95	23,59	-6,82	53,20	23,46	-6,74	53,03	23,52	-6,83
2	54,68	22,56	-6,94	54,58	22,62	-7,01	54,97	21,87	-6,71
3	55,34	24,11	-6,52	55,62	24,13	-6,62	55,59	23,82	-6,51
4	54,29	21,35	-5,84	53,87	22,32	-6,37	54,11	21,76	-6,39
5	55,78	21,56	-6,56	55,82	21,57	-6,63	55,85	21,56	-6,68

**Πιν. Ι.ΙΙ. 43** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρον στην βάση των δειγμάτων WRc1, WRc2, WRc3 (10% φωτοκαταλυτικό λευκό τσιμέντο / 90% απλό – μη φωτοκαταλυτικό) πριν την ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 4 ωρών - Βάση									
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,19	20,55	-4,62	55,08	20,71	-4,69	55,01	21,10	-4,98
2	55,05	19,98	-4,27	55,18	21,24	-4,80	54,76	21,38	-4,80
3	55,71	20,31	-4,19	55,50	20,45	-4,26	55,36	20,98	-4,39
4	55,43	18,59	-3,88	55,54	20,30	-4,65	55,55	20,25	-4,67
5	56,11	21,19	-5,74	56,01	21,09	-5,76	56,02	21,20	-5,79

Πιν. Ι.Π. 44 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος WRc2 μετά από 4 ώρες ακτινοβολήσης.

Μέτρηση μετά από ακτινοβολήση 26 ωρών - Βάση									
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	56,40	17,46	-1,68	56,42	17,37	-1,66	56,76	16,96	-1,53
2	57,46	16,60	-2,08	57,28	16,12	-2,05	57,62	16,34	-2,07
3	58,42	17,53	-1,60	58,00	18,02	-1,69	57,92	18,27	-1,74
4	56,87	16,27	-1,74	56,76	16,43	-1,75	56,65	16,44	-1,78
5	58,42	16,37	-2,40	58,31	16,31	-2,51	58,45	16,50	-2,42

Πιν. Ι.Π. 45 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος WRc3 μετά από 26 ώρες ακτινοβολήσης.

Μέτρηση μετά από 4 ώρες χωρίς UV - Βάση									
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	54,93	24,51	-7,07	54,91	24,29	-7,07	54,94	24,24	-7,06
2	55,38	21,91	-6,29	55,11	21,84	-6,31	55,83	20,22	-5,66
3	55,12	21,94	-5,72	55,13	21,69	-5,71	54,88	22,01	-5,91
4	54,96	22,56	-5,48	55,01	22,73	-5,47	54,88	22,59	-5,56
5	56,42	22,31	-6,48	56,51	22,28	-6,51	56,51	22,06	-6,39

Πιν. Ι.Π. 46 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος WRc1 μετά από 4 ώρες χωρίς ακτινοβολήση.

Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV - Βάση									
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,41	23,32	-6,34	54,98	24,41	-6,85	55,02	24,24	-6,80
2	55,22	21,59	-5,97	55,47	21,72	-6,02	55,29	21,71	-6,05
3	55,38	20,58	-4,99	54,92	21,27	-5,52	55,19	21,77	-5,53
4	55,05	22,37	-5,24	54,90	22,11	-5,26	54,89	22,43	-5,33
5	56,49	21,83	-6,14	56,64	22,13	-6,19	56,49	22,08	-6,20

**Πιν. Ι.Π. 47** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος WRc1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολία.

White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc1 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >> 2	59,90	-0,16	3,14	60,06	-0,17	3,17	60,46	-0,19	3,13
1 >> 4	60,86	-0,16	3,14	60,92	-0,17	3,15	60,89	-0,16	3,16
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc2 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >> 4	59,25	-0,29	3,22	59,37	-0,28	3,22	59,23	-0,31	3,22
3 >> 4	61,30	-0,19	3,12	61,27	-0,21	3,10	61,33	-0,19	3,12
White photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
WRc3 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >> 2	59,83	-0,17	3,09	59,95	-0,24	3,00	59,65	-0,07	3,18
2 >> 3	60,29	-0,18	3,07	60,17	-0,21	3,12	60,46	-0,21	3,12

**Πιν. Ι.Π. 48** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα WRc1, WRc2, WRc3 σε 2 σημεία όπου δεν υπάρχει χρωστική.

Μέτρηση πριν την ακτινοβόληση (0 Hour) - Βάση									
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,15	21,07	-6,03	55,72	21,08	-6,04	55,79	19,80	-5,50
2	55,61	22,35	-5,95	55,47	22,33	-6,05	56,38	20,73	-5,34
3	55,52	21,81	-5,45	54,86	22,28	-6,00	55,35	22,50	-5,76
4	56,09	24,29	-7,18	55,92	24,23	-7,31	56,07	24,26	-7,26
5	56,04	21,88	-5,99	56,00	21,29	-5,70	55,98	22,08	-6,25
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	54,48	21,55	-6,29	54,82	21,53	-6,33	55,08	21,56	-6,32
2	54,61	23,25	-6,40	54,52	23,43	-6,60	54,45	23,39	-6,61
3	55,21	22,21	-6,41	54,98	23,12	-6,79	55,12	22,58	-6,62
4	54,79	21,85	-6,34	54,66	21,72	-6,49	54,65	21,48	-6,47
5	53,76	26,13	-7,24	53,90	26,30	-7,22	53,81	25,76	-7,20
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,09	21,07	-6,34	55,43	20,16	-5,99	55,27	20,61	-6,24
2	55,60	22,53	-6,45	55,41	22,68	-6,63	55,53	22,61	-6,60
3	55,55	22,70	-6,19	55,62	22,46	-6,10	55,64	22,47	-6,17
4	55,44	22,70	-6,56	55,34	22,75	-6,64	55,48	22,51	-6,56
5	55,89	22,33	-6,20	55,92	22,30	-6,21	56,17	21,83	-6,09

**Πιν. Ι.Π. 49** Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση των δειγμάτων BRc1, BRc2, BRc3 (10% φωτοκαταλυτικό γκρι τσιμέντο / 90% απλό – μη φωτοκαταλυτικό) πριν την ακτινοβόληση.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 4 ωρών - Βάση									
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc2									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,08	19,77	-4,97	55,56	19,84	-5,05	55,38	19,62	-5,02
2	55,45	21,36	-4,97	55,22	21,63	-5,14	55,30	21,44	-5,07
3	55,72	21,53	-5,29	55,78	21,17	-5,23	55,86	21,46	-5,30
4	56,13	19,43	-4,34	55,17	20,22	-5,10	55,27	20,43	-5,09
5	54,98	23,88	-5,43	54,77	23,73	-5,43	54,85	24,08	-5,50

Πιν. I.II. 50 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRc2 μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από ακτινοβόληση 26 ωρών - Βάση									
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc3									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	57,67	15,44	-1,90	57,82	15,84	-2,00	57,99	15,35	-1,86
2	58,46	16,67	-1,75	58,75	16,36	-1,69	58,34	16,51	-1,80
3	58,40	17,21	-1,58	58,48	16,89	-1,61	58,48	17,07	-1,56
4	57,76	17,90	-2,25	57,78	17,95	-2,26	57,85	17,88	-2,08
5	58,80	16,29	-1,66	58,78	15,84	-1,51	58,79	16,62	-1,79

Πιν. I.II. 51 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRc3 μετά από 26 ώρες ακτινοβόλησης.

Μέτρηση μετά από 4 ώρες χωρίς UV - Βάση									
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,86	21,08	-6,06	55,74	21,28	-6,25	55,86	20,90	-6,11
2	55,68	22,37	-6,06	55,55	22,43	-6,19	55,57	22,41	-6,22
3	54,66	22,89	-6,23	55,12	22,39	-5,96	55,13	22,70	-6,00
4	56,36	24,11	-7,17	56,21	23,86	-7,19	56,49	23,81	-7,12
5	56,15	21,40	-5,75	56,07	21,91	-6,20	55,91	21,68	-6,17

Πιν. I.II. 52 Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRc1 μετά από 4 ώρες χωρίς ακτινοβόληση.



Μέτρηση μετά από 26 ώρες χωρίς UV - Βάση									
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc1									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	55,89	21,17	-5,87	56,00	20,81	-5,78	55,91	21,02	-5,92
2	55,79	22,38	-5,94	55,93	22,20	-5,80	55,82	22,24	-5,89
3	54,56	23,02	-6,13	55,15	22,23	-5,72	54,68	22,63	-6,11
4	56,47	23,69	-6,78	56,52	24,00	-6,93	56,56	23,73	-6,85
5	56,36	21,80	-5,91	56,23	21,78	-5,93	56,39	21,78	-5,98

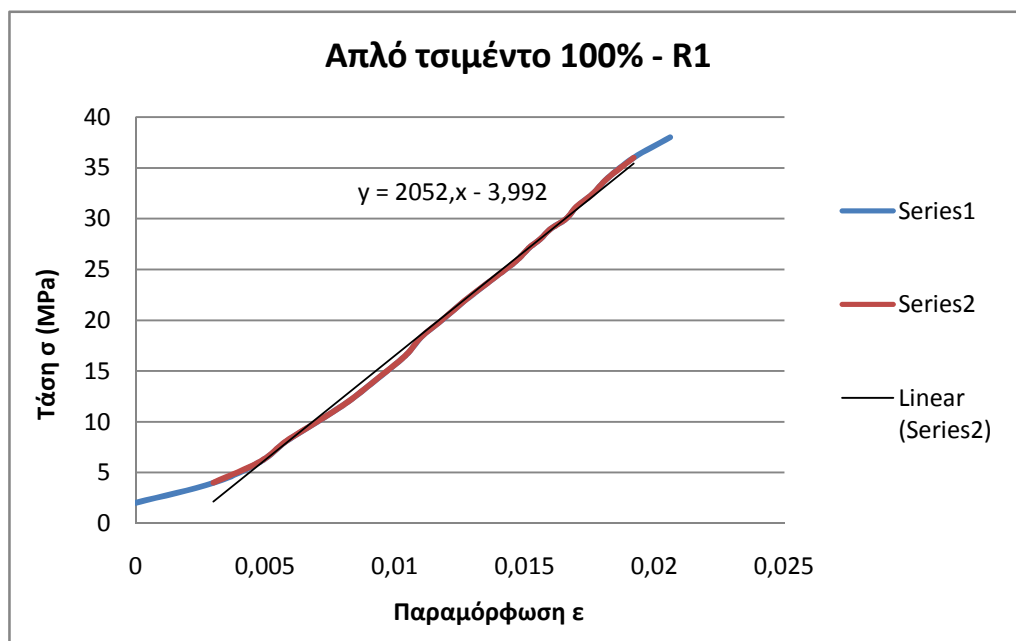
*Πιν. Ι.ΙΙ. 53* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στην βάση του δείγματος BRc1 μετά από 26 ώρες χωρίς ακτινοβολήση.

Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc1 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >> 4	60,94	-0,24	3,23	61,26	-0,31	3,23	61,17	-0,30	3,21
3 >> 4	61,09	-0,26	3,43	61,17	-0,26	3,44	61,07	-0,27	3,41
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc2 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >> 2	60,38	-0,32	3,25	60,31	-0,36	3,22	60,65	-0,31	3,34
1 >> 4	60,66	-0,29	2,97	60,68	-0,27	3,05	60,36	-0,28	3,11
Black photocatalytic 10% / Sample Titan (Reference) 90%									
BRc3 (Χωρίς χρωστική)									
Σημείο	1 μέτρηση			2 μέτρηση			3 μέτρηση		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1 >> 2	60,79	-0,36	3,05	60,84	-0,36	3,05	60,78	-0,34	3,04
1 >> 4	60,50	-0,27	3,19	60,52	-0,27	3,18	60,47	-0,28	3,20

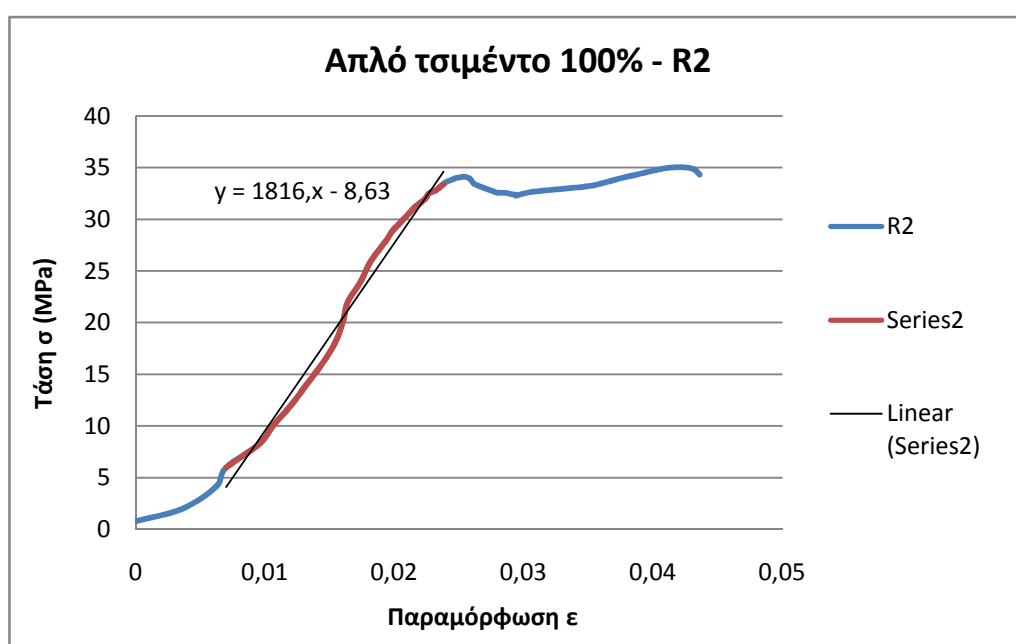
*Πιν. Ι.ΙΙ. 54* Αποτελέσματα μετρήσεων χρωματόμετρου στα δείγματα BRc1, BRc2, BRc3 σε 2 σημεία όπου δεν υπάρχει χρωστική.

## II. Διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης των δοκιμών που υποβλήθηκαν σε δοκιμή αντοχής σε θλίψη

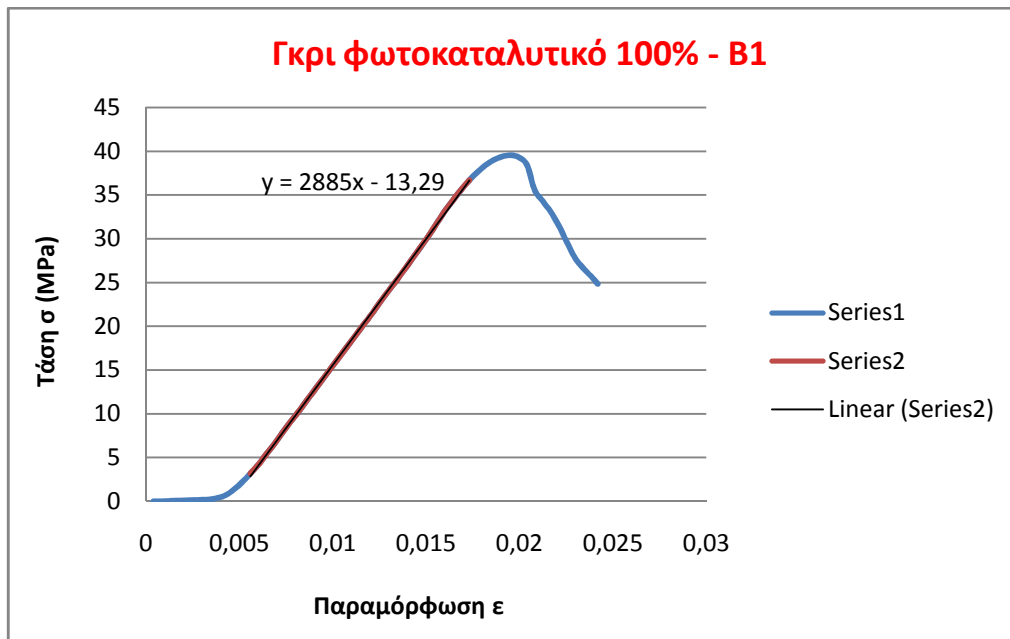
Στα διαγράμματα που ακολουθούν διακρίνονται οι καμπύλες φόρτισης για τα δοκίμια που εξετάστηκαν. Επιπλέον πάνω στο διάγραμμα φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας που προκύπτει από την κλίση της καμπύλης. Έχει γίνει διαχωρισμός των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε θλιπτική φόρτιση στο εργαστήριο των Τοπογράφων από εκείνα που εξετάστηκαν στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη), καθώς οι τίτλοι των διαγραμμάτων για τα τελευταία είναι κόκκινου χρώματος.



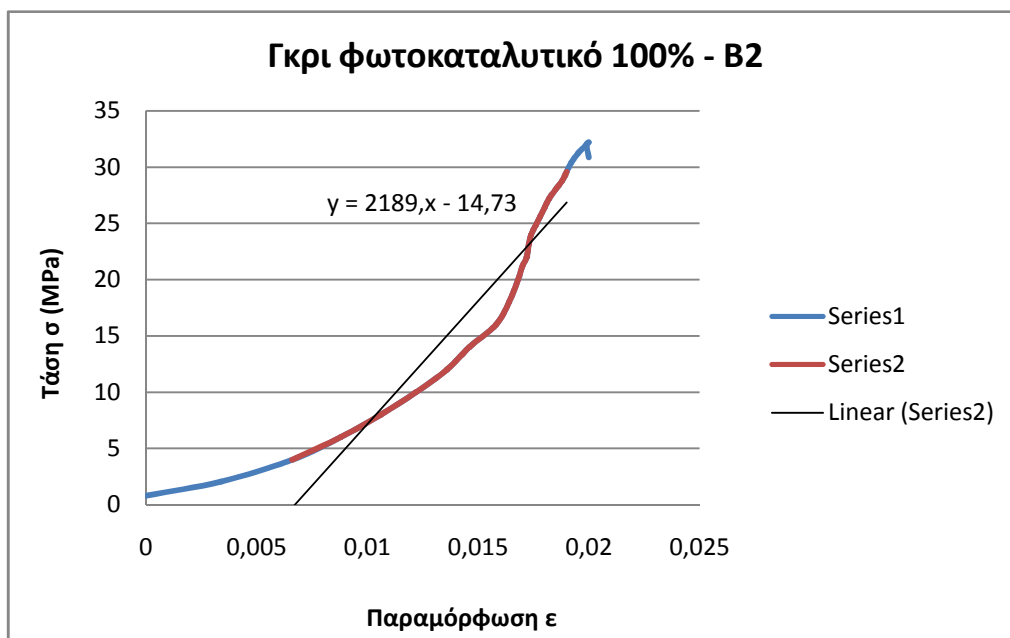
*Διαγρ. II. 1* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το R1, 100% απλό – μη φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.



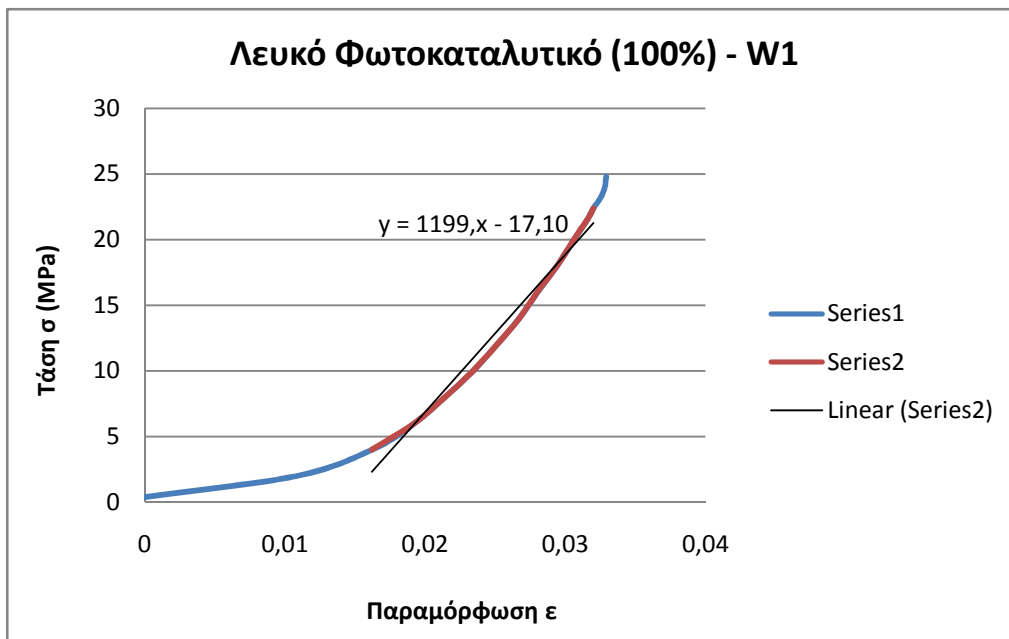
*Διαγρ. II. 2* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το R2, 100% απλό – μη φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.



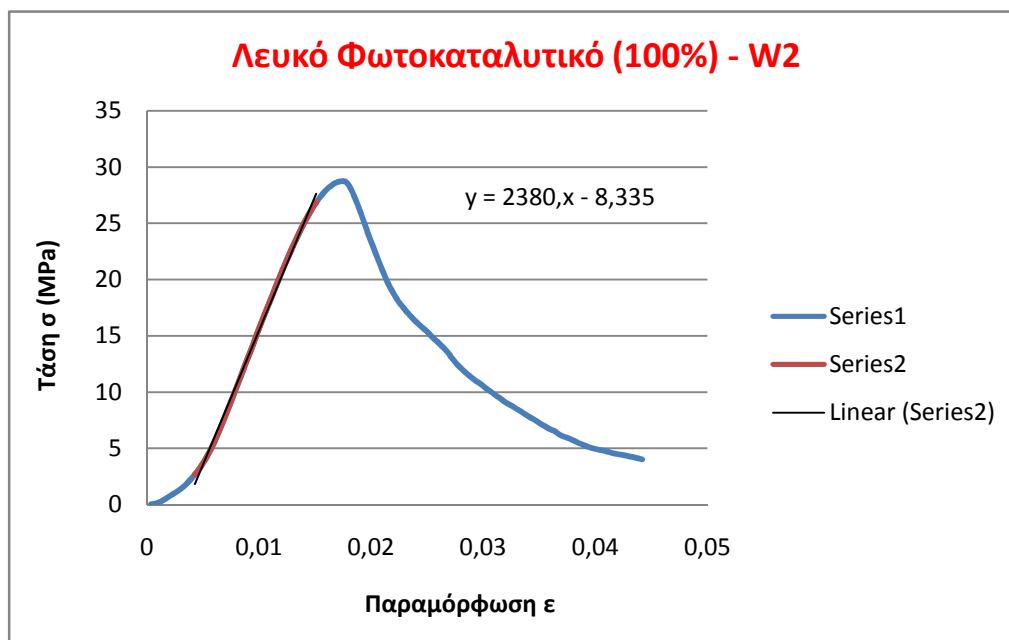
*Διαγρ. Π. 3* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το B1, 100% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη).



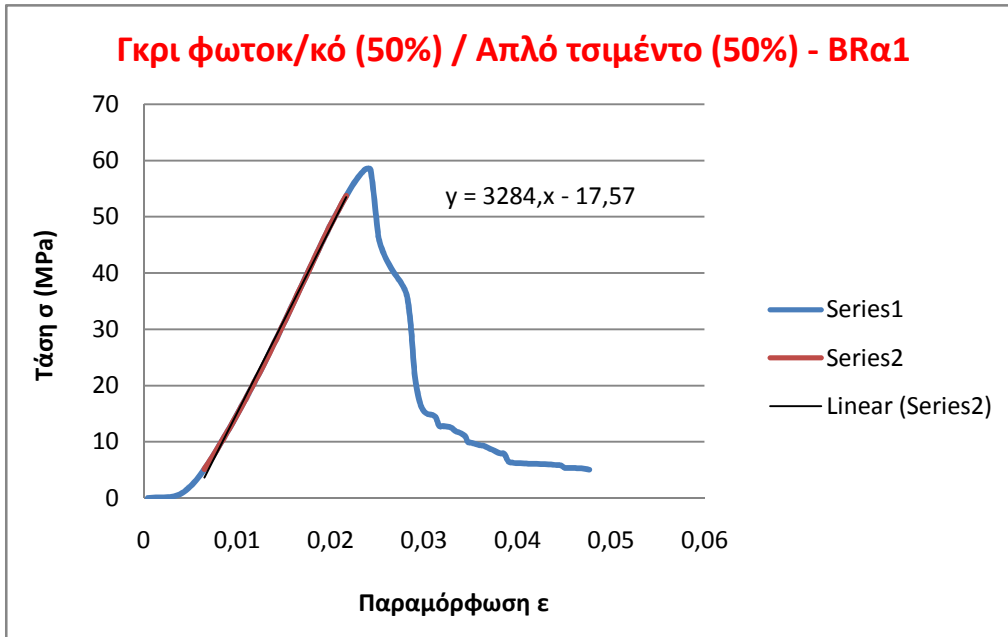
*Διαγρ. Π. 4* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το B2, 100% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.



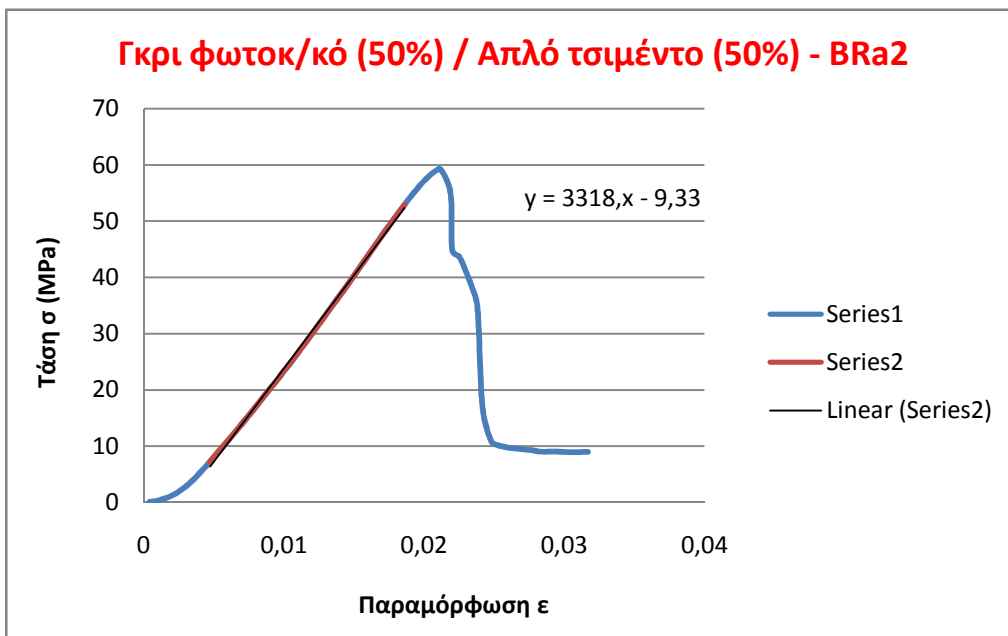
*Διαγρ. ΙΙ. 5* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το W1, 100% λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.



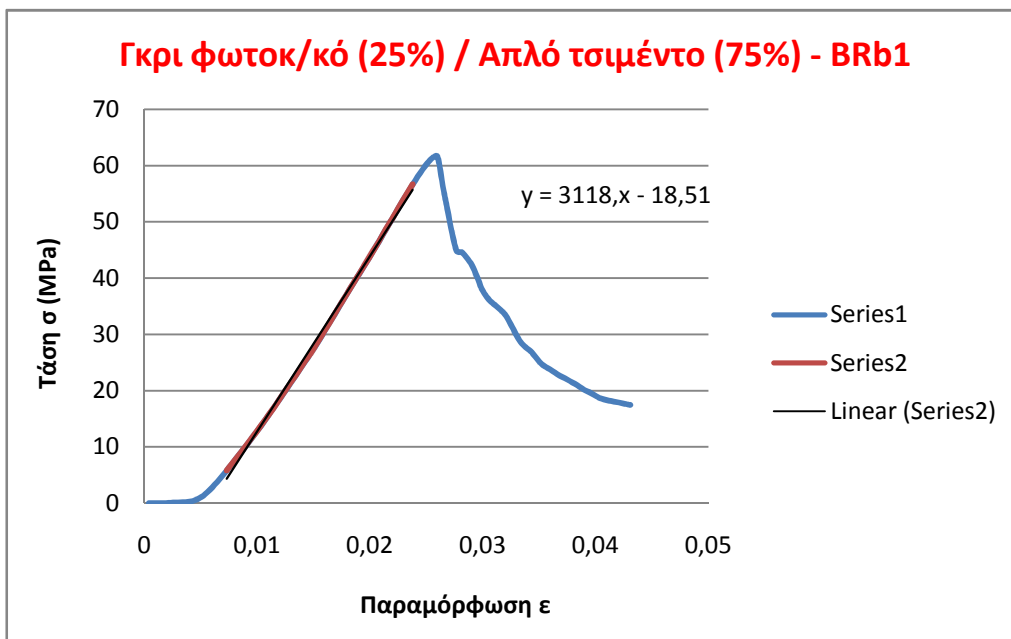
*Διαγρ. ΙΙ. 6* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το W2, 100% λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη).



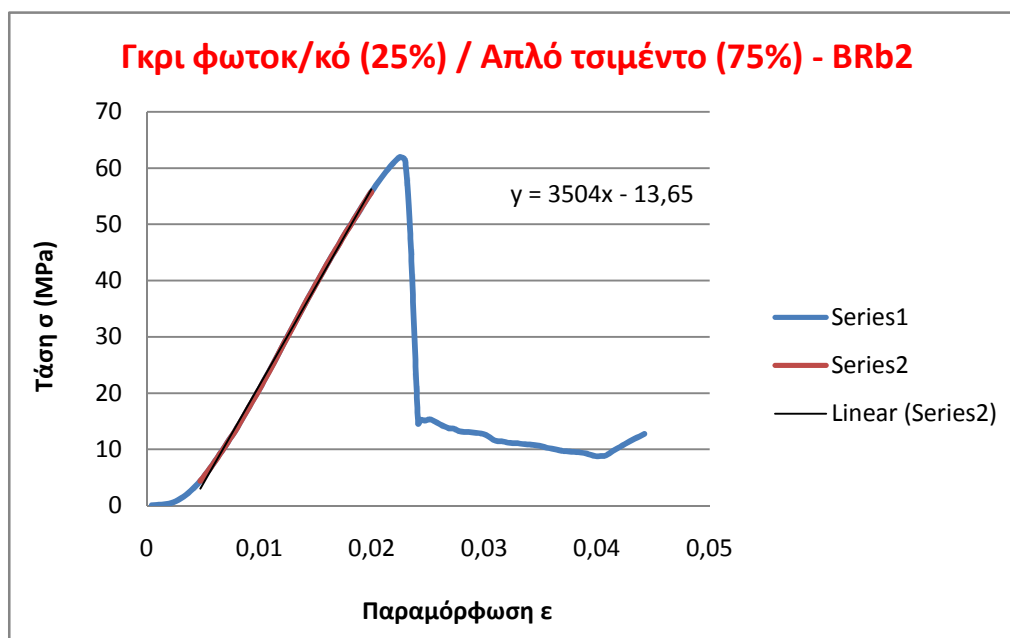
*Διαγρ. II. 7 Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το BRα1, 50% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη).*



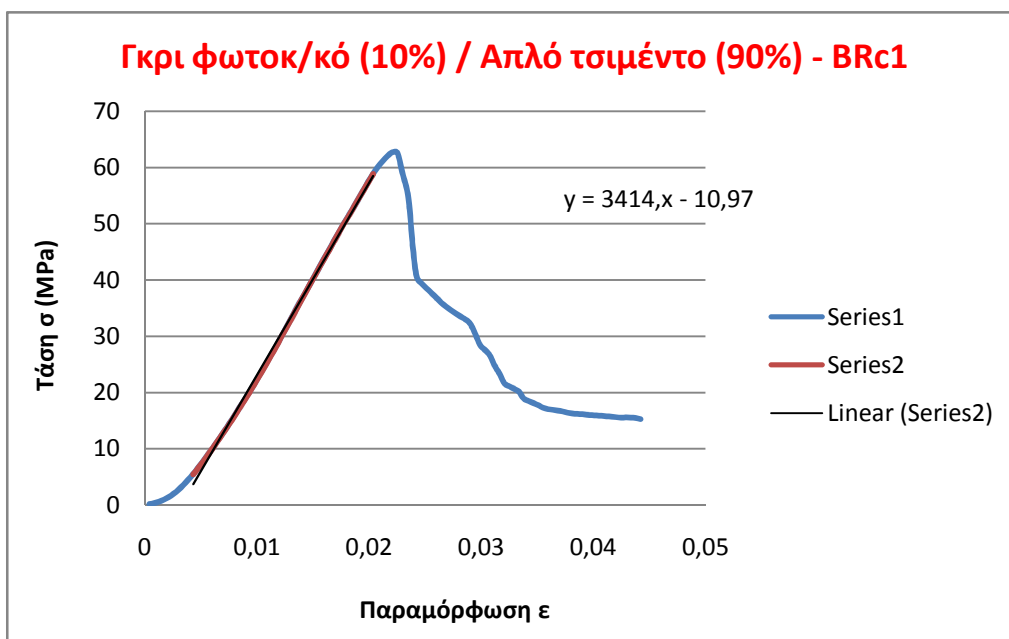
*Διαγρ. II. 8 Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το BRα2, 50% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη).*



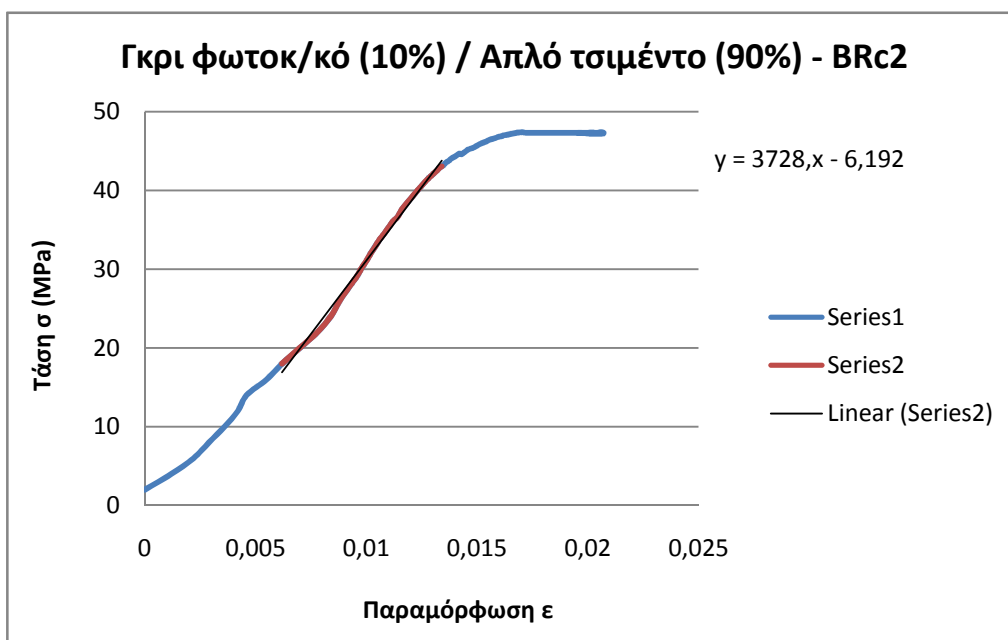
*Διαγρ. ΙΙ. 9* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το BRb1, 25% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη).



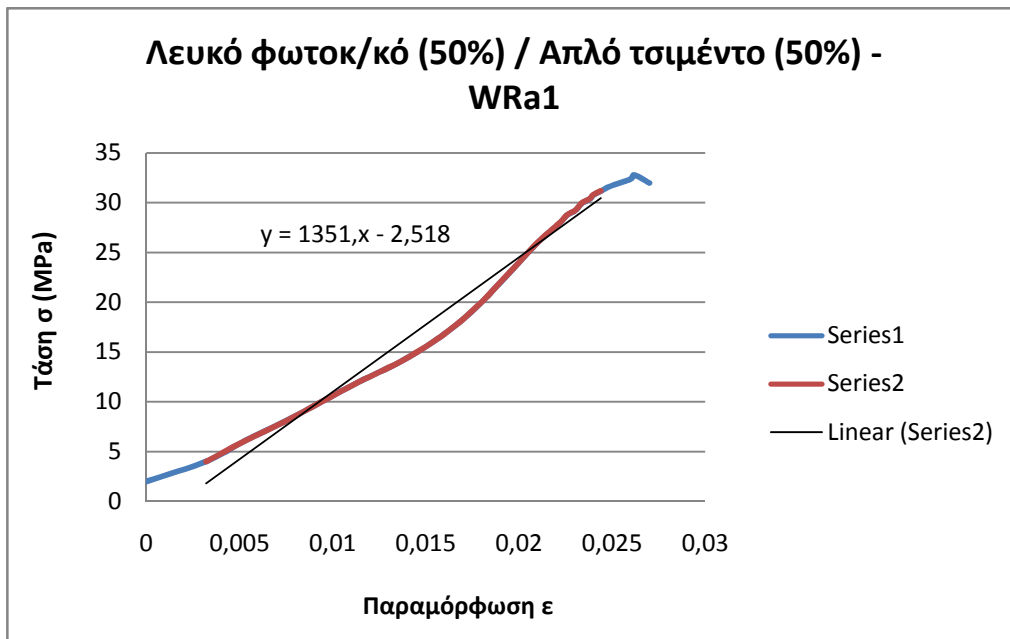
*Διαγρ. ΙΙ. 10* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το BRb2, 25% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη).



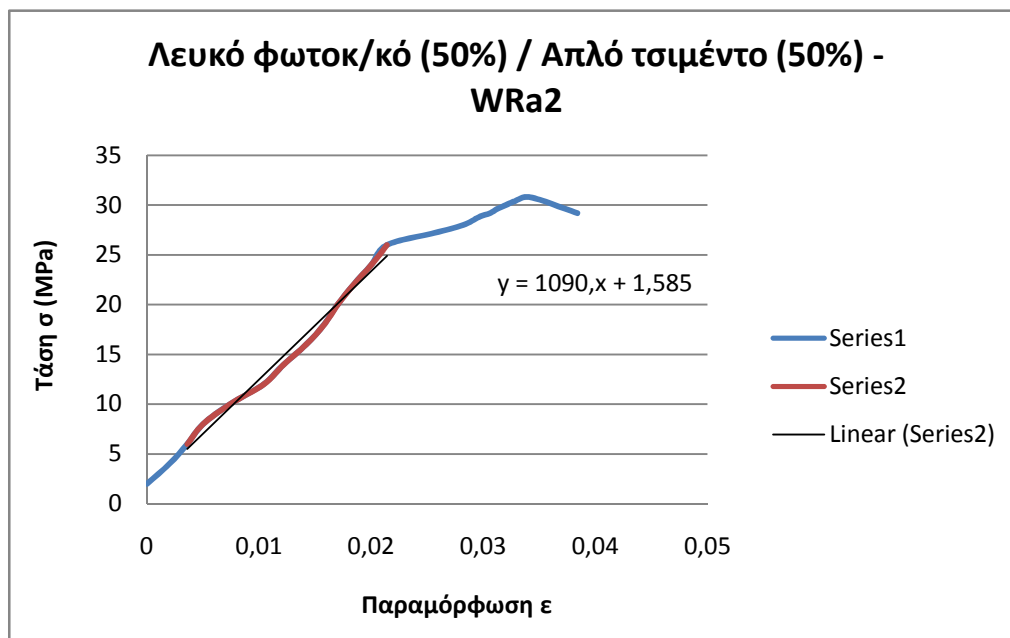
*Διαγρ. Π. 11* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το BRc1, 10% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη).



*Διαγρ. Π. 12* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το BRc2, 10% γκρι φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.

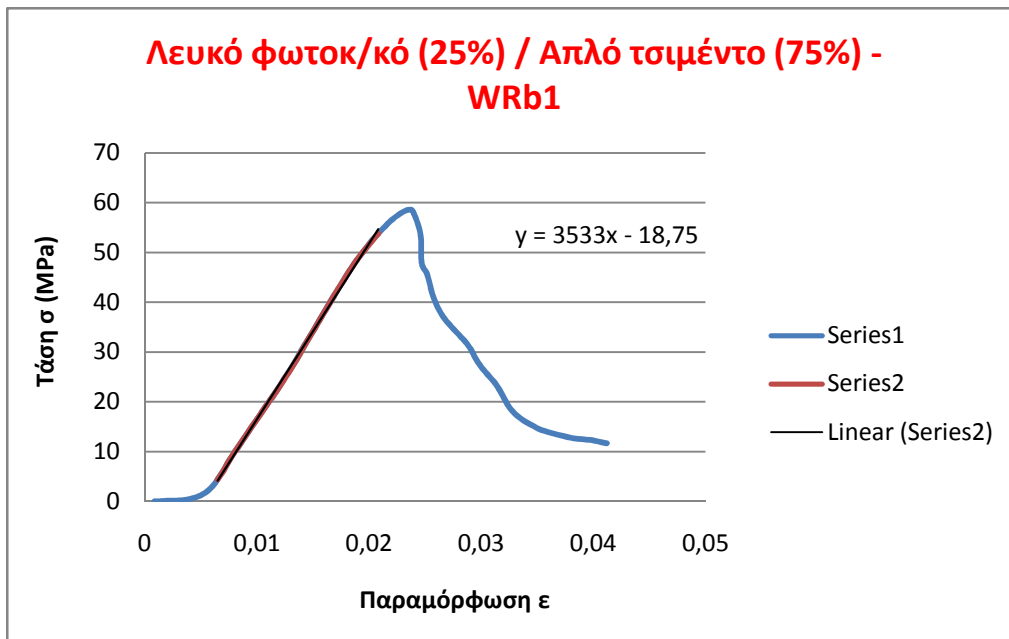


*Διαγρ. Π. 13* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το WRa1, 50% λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.

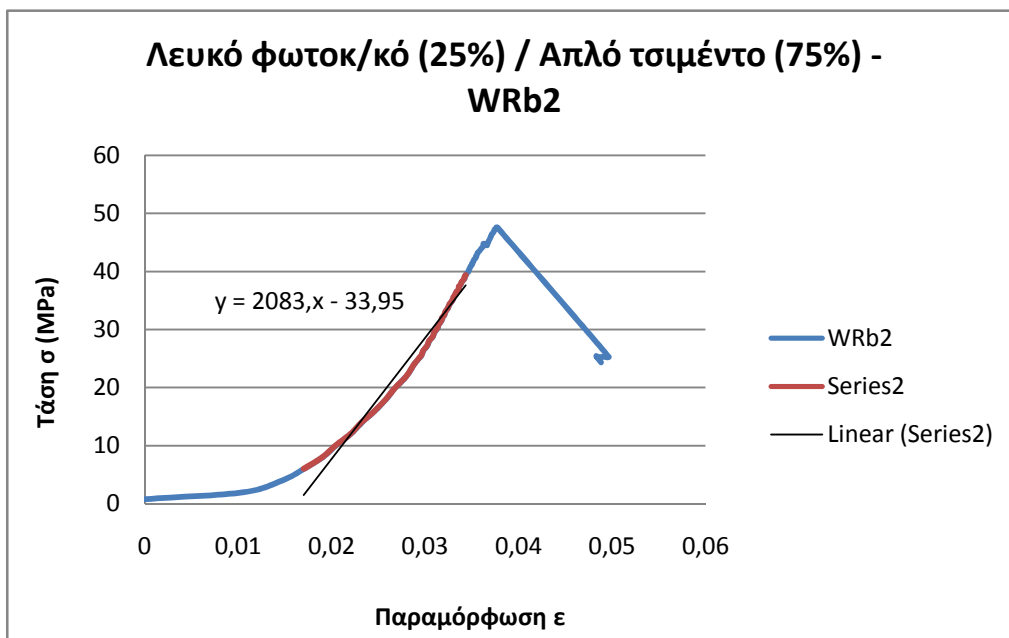


*Διαγρ. Π. 14* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το WRa2, 50% λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.

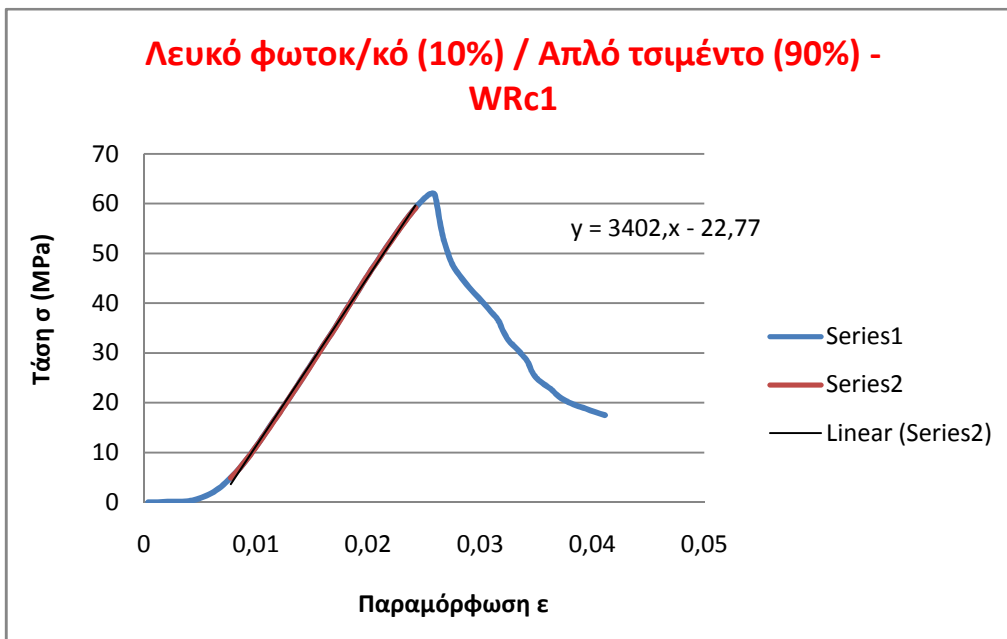




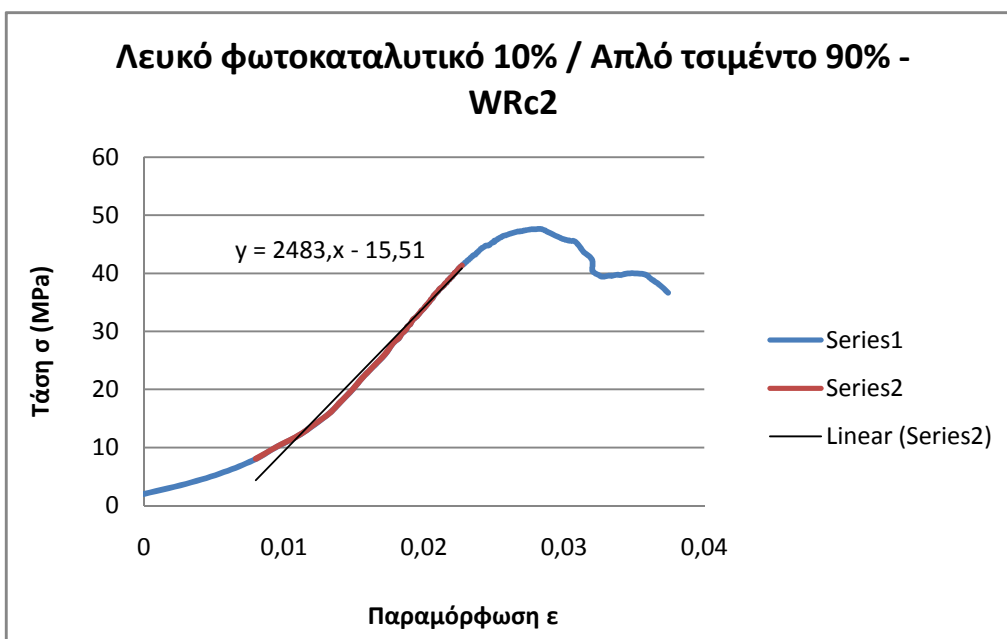
*Διαγρ. Π. 15* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το WRb1, 25% λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη).



*Διαγρ. Π. 16* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το WRb2, 25% λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.



*Διαγρ. II. 17* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το WRc1, 10% λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο. Στο εργαστήριο του κτιρίου Αντοχής Υλικών (κτίριο Θεοχάρη)



*Διαγρ. II. 18* Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης όπου επιπλέον φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας για το WRc2, 10% λευκό φωτοκαταλυτικό τσιμέντο.

## **ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ**

Όνοματεπώνυμο: Παπαλεξανδράτου Ευαγγελία

Ημερομηνία γέννησης: 8 Σεπτεμβρίου 1985

### **Σπουδές**

---

<b>2011- σήμερα</b>	<b>Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο</b> Σχολή Χημικών Μηχανικών Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών: «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»
<b>2004-2011</b>	<b>Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο</b> Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών Βαθμός Διπλώματος: 8,04

### **Υποτροφίες**

---

<b>2006-2010</b>	Υποτροφία από το Πολιτιστικό Σωματείο « <b>Δωδεκανησιακή Μέλισσα</b> »
<b>2011- σήμερα</b>	Υποτροφία από το <b>Ίδρυμα Μποδοσάκη</b>