



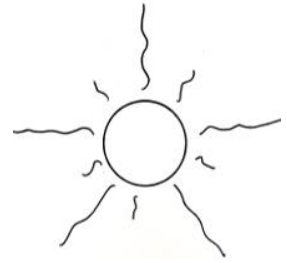
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Αυτοκαθαριζόμενα πολυλειτουργικά υμένια για την προστασία αρχιτεκτονικών επιφανειών

Διπλωματική εργασία
Κρασουδάκη Θέμις

Επιβλέπων:
Μπακόλας Αστέριος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

2020



© Εξώφυλλο & Οπισθόφυλλο: Κρασουδάκης Αντώνιος
Σκίτσα: Κρασουδάκη Θέμις

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης κατά το ακαδημαϊκό έτος 2020-2021 υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Μπακόλα Αστέριου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υπεύθυνό μου κ. Μπακόλα Αστέριο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ σε ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον θέμα αλλά και για την εμπιστοσύνη, καθοδήγηση και υποστήριξη που μου έδειξε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής αυτής εργασίας σε μια τόσο απαιτητική, όχι μόνον ακαδημαϊκά, χρονιά.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου αξίζω στην Καθηγήτρια Μαραβελάκη Παγώνα – Νόνη για την εμπιστοσύνη μου έδειξε να εργαστώ στο εργαστήριό της προκειμένου να υλοποιήσω την διπλωματική μου εργασία. Την ευχαριστώ για την διαρκή υποστήριξη της η οποία συντέλεσε καταλυτικά στην ακαδημαϊκή και προσωπική ανέλιξη μου, αλλά και για τις ευκαιρίες που μου έδωσε για τις οποίες είμαι ευγνώμων.

Θα ήθελα, ακόμη, να ευχαριστήσω ιδιαίτερω την κα. Γουνάκη Ιωσηφίνα και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Βενιέρη Δανάη του εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, που με εμπιστεύθηκαν να εργαστώ μαζί τους και με καθοδήγησαν ουσιαστικά στην διεξαγωγή των πειραμάτων αντιμικροβιακής δράσης. Για την διάθεση του εξοπλισμού, του χρόνου, της εμπιστοσύνης, της ακαδημαϊκής και προσωπικής καθοδήγησης τους, τους είμαι από καρδιάς ευγνώμων.

Δε μπορώ να μην ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης για την καθημερινή βοήθεια και το καταπληκτικό κλίμα που είχαμε στο εργαστήριο. Ιδιαίτερα ευχαριστώ στον μεταδιδακτορικό ερευνητή Στεφανάκη Δημήτριο οι συμβουλές και η υπομονή του οποίου ήταν καθοριστικές στην προσπάθειά μου.

Τέλος, μιας και τελειώνει ένα μέρος της ακαδημαϊκής πορείας μας, ευχαριστώ τους φίλους και συμφοιτητές μου για όλα όσα περάσαμε παρέα μέσα και έξω από την σχολή, για όλες τις αναμνήσεις. Θα είναι για πάντα στη καρδιά μου.

Γονείς και αδέρφι σας ευχαριστώ για όλα. Πολύ.

Θέμις Κρασουδάκη,
Μάρτιος 2021

Περίληψη

Η προστασία αρχιτεκτονικών επιφανειών με τη χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη πρακτική. Η χρήση της τιτανίας έχει μελετηθεί ως πρόσθετο σε δομικά υλικά προκειμένου να αξιοποιηθεί η φωτοκαταλυτική και αντιμικροβιακή της δράση. Η ενεργοποίηση της, όμως, σε ακτινοβολίες χαμηλής ενέργειας, όπως αυτές του ορατού φωτός, είναι περιορισμένη. Για το λόγο αυτό, οι μελέτες ενίσχυσης της τιτανίας με διάφορες ενώσεις και στοιχεία για την φωτοευαισθητοποίησή της παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η σύνθεση ενισχυμένης νανο-τιτανίας με τελείες άνθρακα (Cdots) προκειμένου να επιτευχθεί η ενεργοποίησή της στο ορατό. Μελετήθηκαν οι φωτοκαταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες, καθώς και η ενσωμάτωσή τους σε πυριτικά υδροφόβα στερεωτικά υλικά.

Πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις τιτανίας με ενσωματωμένες τελείες άνθρακα με τη μέθοδο λύματος-πηκτής με δύο ελαφρώς τροποποιημένες τεχνικές (Α και Β). Στην συνέχεια, τα νανοσωματίδια χαρακτηρίστηκαν με ενόργανες τεχνικές ανάλυσης, όπως υπέρυθη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και φασματοσκοπία Raman. Από τα αποτελέσματα αυτών διαπιστώθηκε η επιτυχής σύνθεση των φωτοκαταλυτών, οι οποίοι εμφάνισαν ως κυρίαρχη κρυσταλλική μορφή αυτή του ανατάση. Στην περίπτωση της σκέτης τιτανίας εμφανίζεται και σε ένα ποσοστό 7,5% η κρυσταλλική μορφή του μπρουκίτη. Το ενεργειακό χάσμα των φωτοκαταλυτών, το οποίο προσδιορίστηκε μέσω φασμάτων διάχυτης ανάκλασης (diffuse reflectance spectra), κυμαίνεται σε τιμές από 3,22-3,48 eV για τα εξεταζόμενα δείγματα.

Η φωτοκαταλυτική δράση των νανοσωματιδίων μελετήθηκε με την αποικοδόμηση της χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου, στην περιοχή της υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. Στην υπεριώδη ακτινοβολία τα δείγματα που εμφάνισαν την καλύτερη απόδοση ήταν τα δείγματα τιτανίας με 25% τελείες άνθρακα σύνθεσης Α (TiO₂-Cdots_A25) και τιτανίας με 0 και 25% τελείες άνθρακα αντίστοιχα σύνθεσης Β * TiO₂_B και TiO₂-Cdots_B25), που αποχρωμάτισαν το διάλυμα της χρωστικής σε 2 ώρες. Αισθητά καλύτερη απόδοση εμφάνισε το δείγμα ενισχυμένης τιτανίας TiO₂-Cdots_B25. Στο ορατό φως το δείγμα με την βέλτιστη απόδοση με διαφορά από τα υπόλοιπα ήταν το TiO₂-Cdots_B25 που αποδομεί πλήρως τη χρωστική σε 2 ώρες, και επιβεβαιώνει την ενεργοποίηση της τιτανίας στην ορατή ακτινοβολία με την προσθήκη των τελειών άνθρακα.

Η αντιμικροβιακή δράση του βέλτιστου καταλύτη TiO₂-Cdots_B25, διαπιστώθηκε έναντι ανθεκτικών στελεχών των βακτηρίων *Kl.Pneumoniae*, *St.Aureus* και *Ac.Baumannii* τα οποία ο φωτοκαταλύτης αδρανοποίησε σε φυσική ηλιακή ακτινοβολία κατά 82, 85 και 94%, αντίστοιχα, μέσα σε διάστημα δύο ωρών.

Στη συνέχεια, οι καταλύτες TiO₂_B και TiO₂-Cdots_B25 ενσωματώθηκαν στα πυριτικά υδροφόβα προστατευτικά υμένα micSDS6 και mic34. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των ενισχυμένων υμενίων με τις μεθόδους FTIR, XRD προκειμένου να εξακριβωθεί, τόσο η επιτυχής σύνθεση των στερεωτικών με την μέθοδο λύματος-πηκτής, όσο η ενσωμάτωση των φωτοκαταλυτών σε αυτά. Έπειτα, μελετήθηκε η δυνατότητα αποχρωματισμού σταγόνας πορτοκαλί του μεθυλίου σε υπεριώδη ακτινοβολία από στερεά δοκίμια των ενισχυμένων στερεωτικών micSDS6 με τα αποτελέσματα να αποδεικνύουν πως η αποδόμηση του ρύπου ήταν ταχύτερη στα δοκίμια που είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα φωτοκαταλυτών. Για τον πληρέστερο προσδιορισμό της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων, τα ενισχυμένα στερεωτικά κονιοποιήθηκαν και εξετάστηκε η ικανότητά τους να αποχρωματίσουν διαλύματα της χρωστικής πορτοκαλί του

μεθυλίου σε υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία. Από τα πειράματα προέκυψε η επιτυχής αποικοδόμηση της χρωστικής μόνο στην περίπτωση υπεριώδους ακτινοβολίας και μάλιστα μόνο στα ενισχυμένα δείγματα mic34 και micSDS6 με φωτοκαταλύτη απλής τιτανίας TiO₂_B. Κανένας φωτοκαταλύτης ενσωματωμένος σε υμένα δεν ενεργοποιείται σε ορατή ακτινοβολία, ενώ τα δείγματα που περιέχουν ενισχυμένη τιτανία με τελείες άνθρακα δεν αποδίδουν επαρκώς ούτε στην υπεριώδη ακτινοβολία.

Σε γενικές γραμμές, επιτεύχθηκε η σύνθεση φωτοκαταλύτη που ενεργοποιείται στο ορατό τιτανίας με τελείες άνθρακα και διαπιστώθηκε και η αντιμικροβιακή του δράση. Ακόμη, έγιναν πρώτες προσπάθειες για την ενσωμάτωση αυτών σε υδρόφοβα υλικά πυριτικής μήτρας προκειμένου να κατασκευαστούν πολυλειτουργικά υμένα για την προστασία αρχιτεκτονικών επιφανειών, με τα αποτελέσματα της έρευνας να είναι ενθαρρυντικά.

Λέξεις κλειδιά

διοξείδιο του τιτανίου, τελείες άνθρακα, φωτοκατάλυση, αντιμικροβιακή δράση, στερεωτικά, αλκοξυσιλάνια, προστασία αρχιτεκτονικών επιφανειών

Abstract

Photocatalytic materials are commonly used for the protection of architectural surfaces. The use of titanium dioxide as additive in construction materials has been studied in order to utilize its photocatalytic and antimicrobial activity. Though, its activation under visible is limited. For this reason, there is a strong interest in studies of enhancement of titanium dioxide with various compounds and elements in order to achieve its photosensitization.

This diploma thesis studies the synthesis of nano-titanium oxide with the incorporation of carbon dots (Cdots) in order to achieve its activation under visible radiation. The photocatalytic and antimicrobial properties of the catalysts were reviewed, as well as, their incorporation into siliceous hydrophobic consolidation materials.

The synthesis of titanium oxide with carbon dots was realized via two slightly different techniques that are based on the sol-gel method. Subsequently, the nanoparticles were studied via instrumental analysis techniques, such as Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The results confirm the successful synthesis of the photocatalysts, that consists mostly of the crystalline structure of anatase. The samples of pure nanotitania consists apart from anatase, of the crystalline form of brookite in a percentage of 7,5%. The energy gap of the photocatalysts was determined by diffuse reflectance spectra and ranges between 3,22-3,48 eV.

The photocatalytic activity of the synthesized nanoparticles was studied via the decomposition of methyl orange, under UV and visible radiation. Under UV radiation the samples $\text{TiO}_2\text{-Cdots_A25}$, $\text{TiO}_2\text{-B}$ and $\text{TiO}_2\text{-Cdots_B25}$ had the best performance decoloring the pigment's solution in 2 hours. Under visible radiation the sample $\text{TiO}_2\text{-Cdots_B25}$ had the best performance decolorizing the solution in 2 hours and confirming the activation of the titanium oxide under visible light because of the implementation of carbon dots.

The antimicrobial properties of the optimum catalyst $\text{TiO}_2\text{-Cdots_B25}$, was determined against resistant strains of the bacteria *Kl. Pneumoniae*, *St. Aureus* and *Ac. Baumannii*. The photocatalysts inactivated, under solar radiation, the 82, 85 and 94% respectively, in 2 hours.

Afterwards, the photocatalysts $\text{TiO}_2\text{-B}$ and $\text{TiO}_2\text{-Cdots_B25}$ were incorporated into the micSDS6 and mic34 protective films. The enhanced films, were then studied via FTIR and XRD in order to verify not only the successful synthesis of the films by the sol-gel method, but also the incorporation of the catalysts into them. Furthermore, solid enhanced micSDS6 samples were investigated on their ability to decompose a drop of methyl orange under UV radiation. The results demonstrated that the decomposition of the pigment was faster in the samples with a greater percentage of photocatalysts. For the complete determination of the photocatalytic activity of the samples, the enhanced films were grinded and their ability to decolorize solutions of methyl orange, under UV and visible irradiation, was tested. From the experiments was concluded that the decomposition of the pigment was successful only under UV radiation and actually only by the enhanced samples of micSDS6 and mic34 with simple titania $\text{TiO}_2\text{-B}$. None of the incorporated photocatalysts of enhanced nanotitania with carbon dots was efficient enough under visible nor UV radiation.

Generally, the synthesis of a nanotitania photocatalyst enhanced with carbon dots, that activates under visible radiation was achieved and its antimicrobial activity was determined. What is more, first attempts in incorporation these photocatalysts into siliceous hydrophobic films were realized,

in order to fabricate multifunctional films for the protection of architectural surfaces. The results of this study are considered encouraging for the achievement of this goal.

Keywords

titanium dioxide, carbon dots, photocatalysis, antimicrobial, consolidants, alkoxy silanes, protection of architectural surfaces

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	iii
Περίληψη	v
Λέξεις κλειδιά	vi
Abstract	vii
Keywords	viii
Κατάλογος Εικόνων	xiii
Κατάλογος Διαγραμμάτων	xv
Κατάλογος Πινάκων	xvi
Ενότητα Α: Θεωρητικό Υπόβαθρο	1
Κεφάλαιο 1: Φθορά αρχιτεκτονικών επιφανειών	1
1.1. Φυσικομηχανικές διεργασίες φθοράς	2
1.1.1. Στατικά φορτία	2
1.1.2. Μεταβολές θερμοκρασίας	3
1.1.3. Ασυμβατότητα υλικών	3
1.1.4. Δονήσεις	4
1.1.5. Ανθρώπινη παρέμβαση	4
1.1.6. Τριχοειδής αναρρίχηση	4
1.1.7. Παγετός	5
1.1.8. Κρυστάλλωση και ενυδάτωση αλάτων	6
1.2. Χημικές διεργασίες φθοράς	8
1.2. Βιολογικές διεργασίες φθοράς	10
Κεφάλαιο 2: Προστασία αρχιτεκτονικών επιφανειών	13
2.1. Υλικά στερέωσης	14
2.1.1. Ανόργανα στερεωτικά υλικά	14
2.1.2. Φυσικά οργανικά στερεωτικά υλικά	16
2.1.3. Εποξειδικές ρητίνες	16
2.1.4. Ακρυλικές ρητίνες	16
2.1.5. Άλλα πολυμερή (Πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, φθοριομένα πολυμερή)	16
2.1.6. Σιλάνια-Σιλοξάνια -Αλκοξυσιλάνια	17
2.2. Υλικά προληπτικής προστασίας	20
2.2.1. Υδρόφοβες και υδρόφιλες επιφάνειες	21
Κεφάλαιο 3: Φωτοκατάλυση	24
3.1. Ημιαγωγοί	24

3.1.1.	Εξωγενείς τύπου n	26
3.1.2.	Εξωγενείς τύπου p	26
3.1.3.	Ημιαγωγοί και φωτοκατάλυση	27
3.2.	Ετερογενής φωτοκατάλυση.....	28
3.3.	TiO ₂	29
3.3.1.	Μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO ₂	30
3.4.	Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της φωτοκατάλυσης	33
3.4.1.	Χαρακτηριστικά καταλύτη	33
3.4.2.	Προσπίπτουσα ακτινοβολία.....	33
3.4.3.	Συγκέντρωση υποστρώματος και οξυγόνου	33
3.4.4.	Θερμοκρασία και pH	34
3.4.5.	Σχετική υγρασία.....	35
3.5.	Φωτοκατάλυση στο ορατό	35
3.5.1.	Ημιαγωγοί που απορροφούν στο ορατό- Σχηματισμός σύνθετων ημιαγωγών	35
Κεφάλαιο 4: Βελτίωση φωτοκαταλυτικής δράσης τιτανίας με προσθήκη τελειών άνθρακα		38
4.1.	Τελείες άνθρακα (Carbon Dots- Cdots)	38
4.2.	Οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες τελειών άνθρακα και μηχανισμοί	39
4.3.	Πιθανός μηχανισμός φωτοκατάλυσης τιτανίας ενισχυμένης με τελείες άνθρακα.....	41
Κεφάλαιο 5: Φωτοκαταλυτική απολύμανση		44
5.1.	Βακτήρια	44
5.2.	Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής απολύμανσης.....	45
5.2.1.	Εξωκυτταρικά	45
5.2.2.	Ενδοκυτταρικά	46
Ενότητα Β: Πειραματικό Μέρος.....		48
Κεφάλαιο 6: Θεωρητικό υπόβαθρο		48
6.1.	Μέθοδος λύματος-πηκτής	48
6.1.1.	Σύνθεση στερεωτικού	51
6.1.2.	Σύνθεση καταλύτη	51
6.2.	Τεχνικές Χαρακτηρισμού- Οργανολογία.....	54
6.2.1.	Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier-FTIR.....	54
6.2.2.	Περίθλαση ακτίνων X-XRD	56
6.2.3.	Φασματοσκοπία RAMAN	59
6.2.4.	Φασματοσκοπία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας UV-Vis.....	61
6.3.	Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δράσης.....	62

6.3.1.	Προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος	62
6.3.2.	Αποχρωματισμός διαλύματος χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου και προσδιορισμός κινητικής αποικοδόμησης.....	65
6.3.3.	Αποχρωματισμός σταγόνας πορτοκαλί του μεθυλίου σε στερεά δοκίμια υμενίων- Χρωματομετρία	72
6.4.	Έλεγχος φωτοκαταλυτικής απολύμανσης.....	74
6.4.1.	Klebsiella Pneumoniae.....	74
6.4.2.	Staphylococcus Aureus.....	75
6.4.3.	Acinetobacter Baumanni.....	76
6.4.4.	Κινητική φωτοκαταλυτικής απολύμανσης	77
Κεφάλαιο 7: Πειραματική διαδικασία		79
7.1.	Σύνθεση φωτοκαταλυτών.....	79
7.1.1.	Σύνθεση τελειών άνθρακα	79
7.1.2.	Σύνθεση νανο-τιτανίας ενισχυμένης με τελείες άνθρακα.....	81
7.2.	Σύνθεση υμενίων.....	84
7.2.1.	Υμένια micSDS6.....	84
7.2.2.	Υμένια mic34.....	84
7.2.3.	Ενσωμάτωση φωτοκαταλυτών σε υμένια.....	85
7.3.	Έλεγχος φωτοκαταλυτικής απόδοσης.....	86
7.3.1.	Προσδιορισμός κινητικής αποικοδόμησης πορτοκαλί του μεθυλίου	86
7.3.2.	Αποχρωματισμός σταγόνας πορτοκαλί του μεθυλίου πάνω σε στερεά δοκίμια υμενίων	87
7.4.	Έλεγχος φωτοκαταλυτικής απολύμανσης.....	87
Ενότητα Γ: Συζήτηση αποτελεσμάτων		89
Κεφάλαιο 8: Μακροσκοπική παρατήρηση		89
8.1.	Δείγματα φωτοκαταλυτών.....	89
8.2.	Δείγματα ενισχυμένων προστατευτικών υμενίων	90
Κεφάλαιο 9: Χαρακτηρισμός.....		92
9.1.	Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	92
9.2.	Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	99
9.3.	Φασματοσκοπία Raman	104
Κεφάλαιο 10: Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης.....		105
10.1.	Προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος	105
10.2.	Αποχρωματισμός διαλύματος χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου και διερεύνηση κινητικής.....	108

10.3. Αποχρωματισμός πορτοκαλί του μεθυλίου πάνω σε στερεά δοκίμια υμενίων micSDS6.....	125
Κεφάλαιο 11: Φωτοκαταλυτική απολύμανση.....	127
Ενότητα Δ: Συμπεράσματα-Προοπτικές.....	130
Κεφάλαιο 12: Συμπεράσματα	130
Κεφάλαιο 13: Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	133
Επίλογος.....	134
Βιβλιογραφία	135
Παράρτημα Α.....	143

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Στην περίπτωση των συμπιεστικών τάσεων τα σημεία που συγκεντρώνουν τις τάσεις είναι ανωμαλίες που εξέχουν από την επιφάνεια.....	2
Εικόνα 2: Τριχοειδής αναρρίχηση. Όσο μικρότερης διατομής είναι οι αγωγοί τόσο μεγαλύτερη είναι η αναρρίχηση.....	5
Εικόνα 3: Κρυστάλλωση άλατος στο εσωτερικού μεγάλου πόρου εξαιτίας της εξάτμισης του νερού.....	7
Εικόνα 4: Σχηματική συνοπτική απεικόνισή της σχέσης μεταξύ των μικροοργανισμών και της ατμόσφαιρας με τη βιοδιάβρωση των αρχιτεκτονικών επιφανειών.	10
Εικόνα 5: Διαδικασία δημιουργίας βιοφίλμ-βιοδιάβρωσης. Αρχικά, οργανικά και ανόργανα ιόντα και μόρια επιδρούν στην αρχιτεκτονική επιφάνεια. Αυτότροφοι οργανισμοί, στη συνέχεια, εξαιτίας των συνθηκών της διαβρωμένης επιφάνειας επικάθονται. Ακολουθεί η ανάπτυξη ετερότροφων οργανισμών στην αρχιτεκτονική επιφάνεια. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός βιοφίλμ αποτελούμενο από διάφορους οργανισμούς, περιβαλλοντικά σωματίδια και υλικά της επιφάνειας.	12
Εικόνα 6: Βασική δομή σιλοξανίων.	17
Εικόνα 7: Χημική δομή TEOS.....	19
Εικόνα 8:(α) Υδρόλυση και (β) πολυσυμπύκνωση TEOS.	20
Εικόνα 9: Ολιγομερές του TEOS, το οποίο δεν εξατμίζεται.	20
Εικόνα 10: Υδρόφιλη επιφάνεια (αριστερά), υδρόφοβη επιφάνεια (κέντρο) και υπερυδροφοβή επιφάνεια (δεξιά) με τις αντίστοιχες γωνίες διαβροχής.....	22
Εικόνα 11: PDMS.	23
Εικόνα 12: Δομές ηλεκτρονιακών ενεργειακών ζωνών.(α) και (β) στα μέταλλα, (γ) στους μονωτές και (δ) στους ημιαγωγούς.	25
Εικόνα 13: Κρυσταλλική δομή (α) ανατάση, (β) ρουτυλίου και (γ) μπρουκίτη. [54].....	29
Εικόνα 14: Φόρτιση επιφάνειας διοξειδίου του τιτανίου σε σχέση με το pH.	34
Εικόνα 15: Τροποποίηση ημιαγωγού μεγάλου ενεργειακού χάσματος (δεξιά) με ημιαγωγό μικρότερου ενεργειακού χάσματος (αριστερά).	36
Εικόνα 16: Μηχανισμός φωτοευαισθητοποίησης ημιαγωγού με χρωστική.	37
Εικόνα 17: Κατηγορίες τελειών άνθρακα. [67].....	38
Εικόνα 18: Ενεργειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μήτρας και του περιβλήματος των τελειών άνθρακα που καθορίζουν τις οπτικοηλεκτρονικές τους ιδιότητες. (LUMO: lowest occupied molecular orbital, HOMO: highest occupied molecular orbital).	40
Εικόνα 19: Οι τελείες άνθρακα δρουν ως ημιαγωγοί. Με την επίδραση της ακτινοβολίας δημιουργούνται φωτοεπαγόμενα ζεύγη οπών και ηλεκτρονίων που μπορούν να οδηγήσουν στην δημιουργία δραστικών ριζών.	41
Εικόνα 20: οι τελείες άνθρακα δρουν ως αποθήκες, ή νεροχύτες ηλεκτρονίων (electron sink). Οι μπλε τελείες αντιπροσωπεύουν τις τελείες άνθρακα και το ορθογώνιο των ημιαγωγό.	42
Εικόνα 21: Σχετικά ενεργειακά χάσματα και μεταφορά ενέργειας από τις τελείες άνθρακα σε ρουτύλιο (πάνω) και ανατάση (κάτω). Στην περίπτωση του ρουτυλίου, με ενεργειακό χάσμα μικρότερο του χάσματος των τελειών, η απόδοση της φωτοκατάλυσης ήταν καλύτερη σε σχέση με τον ανατάση που έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα.	43
Εικόνα 22: Διαφορές κυτταρικού τοιχώματος βακτηρίων θετικών (δεξιά) και αρνητικών (αριστερά) κατά gram [78].	45
Εικόνα 23: Πιθανοί στόχοι των δραστικών φωτοεπαγόμενων ριζών σε ένα βακτηριακό κύτταρο.	45

Εικόνα 24: Μέθοδος λύματος-πηκτής.	49
Εικόνα 25: Ισοπροποξείδιο του τιτανίου.	52
Εικόνα 26: Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης.	52
Εικόνα 27: Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης συμπύκνωσης.	52
Εικόνα 28: Βασικές δονήσεις τάσης και κάμψης.	54
Εικόνα 29: Διαχωρισμός περιοχής υπέρυθρου του φάσματος ακτινοβολίας και αντιστοίχιση με απορροφήσεις χαρακτηριστικών ομάδων.	55
Εικόνα 30: Σχηματική αναπαράσταση βασικών μονάδων φασματομέτρου υπέρυθρου.	55
Εικόνα 31: Thermo Scientific™ Nicolet™ is50 FT-IR/ATR.	56
Εικόνα 32: Περιθλασίμετρο X - Siemens D 500 diffractometer (Cu-Kα).	59
Εικόνα 33: Τρόποι απορρόφησης και εκπομπής φωτονίων κατά τη σκέδαση RAMAN.	60
Εικόνα 34: Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™50 modules.	60
Εικόνα 35: Οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων σε σχέση με την απορρόφηση ακτινοβολίας στο ορατό και υπεριώδες φάσμα.	62
Εικόνα 36: Σύστημα Kubelta-Munk. Το $J(x)$ είναι η ένταση της ακτινοβολίας που κατευθύνεται αντίθετα από την εισερχόμενη λόγω εσωτερικής σκέδασης. I_j είναι η συνολική εξερχόμενη ακτινοβολία από την επιφάνεια εισόδου και I_t από την επιφάνεια εξόδου.	63
Εικόνα 37: Cary 500 UV-Vis-NIR Spectrophotometer.	64
Εικόνα 38: Πορτοκαλί του μεθυλίου.	65
Εικόνα 39: Πιθανές αντιδράσεις κατά την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής [101].	66
Εικόνα 40: Μηχανισμός Eley-Ridal [103].	68
Εικόνα 41: Μηχανισμός Langmuir- Hinshelwood [103].	68
Εικόνα 42: Μοντέλο διαδοχικών αντιδράσεων για την περιγραφή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.	69
Εικόνα 43: Spectrophotometer UV-Vis Varian Cary 1E.	71
Εικόνα 44: Αναπαράσταση του χρωματικού χώρου CIE $L^* a^* b^*$ [116].	72
Εικόνα 45: Φασματοφωτόμετρο CM-2600d.	73
Εικόνα 46: Klebsiella Pneumoniae [121].	75
Εικόνα 47: Staphylococcus Aureus [125].	76
Εικόνα 48: Acinetobacter Baumannii [121].	76
Εικόνα 49: Κιτρικό οξύ.	79
Εικόνα 50: Υδροξυλαμίνη.	79
Εικόνα 51: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης τελειών άνθρακα.	80
Εικόνα 52: Η σφαιρική φιάλη τοποθετείται στο πυραντήριο (αριστερά). Κατά τη θέρμανση αρχίζει να σχηματίζεται ένα σκούρο καφέ στερεό (κέντρο). Οι τελείες άνθρακα έπειτα από διήθηση (δεξιά).	80
Εικόνα 53: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης φωτοκαταλυτών με την μέθοδο A.	82
Εικόνα 54: Σχηματική αναπαράσταση φωτοκαταλυτών με τη μέθοδο B.	83
Εικόνα 55: (α) Έκθεση διαλυμάτων φωτοκαταλύτη-μικροοργανισμού σε φυσική ηλιακή ακτινοβολία. (β) Δειγματοληψίες. (γ) Αποικίες σε τριβλίο με θρεπτικό υλικό.	88
Εικόνα 56: Νανοδομημένα φωτοκαταλυτών σύνθεσης A.	89
Εικόνα 57: Νανοδομημένα φωτοκαταλυτών σύνθεσης B.	89
Εικόνα 58: Τα δείγματα micSDS6 με διάφορες ποσότητες καταλυτών.	90
Εικόνα 59: Τα δείγματα mic34 με 3% w/w ποσότητα καταλυτών.	91

Εικόνα 60: Δείγμα 120min κατά τη δοκιμασία αποχρωματισμού του δείγματος TiO ₂ -Cdots_B25.	113
Εικόνα 61: Πορεία αποχρωματισμού σταγόνας πορτοκαλί του μεθυλίου σε στερεά δοκίμια των δειγμάτων micSDS6, micSDS6_TC3, micSDS6_TC6, micSDS6_TC16 και micSDS6_TC33.	125

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1:Φάσματα FTIR νανοσωματιδίων τιτανίας με τελείες άνθρακα σύνθεσης A.....	92
Διάγραμμα 2:Φάσματα FTIR νανοσωματιδίων τιτανίας με τελείες άνθρακα σύνθεσης B.....	93
Διάγραμμα 3: Φάσματα FTIR πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση του υμενίου micSDS6.	94
Διάγραμμα 4:Φάσματα FTIR υμενίων micSDS6 με φωτοκαταλύτες.	95
Διάγραμμα 5:Φάσματα πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του υμενίου mic34.	97
Διάγραμμα 6:Φάσματα FTIR υμενίου mic34 με φωτοκαταλύτες.	98
Διάγραμμα 7:Φάσματα XRD των φωτοκαταλυτών σύνθεσης A.	99
Διάγραμμα 8:Φάσματα φωτοκαταλυτών σύνθεσης B.	99
Διάγραμμα 9:Φάσμα XRD των δειγμάτων υμενίων micSDS6 χωρίς φωτοκαταλύτη, με διοξείδιο του τιτανίου και με διοξείδιο του τιτανίου ενισχυμένο με τελείες άνθρακα.	102
Διάγραμμα 10:Φάσματα XRD των δειγμάτων υμενίων mic34 χωρίς φωτοκαταλύτη, με διοξείδιο του τιτανίου και με διοξείδιο του τιτανίου ενισχυμένο με τελείες άνθρακα.	103
Διάγραμμα 11: Φάσμα RAMAN διοξειδίου του τιτανίου και διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένου με τελείες άνθρακα σύνθεσης B.	104
Διάγραμμα 12:Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος δείγματος TiO ₂ _A.....	105
Διάγραμμα 13:Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος δείγματος TiO ₂ -Cdots_A15..	105
Διάγραμμα 14:Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος TiO ₂ -Cdots_A25.....	106
Διάγραμμα 15:Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος TiO ₂ -Cdots_A40.....	106
Διάγραμμα 16:Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος TiO ₂ _B.....	107
Διάγραμμα 17:Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος TiO ₂ -Cdots_B25.....	107
Διάγραμμα 18:Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένα με τελείες άνθρακα σύνθεσης A συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη ακτινοβολία.....	108
Διάγραμμα 19:Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα σύνθεσης A υπό υπεριώδη ακτινοβολία. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).	109
Διάγραμμα 20:Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένα με τελείες άνθρακα σύνθεσης A συναρτήσει του χρόνου υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.....	109
Διάγραμμα 21:Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα σύνθεσης A υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).	110
Διάγραμμα 22:Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένα με τελείες άνθρακα σύνθεσης B συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία.	111

Διάγραμμα 23:Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα σύνθεσης B υπό ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).....	112
Διάγραμμα 24: Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για υμένιο mic34 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία.	114
Διάγραμμα 25: Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης υμενίου mic34 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).....	115
Διάγραμμα 26:Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για υμένιο mic34 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία.	116
Διάγραμμα 27:Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης υμενίου mic34 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης)....	117
Διάγραμμα 28: Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για υμένια micSDS6 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία.	118
Διάγραμμα 29:Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης υμενίου micSDS6 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).....	119
Διάγραμμα 30:Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για υμένιο micSDS6 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένα με τελείες άνθρακα συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία.	120
Διάγραμμα 31:Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης υμενίων micSDS6 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης)....	121
Διάγραμμα 32: Καμπύλες πορείας αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για δείγματα micSDS6 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου και διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη ακτινοβολία.	122
Διάγραμμα 33: Μεταβολή του παράγοντα ΔΕ συναρτήσει του χρόνου για την δοκιμή εφαρμογής σταγόνας πορτοκαλί του μεθυλίου σε στερεά δοκίμια υμενίων micSDS6 με διάφορες ποσότητες φωτοκαταλύτη.....	126
Διάγραμμα 34:Αδρανοποίηση Kl.Pneumoniae υπό την επίδραση φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία TiO ₂ -Cdots_B25 συγκέντρωσης 35 mg/L. Σύγκριση με επιβίωση μικροοργανισμού σε ηλιακή ακτινοβολία και σε διάλυμα καταλύτη απουσία φωτός.	127
Διάγραμμα 35:Αδρανοποίηση St.Aureus υπό την επίδραση φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία TiO ₂ -Cdots_B25 συγκέντρωσης 35 mg/L. Σύγκριση με επιβίωση μικροοργανισμού σε ηλιακή ακτινοβολία και σε διάλυμα καταλύτη απουσία φωτός.	128
Διάγραμμα 36:Αδρανοποίηση Ac. Baumannii υπό την επίδραση φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία TiO ₂ -Cdots_B25 συγκέντρωσης 35 mg/L. Σύγκριση με επιβίωση μικροοργανισμού σε ηλιακή ακτινοβολία και σε διάλυμα καταλύτη απουσία φωτός.	128

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες φθοράς αρχιτεκτονικών επιφανειών.	1
Πίνακας 2: Συντελεστές Θερμικής Διαστολής για διάφορα δομικά υλικά. (Giorgio, 2009)	3
Πίνακας 3: Ένταση και γωνίες περίθλασης ακτίνων X για τα κρυσταλλικά πλέγματα του ανατάση.	58
Πίνακας 4: Δείγματα φωτοκαταλυτών που συντέθηκαν με τη μέθοδο A.	83

Πίνακας 5: Δείγματα φωτοκαταλυτών που συντέθηκαν με τη μέθοδο B.	83
Πίνακας 6: Συντιθέμενα δείγματα υμενίων.	85
Πίνακας 8: Σχεδιασμός πειραμάτων αντιμικροβιακής δράσης.	87
Πίνακας 7: Μέση διάμετρος και πάχος δειγμάτων υμενίων.	90
Πίνακας 9: Σύνοψη αποτελεσμάτων XRD. Κρυσταλλικές μορφές, κρυσταλλικά επίπεδα, μέγεθος νανοσωματιδίων.	101
Πίνακας 10: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα φωτοκαταλυτών σύνθεσης A.	106
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα φωτοκαταλυτών σύνθεσης B.	107
Πίνακας 12: Ποσοστό αποχρωματισμού, σταθερά ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης και παράγοντας παλινδρόμησης R^2 για του φωτοκαταλύτες σύνθεσης A.	110
Πίνακας 13: Ποσοστό αποχρωματισμού, σταθερά ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης και παράγοντας παλινδρόμησης R^2 για του φωτοκαταλύτες σύνθεσης B.	112
Πίνακας 14: Ποσοστό αποχρωματισμού, σταθερά ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης και παράγοντας παλινδρόμησης R^2 για τα δείγματα με καταλύτη TiO_2 σε υμένιο mic34.	115
Πίνακας 15: Ποσοστό αποχρωματισμού για τα δείγματα με καταλύτη TiO_2 -Cdots σε υμένια mic34.	117
Πίνακας 16: Ποσοστό αποχρωματισμού, σταθερά ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης και παράγοντας παλινδρόμησης R^2 για τα δείγματα με καταλύτη TiO_2 σε υμένιο micSDS6.	119
Πίνακας 17: Ποσοστό αποχρωματισμού, για τα δείγματα με καταλύτη TiO_2 -Cdots σε υμένια micSDS6.	121
Πίνακας 18: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δοκιμασίας αποχρωματισμού για τους συντιθέμενους φωτοκαταλύτες.	123
Πίνακας 19: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δοκιμασίας αποχρωματισμού για τα ενισχυμένα υμένια.	124
Πίνακας 20: Σταθερά ρυθμού φωτοκαταλυτικής απολύμανσης και παράγοντας παλινδρόμησης R^2 για τον φωτοκαταλύτη TiO_2 -Cdots_B25 για τους επιλεγμένους βακτηριακούς δείκτες.	129

Ενότητα Α: Θεωρητικό Υπόβαθρο

Οι αρχιτεκτονικές επιφάνειες είτε βρίσκονται εκτεθειμένες σε εσωτερικό είτε σε εξωτερικό περιβάλλον, κινδυνεύουν από πληθώρα διαβρωτικών παραγόντων που απειλούν την αισθητική, τη βιωσιμότητα και την ασφάλεια τους.

Η προστασία και συντήρηση εξωτερικών αρχιτεκτονικών επιφανειών είναι άρρηκτα συνδεδεμένη τόσο με την προστασία της αρχιτεκτονικής μας κληρονομιάς όσο και με την διατήρηση της λειτουργικότητας των μοντέρνων κτιρίων σε βάθος χρόνων. Αντίστοιχης σημασίας είναι και η παρακολούθηση και αποκατάσταση εσωτερικών επιφανειών προκειμένου να εξασφαλίζονται οι κατάλληλες συνθήκες διαβίωσης αλλά και η προστασία επιτοίχιων έργων τέχνης.

Κεφάλαιο 1: Φθορά αρχιτεκτονικών επιφανειών

« Φθορά: Απομείωση στο χρόνο των ιδιοτήτων (φυσικών, χημικών, μηχανικών κ.α.) και των χαρακτηριστικών (ορυκτολογικών, υφής κ.α.) της συνοχής, των διαστάσεων και της αισθητικής των υλικών» [1]

Η φθορά των δομικών υλικών είναι το αποτύπωμα του χρόνου και του περιβάλλοντος στις αρχιτεκτονικές επιφάνειες και αποτελεί αποτέλεσμα χημικών, φυσικών, μηχανικών και βιολογικών διεργασιών. Το αποτύπωμα αυτό δε συνιστά πάντα βλάβη αλλά μπορεί να είναι κομμάτι της ιδιοσυγκρασίας των υλικών. Ακόμη και ο μηχανισμός της φθοράς δεν είναι γενικευμένος αλλά μελετάται ξεχωριστά αναδεικνύοντας τον τρόπο αλληλεπίδρασης του κάθε υλικού με το περιβάλλον. Η μελέτη του μηχανισμού αυτού γίνεται τόσο στη μακροκλίμακα, σχετικά με το είδος και τη μορφολογία της διάβρωσης, όσο και στη μικροκλίμακα όπου μελετώνται η κινητική και η θερμοδυναμική του φαινομένου.

Τα φαινόμενα της φθοράς εκδηλώνονται στις διεπιφάνειες τόσο των υλικών με το περιβάλλον όσο και των υλικών μεταξύ τους και οφείλονται σε ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες [2].

Πίνακας 1: Ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες φθοράς αρχιτεκτονικών επιφανειών.

Ενδογενείς παράγοντες	Εξωγενείς παράγοντες
Είδος υλικού	Περιβαλλοντικοί παράγοντες
Μικροδομή και μακροδομή	Νερό και άλατα
Ιδιότητες υλικού	Είδος μηχανικών φορτίσεων
Προέλευση υλικού	Βιολογικοί παράγοντες
Τεχνικές και τεχνολογία παραγωγής δομικού υλικού	Ένταση, διάρκεια και συχνότητα της επίδρασης των παραγόντων φθοράς
Ιστορικό υλικού	Συνθήκες χρήσης δομικού υλικού
Συμβατότητα ή ασυμβατότητα υλικών κατασκευής	Κλιματική αλλαγή, ρύποι και φαινόμενο του θερμοκηπίου (εναλλαγές θερμοκρασίας, UV)

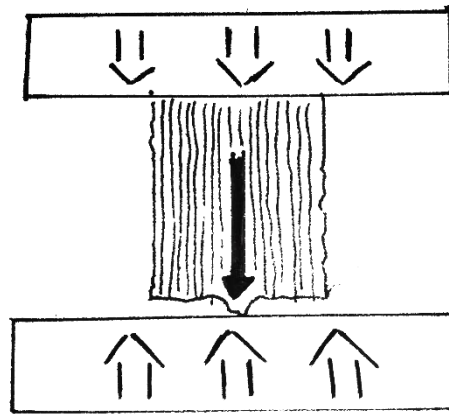
1.1.Φυσικομηχανικές διεργασίες φθοράς

Στις φυσικομηχανικές διεργασίες φθοράς συμπεριλαμβάνονται όλες οι διεργασίες οι οποίες οδηγούν στην ανάπτυξη τάσεων στα δομικά υλικά. Οι τάσεις αυτές μπορεί να είναι είτε στατικές, διαρκείς (πίεση του εδάφους) ή προσωρινές (χιονόπτωση), είτε δυναμικές όπως ο άνεμος, οι σεισμικές δονήσεις [3]. Οι παράγοντες που οδηγούν στη φυσικομηχανική φθορά ανάλογα με την προέλευση της δράσης τους μπορούν να διακριθούν σε εξωτερικούς και εσωτερικούς. Στους εξωτερικούς συγκαταλέγονται οι μεταβολές της θερμοκρασίας, η ασυμβατότητα μεταξύ γειτονικών δομικών υλικών, οι σεισμικές δονήσεις και λοιπές περιβαλλοντικές ή ανθρωπογενείς δράσεις. Οι εσωτερικοί φυσικομηχανικοί σχετίζονται με την μικροδομή του υλικού και φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του όπως η κρυστάλλωση των αλάτων, ο σχηματισμός πάγου στο πορώδες δίκτυο.

1.1.1. Στατικά φορτία

Τα στατικά φορτία μπορεί να δημιουργούν εφελκυστικές ή θλιπτικές τάσεις στα δομικά υλικά. Η θέση της επιφάνειας στην συνολική κατασκευή είναι αυτή που ορίζει την εφελκυστική τάση που δέχονται τα υλικά που την αποτελούν. Όλες οι οριζόντιες δομές αναπόφευκτα εμφανίζουν προβλήματα λόγω εφελκυστικών τάσεων. Σε αυτή τη περίπτωση, η τάση συγκεντρώνεται σε μια υπάρχουσα ατέλεια στην επιφάνεια του υλικού όπως είναι για παράδειγμα κάποια ρωγμή ή ασυνέχεια. Μάλιστα, ο παράγοντας συγκέντρωσης τάσης αυξάνεται όσο αυξάνεται το μήκος της ατέλειας και συνεπώς εφόσον μια ρωγμή αρχίσει να σχηματίζεται δεν μπορεί να σταματήσει η ανάπτυξη της. Οι επιφάνειες των υλικών παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην προστασία της αρχιτεκτονικής δομής από στατικά φορτία καθώς όσες περισσότερες ατέλειες παρουσιάζει τόσο περισσότερα σημεία συγκέντρωσης εφελκυστικής τάσης εμφανίζει.

Στην περίπτωση των συμπιεστικών τάσεων τα σημεία που συγκεντρώνουν τις τάσεις είναι ανωμαλίες που εξέρχονται από την επιφάνεια. Οι τάσεις αυτές είναι ιδιαίτερα επικίνδυνες για τις λιθοδομές, για αυτό και γίνεται χρήση κονιαμάτων ανάμεσα στους λίθους με σκοπό να ομαλοποιηθεί η επιφάνεια.



Εικόνα 1: Στην περίπτωση των συμπιεστικών τάσεων τα σημεία που συγκεντρώνουν τις τάσεις είναι ανωμαλίες που εξέρχονται από την επιφάνεια.

1.1.2. Μεταβολές θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της ημέρας, των εποχών και του χρόνου. Οι μεταβολές αυτές της θερμοκρασίας τα τελευταία χρόνια γίνονται όλο και πιο ακραίες εξαιτίας της κλιματικής αλλαγής και μπορούν να προκαλέσουν την ανάπτυξη τάσεων στα δομικά υλικά και συνεπώς την εκκίνηση του μηχανισμού φθοράς τους. Σε υψηλές θερμοκρασίες τα υλικά απορροφούν ενέργεια μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας που περιέχει υπέρυθη, ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κινητική ενέργεια των μορίων τους οδηγώντας τα σε διαστολή. Το αντίστροφο φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες, κατά τις οποίες τα υλικά εκπέμπουν υπέρυθη ακτινοβολία και συστέλλονται. Οι συνεχείς συστολο-διαστολές των υλικών μπορούν να οδηγήσουν σε ρηγματώσεις ή και ολική θραύση των υλικών.

Στη περίπτωση που το υλικό παρουσιάζει ανισοτροπία το φαινόμενο της φθοράς εξαιτίας των μεταβολών της θερμοκρασίας είναι ακόμη πιο έντονο. Η εμφάνιση ζωνών ασυνέχειας και αδυναμίας επιτρέπει την άνιση κατανομή της θερμοκρασίας στην μάζα του υλικού καθιστώντας το επιρρεπές στο φαινόμενο φθοράς. Συγκεκριμένα, τα υλικά που παρουσιάζουν ανισοτροπία, όπως τα μάρμαρα και οι ασβεστόλιθοι, σε περίπτωση ακόμη και μη ακραίων θερμοκρασιακών μεταβολών διαστέλλονται προς τα μία κατεύθυνση (κυρίως στο βασικό άξονα) ενώ ταυτόχρονα συστέλλονται προς τις άλλες κατευθύνσεις με αποτέλεσμα να εκδηλώνουν ρηγματώσεις στα όρια των επιπέδων τους.

Εξίσου επιρρεπείς στο φαινόμενο αυτό είναι και οι επιφάνειες που αποτελούνται από ασύμβατα δομικά υλικά. Είναι προφανές, ότι γειτονικά υλικά με ασύμβατη θερμοχωρητικότητα και συντελεστή θερμικής διαστολής, θα συμπεριφερθούν διαφορετικά στις αλλαγές της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα την ανάπτυξη τάσεων που διαταράσσουν την συνοχή των υλικών και την βιωσιμότητα της επιφάνειας [4].

Σε πορώδη υλικά, οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις σχετίζονται και με εσωτερικούς μηχανισμούς φθοράς και μεταβολές της φυσικής κατάστασης του νερού όπως η δημιουργία πάγου στο εσωτερικό των πόρων.

Πίνακας 2: Συντελεστές Θερμικής Διαστολής για διάφορα δομικά υλικά. [5]

Συντελεστές Θερμικής Διαστολής (K ⁻¹)			
Τούβλο	7*10 ⁻⁶	Ίνες άνθρακα	1,5*10 ⁻⁶
Πέτρα	6-9*10 ⁻⁶	Τιτάνιο	8*10 ⁻⁶
Τσιμέντο	8-10*10 ⁻⁶	Σίδηρος	11*10 ⁻⁶
Χαλκός, Μπρούτζος	16*10 ⁻⁶	Ατσάλι	16*10 ⁻⁶
Πλαστικά	60-100*10 ⁻⁶	Αλουμίνιο	24*10 ⁻⁶
Ενισχυμένο Γυαλί	20-30*10 ⁻⁶	Μόλυβδος	28*10 ⁻⁶

1.1.3. Ασύμβατότητα υλικών

Το φαινόμενο αυτό συναντάται συχνά στις περιπτώσεις αποκαταστάσεων ιστορικών κτιρίων. Κονιάματα τσιμέντου έχουν χρησιμοποιηθεί και συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται σε επιδιορθώσεις ιστορικών αλλά και σύγχρονων κτιρίων. Όμως, οι μεγάλες τιμές θλιπτικής τάσης και μέτρου ελαστικότητας που εμφανίζουν δε συνάδουν με τις αντίστοιχες των παραδοσιακών κονιαμάτων τα οποία είναι πιο εύκαμπτα.

Ακόμη, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως υλικά αποκαταστάσεων με διαφορετικούς συντελεστές θερμικής διαστολής σε σχέση με τα υπάρχοντα υλικά οδηγούν κατά τους κύκλους θέρμανσης και ψύξης σε υψηλές μηχανικές τάσεις που οδηγούν σε ρηγματώσεις.

Επιδείνωση των φαινομένων φθοράς παρατηρείται και σε υλικά επεμβάσεων με διαφορετικό πορώδες από τα υφιστάμενα υλικά δόμησης. Συχνά, έχει παρατηρηθεί η χρήση νέων υλικών με μικρότερο πορώδες με αποτέλεσμα να δημιουργούνται διεπιφάνειες παλαιού και νέου υλικού με ασύμβατη μικροδομή, επιρρεπείς στα φαινόμενα φθοράς.

1.1.4. Δονήσεις

Οι αρχιτεκτονικές δομές είναι εκτεθειμένες σε δονήσεις ποικίλων εντάσεων, από σεισμούς μέχρι δονήσεις που οφείλονται στη κίνηση των οχημάτων στον αυτοκινητόδρομο. Οι δονήσεις αυτές προκαλούν μια φθίνουσα ταλάντωση των αρχιτεκτονικών δομών της οποίας η συχνότητα είναι η φυσική συχνότητα των υλικών που την αποτελούν. Όταν εξαιτίας των δονήσεων οι δομές εξαναγκάζονται σε ταλάντωση συχνότητας που ταυτίζεται με την φυσική συχνότητα ταλάντωσης, η ταλάντωση τους εντείνεται (φαινόμενο συντονισμού) και οι τάσεις που προκαλούνται εξαιτίας της κίνησης του αυξάνονται ενισχύοντας τα φαινόμενα φθοράς.

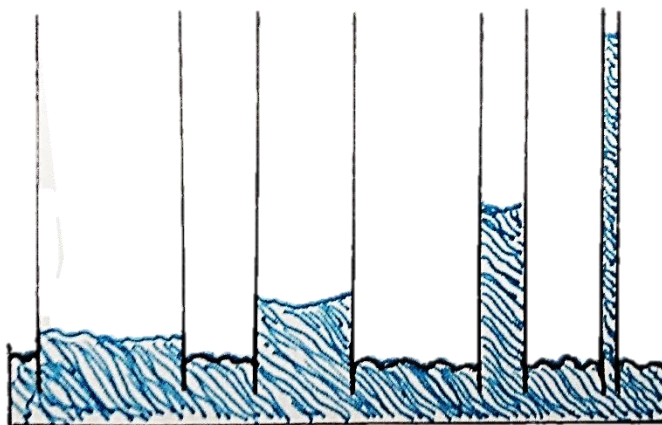
Συχνά, οι αρχιτεκτονικές δομές αποτελούνται από υλικά με διαφορετικές συχνότητες ταλάντωσης. Έτσι σε περίπτωση δονήσεων ορισμένα μόνο μέρη μιας κατασκευής μπορεί να εμφανίσουν το φαινόμενο συντονισμού και να μετατοπιστούν ή φθαρούν. Μερικά τέτοια μέρη είναι τα κεραμίδια, τα ταβάνια και επιχρίσματα που δεν εμφανίζουν καλή συνοχή με την τοιχοποιία.

1.1.5. Ανθρώπινη παρέμβαση

Η διεργασία για την παραγωγή ενός υλικού για τη χρήση του σε μια κατασκευή ή για τον καθαρισμό του έπειτα από μια περίοδο έκθεσης στο περιβάλλον, μπορεί να προκαλέσει φθορά στην επιφάνεια του, η οποία μειώνει την αντοχή του υλικού σε μηχανικές και φυσικοχημικές τάσεις [5].

1.1.6. Τριχοειδής αναρρίχηση

Η πλειοψηφία των δομικών υλικών είναι πορώδη και υδρόφιλα. Το νερό εξαιτίας της πολικότητας του έλκεται από τις υδρόφιλες επιφάνειες και διεισδύει μέσω των πόρων στο εσωτερικό των υλικών. Μάλιστα, μπορεί να αναρριχηθεί μέσω κάθετων υδρόφιλων αγωγών αφηφώντας την βαρύτητα. Όσο μικρότερης διατομής είναι οι αγωγοί τόσο μεγαλύτερη είναι η αναρρίχηση.



Εικόνα 2: Τριχοειδής αναρρίχηση. Όσο μικρότερης διατομής είναι οι αγωγοί τόσο μεγαλύτερη είναι η αναρρίχηση.

Για να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο απαιτούνται συγκεκριμένες τιμές διεπιφανειακής τάσης διαλύματος και υλικού αλλά και πόροι διαμπερείς με μικρή διάμετρο [6]. Οι πόροι των δομικών υλικών ποικίλουν σε διαστάσεις και σχήματα, για αυτό προκειμένου να απλοποιηθεί η μελέτη τους κατατάσσονται στους μεγάλους πόρους (διάμετρος μεγαλύτερη των 10 μm) και τους τριχοειδείς πόρους (διάμετρος μεταξύ 1 και 0,1 μm). Το ολικό πορώδες και η αναλογία μεταξύ των μεγάλων και τριχοειδών πόρων καθορίζουν τη συμπεριφορά και την ευαισθησία τους στην φυσικομηχανική φθορά.

Όταν σε κάποιο υλικό λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της τριχοειδούς αναρρίχησης συνήθως οι τριχοειδείς πόροι γεμίζουν με νερό και οι μεγάλοι πόροι με αέρα, εκθέτοντας το υλικό και σε άλλους παράγοντες φθοράς όπως ο παγετός και η κρυστάλλωση των αλάτων.

1.1.7. Παγετός

Η συμπεριφορά των δομικών υλικών στον παγετό σχετίζεται κυρίως με το πορώδες και με τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Όταν η θερμοκρασία πέφτει κάτω από 0 °C, το νερό που έχει παγιδευτεί μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης στο εσωτερικό του υλικού παγώνει. Συγκεκριμένα, οι παγοκρύσταλλοι σχηματίζονται στο εσωτερικό των μεγάλων πόρων προσροφώντας το νερό που έχει γεμίσει τους τριχοειδείς πόρους. Στη περίπτωση που το υλικό έχει περισσότερους τριχοειδείς πόρους από ότι μεγάλους, περισσότερο νερό «αποθηκεύεται» στους πόρους και όταν οι θερμοκρασίες πέσουν οι μεγάλοι πόροι δεν παρέχουν αρκετό χώρο για την ανάπτυξη των παγοκρυστάλλων που σχηματίζονται. Η στερεοποίηση του νερού προκαλεί αύξηση του όγκου κατά 9,3% με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ισχυρές τάσεις στα τοιχώματα των πόρων προκαλώντας τη φθορά του υλικού.

Ακόμη και αν το νερό δεν στερεοποιηθεί μέσα στο πορώδες υλικό αλλά παραμένει στο εσωτερικό του με τη μορφή υπόψυκτου υγρού, εξαιτίας της διαστολής του ασκούνται πιέσεις στα τοιχώματα των πόρων απειλώντας την συνοχή του υλικού. Μάλιστα, σε αυτή τη περίπτωση το νερό μπορεί να συνυπάρχει στο εσωτερικό σε στερεά και υγρή φάση με αποτέλεσμα την δημιουργία τάσεων εξαιτίας της διαφοράς πίεσης μεταξύ στερεάς, υγρής και αέριας φάσης [7].

Η επιφάνεια του υλικού πάλι παίζει καθοριστικό ρόλο στην αντοχή του υλικού στο παγετό, καθώς οποιαδήποτε μηχανική φθορά ή κατεργασία της μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία δικτύου λεπτών ρωγμών που δρουν ως τριχοειδείς πόροι.

1.1.8. Κρυστάλλωση και ενυδάτωση αλάτων

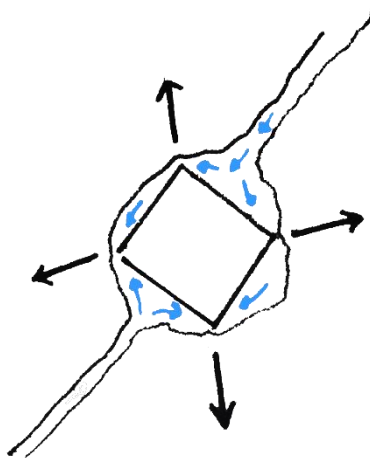
Το νερό που διεισδύει στο εσωτερικό των αρχιτεκτονικών επιφανειών εξαιτίας του φαινομένου της τριχοειδούς αναρρίχησης, μεταφέρει στη μάζα του διαλυμένα άλατα. Τα άλατα αυτά ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του εδάφους στο οποίο βρίσκεται η αρχιτεκτονική δομή. Εκτός από το νερό του εδάφους, διαλυτά άλατα προέρχονται ακόμη από την ατμοσφαιρική ρύπανση, τη θάλασσα, την επαφή των δομικών υλικών με το τσιμέντο αλλά και από το ίδιο το δομικό υλικό. Εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, η ατμόσφαιρα έχει εμπλουτιστεί με ενώσεις και παράγωγα αυτών που δεν αποτελούν φυσιολογικά την σύστασή της. Οι σημαντικότερες από αυτές τις ενώσεις είναι τα οξείδια θείου και αζώτου καθώς και το διοξείδιο του άνθρακα. Η θάλασσα αποτελεί σημαντική πηγή χλωριούχων και θεικών ιόντων εξαιτίας της περιεκτικότητάς της σε χλωριούχο νάτριο. Ορυκτά όπως ο αλίτης (NaCl), ο ανταρκτησίτης ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) συναντώνται συχνά στα δομικά υλικά και αποτελούν σημαντική πηγή χλωριούχων και θεικών αλάτων αντίστοιχα. Τα άλατα κινούνται στο εσωτερικό των υλικών μέσω της ιοντικής διάχυσης, της τριχοειδούς αναρρίχησης και της ιοντικής ώσμωσης.

Τα χλωριούχα άλατα εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητάς τους, της ευκινησίας και της υγροσκοπικότητάς τους εισέρχονται ευκολότερα στις αρχιτεκτονικές δομές, απορροφούν ευκολότερα και συγκρατούν το νερό και συνεπώς αποτελούν σημαντική απειλή για τα δομικά υλικά. Τα θεικά άλατα είναι λιγότερο ευκίνητα, όμως οι αποθέσεις που δημιουργούν κατά την κρυστάλλωσή τους είναι αρκετά δύσκολες στην απομάκρυνσή τους. Ακόμη, ορισμένες μορφές θεικών αλάτων (ετριγκίτης) προκαλούν σημαντικά προβλήματα στο σκυρόδεμα όπως θρυμματισμούς, ρηγματώσεις και αποκολλήσεις.

Η φθορά λόγω αλάτων αποδίδεται σε δύο κυρίως μηχανισμούς: την κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων και την ενυδάτωση των αλάτων.

Κατά τον πρώτο μηχανισμό, η εξάτμιση του νερού από ένα δομικό υλικό που περιέχει υγρασία προκαλεί την κρυστάλλωση των αλάτων που βρίσκονται διαλυμένα στο εσωτερικό του. Όπως και στην περίπτωση του παγετού, ο σχηματισμός των κρυστάλλων λαμβάνει χώρα στους μεγάλους πόρους, ενώ οι τριχοειδείς πόροι είναι γεμάτοι από το υδατικό διάλυμα. Συνεπώς, και σε αυτή τη περίπτωση μια μεγάλη αναλογία τριχοειδών/μεγάλων πόρων ευνοεί την φθορά του υλικού.

Παρ' όλα αυτά, μέσα στο πορώδες δίκτυο του υλικού το διάλυμα αλάτων δεν κρυσταλλώνεται απευθείας ακόμη και αν φτάσει στο σημείο κορεσμού. Αυτό συμβαίνει διότι τα ιόντα έλκονται από τις πολικές επιφάνειες του υδρόφιλου δομικού υλικού και έτσι αντιστέκονται στην μετακίνηση προκειμένου να σχηματίσουν ένα κρύσταλλο. Επομένως, δημιουργείται ένα υπερκορεσμένο διάλυμα στο εσωτερικό των πόρων, το οποίο μπορεί να οδηγηθεί σε κρυστάλλωση εφόσον το υλικό υποστεί κάποιο σοκ.



Εικόνα 3: Κρυστάλλωση άλατος στο εσωτερικό μεγάλου πόρου εξαιτίας της εξάτμισης του νερού.

Σε περίπτωση που η κρυστάλλωση πραγματοποιηθεί στην επιφάνεια του υλικού, τα ορατά άλατα δημιουργούν εξανθήσεις. Ο σχηματισμός κρυστάλλων στο εσωτερικό του υλικού ορίζεται αντίστοιχα ως κρυπτοεξάνθηση. Εξανθήσεις δημιουργούνται κυρίως όταν η εξάτμιση του νερού από το πορώδες υλικό γίνεται με αργό ρυθμό και σε περιβάλλον που χαρακτηρίζεται από χαμηλή θερμοκρασία, υψηλή υγρασία και απουσία αέρα. Αντίθετα, ένα θερμό, ξηρό και ανεμώδες κλίμα ενισχύει την κρυπτοεξάνθηση. Οι κρυπτοεξανθήσεις θεωρούνται πιο επικίνδυνες αφού οδηγούν σε ανάπτυξη τάσεων στο εσωτερικό των πόρων του υλικού οι οποίες εξαρτώνται από το είδος του άλατος, το μέγεθος και την κατανομή των πόρων του υλικού.

Κατά το φαινόμενο της ενυδάτωση των αλάτων, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την σχετική υγρασία, άλατα που έχουν δημιουργηθεί στο υλικό γίνονται ένυδρα. Σε διαφορετικές συνθήκες σχηματίζονται διαφορετικά ένυδρα άλατα με διαφορετικό όγκο το καθένα. Συνεπώς, όταν οι συνθήκες αλλάζουν, αλλάζει το άλας ένυδρο ή μη που σχηματίζεται στο εσωτερικό και ο όγκος που καταλαμβάνει. Η αυξομείωση αυτή των όγκων των αλάτων προκαλεί συνεχείς και μεταβαλλόμενες τάσεις στο εσωτερικό του υλικού που οδηγούν στη φθορά του [6] [8] [9].

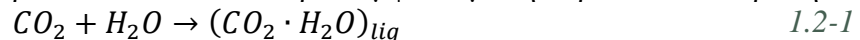
1.2. Χημικές διεργασίες φθοράς

Στις χημικές διεργασίες φθοράς συγκαταλέγονται η προσβολή από οξέα, η ατμοσφαιρική ρύπανση και η δράση του νερού.

Όπως προαναφέρθηκε, τα τελευταία χρόνια η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει οδηγήσει στην αύξηση της παρουσίας ρύπων στον ατμοσφαιρικό αέρα. Από αυτούς, εκείνοι που απειλούν τα δομικά υλικά είναι κυρίως τα οξείδια θείου και αζώτου, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδροχλώριο. Η προέλευση των ρύπων αυτών αποδίδεται σε σταθερές πηγές (βιομηχανίες, παραγωγή ενέργειας), κινητές πηγές (αυτοκίνητα, αεροπλάνα) αλλά και οικιακές (θέρμανση). Οι ρυπαντές κυρίως δρουν παρουσία νερού είτε αυτό βρίσκεται με μορφή βροχής είτε υγρασίας αφού διαλυτοποιούνται σε αυτό και σχηματίζουν οξέα τα οποία αντιδρούν με τα δομικά υλικά.

→ Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)

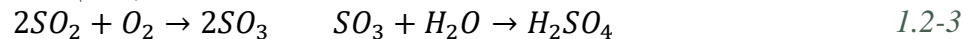
Το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται στο νερό σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση:



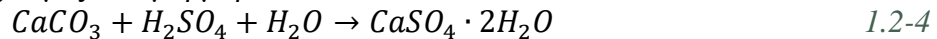
Το ασθενές ανθρακικό οξύ που παράγεται αντιδρά με διάφορα δομικά υλικά, μάρμαρα, ασβεστόλιθους, κονιάματα, διαλύοντας ανθρακικά άλατα μαγνησίου και ασβεστίου.



→ Οξείδια του θείου (SO_x)

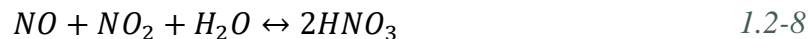


Το θειικό οξύ επιδρά και αυτό στο άλας του ανθρακικού ασβεστίου των δομικών υλικών προκαλώντας γυψοποίηση. Το φαινόμενο της γυψοποίησης απειλεί κυρίως τις αρχιτεκτονικές δομές από μάρμαρο.

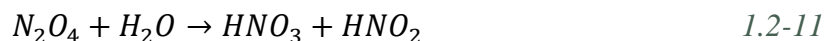
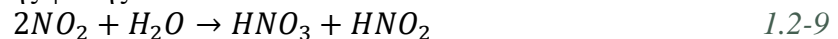


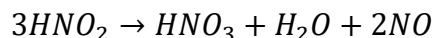
→ Οξείδια του αζώτου (NO_x)

Η απορρόφηση των οξειδίων του αζώτου σε υδατικά διαλύματα είναι ένας περίπλοκος μηχανισμός που περιλαμβάνει αντιδράσεις τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση [10]. Οι αντιδράσεις της αέριας φάσης :



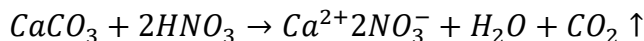
Οι αντιδράσεις της υγρής φάσης:





1.2-12

Το νιτρικό οξύ που παράγεται σε αρκετές από τις παραπάνω αντιδράσεις διαλύει το ανθρακικό ασβέστιο.



1.2-13

Τα προϊόντα των παραπάνω αντιδράσεων διαλυτοποίησης του ανθρακικού ασβεστίου είναι πολύ διαλυτά στο νερό και παρασέρνονται εύκολα με το νερό της βροχής. Έτσι, η αρχιτεκτονική επιφάνεια ουσιαστικά διαλύεται, χάνει δομικό υλικό και τυχόν λεπτομέρειες.

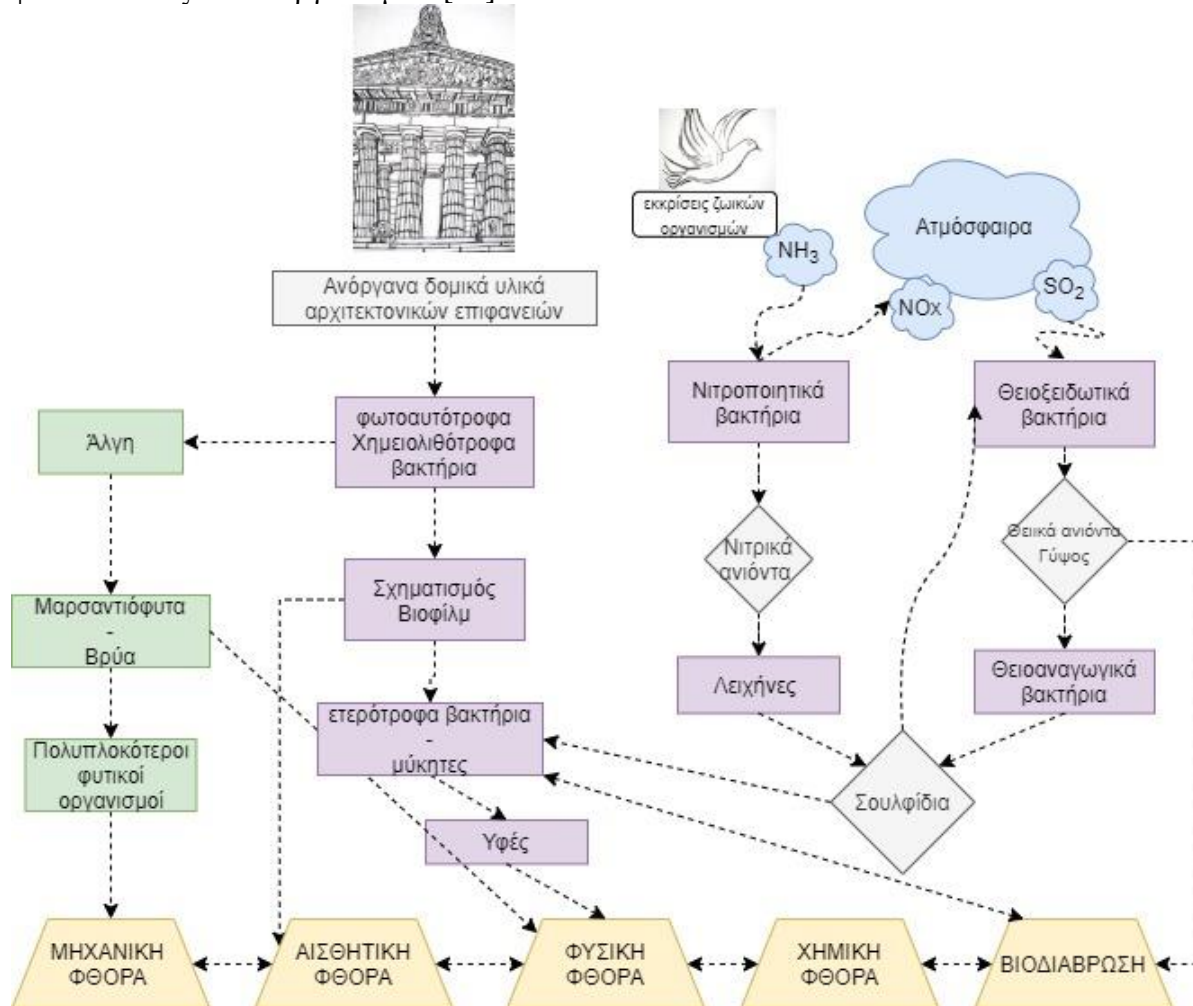
Το φαινόμενο αυτό συνδέεται εμφανώς και με την όξινη βροχή. Η όξινη βροχή περιέχει τα οξέα που αναφέρθηκαν πιο πάνω από την διαλυτοποίηση σε αυτή των ατμοσφαιρικών ρύπων. Όταν μια επιφάνεια ανθρακικού ασβεστίου δέχεται όξινες κατακρημνίσεις μετατρέπεται σε διαλυτές μορφές αλάτων του ασβεστίου. Αυτά τα άλατα παρασύρονται από τη βροχή και επιστρέφουν στη στερεή τους κατάσταση όταν εξατμιστεί το νερό. Η μεταφορά αυτή μάζας οδηγεί στο σχηματισμό κρουστών στα σημεία όπου λιμνάζει το νερό πριν εξατμιστεί, η ακόμη και σταλακτιτών όταν στάζει με αργό ρυθμό. Οι κρούστες επηρεάζουν την αισθητική της επιφάνειας αλλά και την αντοχή της σε άλλους μηχανισμούς φθοράς, ενώ ο καθαρισμός της είναι ιδιαίτερα δύσκολος. Στις επιφάνειες που δέχονται απευθείας τις σταγόνες της βροχής, το δομικό υλικό που έχει διαλυθεί απομακρύνεται στη πορεία όμως επανακαταβυθίζονται κομμάτια γύψου ή ασβεστίτη τα οποία εισχωρούν σε ρωγμές και ατέλειες της δομής. Το αποτέλεσμα είναι η διάβρωση της επιφάνειας και συνεπώς η αλλαγή των οπτικών της ιδιοτήτων [11].

Οι υδατικές κατακρημνίσεις πλήττουν και τα πυριτικά δομικά υλικά, άστριους, μαρμαρυγίες και χλωρίτες. Αυτά, εξαιτίας της δράσης της βροχής, μετατρέπονται σε πηλό και άλατα τα οποία μεταφέρονται όταν το νερό εξατμιστεί. Η επιφάνεια των λίθων δεν διαλύεται, μάλιστα αυξάνει τον όγκο της, όμως μειώνεται η αντοχή της και πάνω της δημιουργούνται ρωγμές. Στη συνέχεια, αυτό το στρώμα της επιφάνειας που έχει υποστεί την διάβρωση πάχους μερικών χιλιοστών έχει την τάση να αποκολληθεί από τη μάζα του υλικού.

Το νερό ακόμη και αν βρίσκεται σε μορφή υγρασίας προκαλεί φθορές στα δομικά υλικά. Κυρίως κατά την διάρκεια της νύχτας, οι εξωτερικές επιφάνειες των αρχιτεκτονικών δομών εκπέμπουν ακτινοβολία και ψύχονται. Εάν η σχετική υγρασία είναι υψηλή, υπάρχει περίπτωση η θερμοκρασία της επιφάνειας να είναι χαμηλότερη από το σημείο δρόσου του αέρα με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα υγρό φιλμ στην επιφάνεια (φαινόμενο ύγρανσης). Το υδατικό φιλμ, που περιέχει διαλυτοποιημένους ρυπαντές, μπορεί να εισχωρήσει στο εσωτερικό του υλικού μέσω ρωγμών ή πόρων όπου δρα διαβρωτικά στην επιφάνεια του υλικού. Κατά την διάρκεια της ημέρας λαμβάνει χώρα το αντίστροφο φαινόμενο (φαινόμενο ξήρανσης) όπου το φιλμ εξατμίζεται εξαιτίας της υψηλότερης θερμοκρασίας και της ξηρότερης ατμόσφαιρας. Όμως τα προϊόντα διάβρωσης που δημιουργήθηκαν κατά τη φάση ύγρανσης παραμένουν στην επιφάνεια. Τα κυριότερα προϊόντα είναι το διττανθρακικό και θεικό ασβέστιο, τα οποία κατά τη φάση ξήρανσης με την απομάκρυνση του νερού κατακάθονται στην επιφάνεια ως ανθρακικό ασβέστιο και γύψος αντίστοιχα. Τα δομικά υλικά υπόκεινται σε συνεχείς κύκλους ύγρανσης/ξήρανσης που οδηγούν σε αύξηση του διαβρωμένου στρώματος της επιφάνειας και κατά συνέπεια τη δημιουργία μιας σκληρής σκουρόχρωμης συνήθως κρούστας, ενώ ταυτόχρονα πλήττουν το δομικό υλικό και στο εσωτερικό του οδηγώντας το σε ρήξη [5] [12].

1.2.Βιολογικές διεργασίες φθοράς

Οι βιολογικές διεργασίες φθοράς οφείλονται σε πληθώρα ζωντανών οργανισμών οι οποίοι ζουν επί -και μερικές φορές σε βάρος- αρχιτεκτονικών επιφανειών. Η βιοφθορά ή βιοδιάβρωση των δομικών υλικών, όπως ονομάζεται, οφείλεται στη δράση μικροοργανισμών όπως μύκητες, βακτήρια και λειχήνες, φωτοσυνθετικών οργανισμών όπως τα φύκια, τα βρύα και ανώτερων φυτικών και ζωικών οργανισμών [13].



Εικόνα 4: Σχηματική συνοπτική απεικόνισή της σχέσης μεταξύ των μικροοργανισμών και της ατμόσφαιρας με τη βιοδιάβρωση των αρχιτεκτονικών επιφανειών.

→ Φυτικοί και φωτοσυνθετικοί οργανισμοί

Τα φυτά και τα δέντρα προκαλούν τη μεγαλύτερη φθορά στις αρχιτεκτονικές επιφάνειες εξαιτίας της ανάπτυξης των ριζών τους, οι οποίες εισχωρούν στο εσωτερικό των δομών, ασκούν μηχανικές τάσεις και απειλούν τη συνοχή των υλικών. Ακόμη, αναρριχητικά φυτά αναπτύσσονται συχνά στις εξωτερικές επιφάνειες, αγκαλιάζοντας μνημεία ή πράσινα κτίρια. Από τη μία, η πράσινη ένδυση των αρχιτεκτονικών δομών προσδίδει μια διαφορετική αισθητική χωρίς την οποία η δομή φαντάζει λειψή. Από την άλλη, εξαιτίας της κατακράτησης της υγρασίας για μεγάλο χρονικό διάστημα, αποτελεί ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη μικροοργανισμών οι οποίοι μέσω φυσικοχημικών κυρίως διεργασιών απειλούν την μακροζωία των λίθων. Τα βρύα αναπτύσσονται

κυρίως σε επιφάνειες με υγρασία και χούμο* και τις απειλούν τόσο μέσω του ανθρακικού οξέος που παράγουν όσο και με την εισχώρηση των ριζωμάτων τους στο εσωτερικό των λίθων. Ακόμη, τα ίδια τα βρύα αυξάνουν τον χούμο διαιωνίζοντας την ανάπτυξη τους και την απειλή που καθιστούν για τα δομικά υλικά.

→ *Ζωικοί οργανισμοί*

Τα έντομα μπορεί να αποτελέσουν διαβρωτικό παράγοντα για τα δομικά υλικά. Οι ακαθαρσίες τους περιέχουν όξινες ουσίες που μπορεί να οδηγήσουν στη χημική διάβρωση των υλικών. Η κυρίαρχη, όμως, καταστρεπτική τους δράση απειλεί κυρίως τις ξύλινες αρχιτεκτονικές επιφάνειες. Οι ακαθαρσίες ζωικής προέλευσης, όπως αυτές αρουραίων, ποντικών, πουλιών περιέχουν όξινες ουσίες οι οποίες φθείρουν δομικά υλικά, λίθινα έως και μεταλλικά [3].

→ *Μικροοργανισμοί*

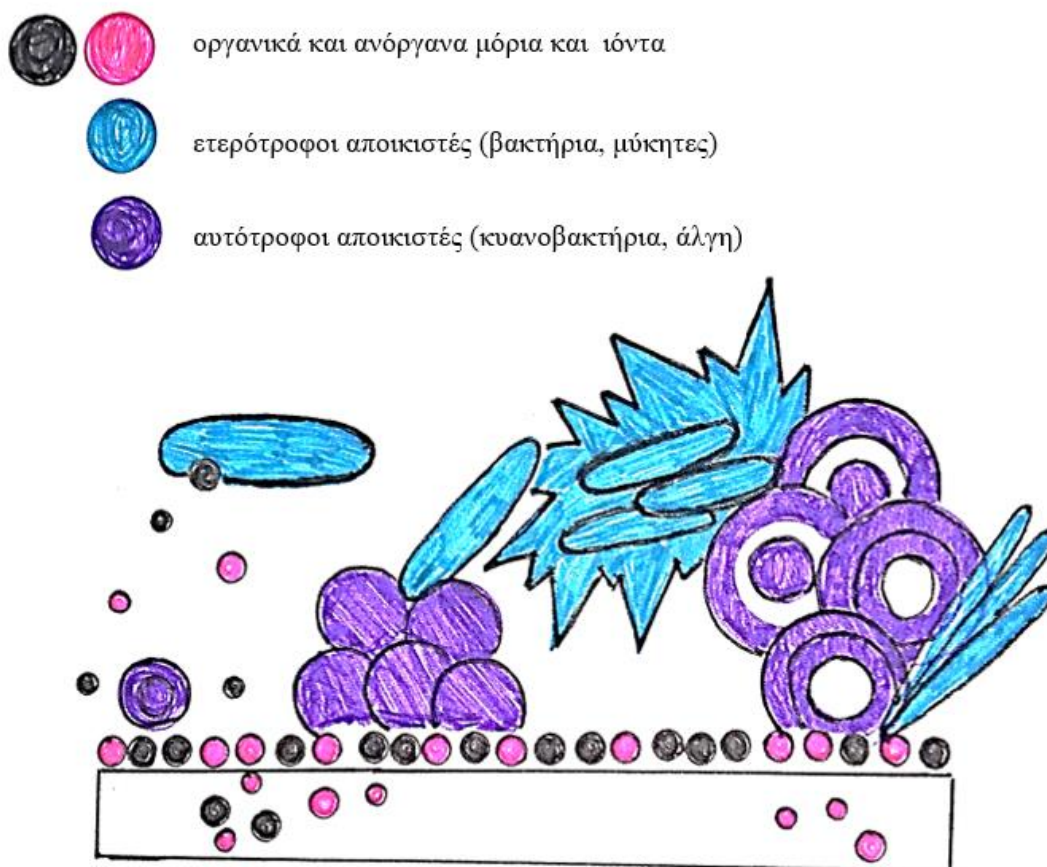
Η μικροβιακή δραστηριότητα που σχετίζεται με τα δομικά υλικά είναι ένα πολύ σημαντικό ζήτημα καθώς όχι μόνο υποβαθμίζει τις αρχιτεκτονικές δομές στατικά και αισθητικά μέσω των βιολογικών αλλά αποτελεί βασικό παράγοντα εμφάνισης του συνδρόμου του «άρρωστου κτιρίου». Με τον όρο άρρωστο κτίριο χαρακτηρίζονται τα κτίρια που στεγάζουν κατοικίες ή υπηρεσίες και παρουσιάζουν προβλήματα εσωτερικής ρύπανσης με αποτέλεσμα οι κάτοικοι των κτιρίων να εμφανίζουν προβλήματα υγείας. Η παρουσία του νερού ενισχύει την ανάπτυξη μικροοργανισμών οι οποίοι απειλούν την ανθρώπινη υγεία άμεσα ή έμμεσα με τα προϊόντα του μεταβολισμού τους που απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα [14] [15].

Οι *μύκητες* είναι μια κατηγορία μικροοργανισμών εξαιρετικά απειλητική τόσο για τα ίδια τα κτίρια όσο και για τους ανθρώπους που ζουν στο εσωτερικό τους. Οι *λειχήνες* είναι συμβιωτικοί οργανισμοί νηματοειδών μυκήτων, οι οποίες συστέλλονται και διαστέλλονται ανάλογα με τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες ασκώντας τάσεις στις επιφάνειες και αποσπώντας από αυτές κρυστάλλους των πετρωμάτων [8]. Πέραν της μηχανικής φθοράς οι λειχήνες προκαλούν και χημική φθορά, παράγοντας διάφορους τύπους εκκρίσεων που προσβάλλουν τους δομικούς λίθους. Οι εκκρίσεις αυτές είναι όξινες και περιέχουν οξέα όπως οξαλικό και ανθρακικό οξύ. Το οξαλικό οξύ αντιδρά με τα ασβεστιτικά κονιάματα οδηγώντας στη δημιουργία οξαλικού ασβεστίου το οποίο είναι δυσδιάλυτο και στην αρχιτεκτονική συναντάται ως πατίνα [16]. Οι πατίνες παρόλο που μπορεί να αποτελούν προστατευτικό στρώμα για τους δομικούς λίθους, συχνά έχουν χρώματα που διαφέρουν από το χρώμα της αρχιτεκτονικής επιφάνειας υποβαθμίζοντας την αισθητικά. Το ανθρακικό οξύ αντίστοιχα οδηγεί στην δημιουργία διττανθρακικού ασβεστίου το οποίο παρασέρνεται εύκολα από τις υδάτινες κατακρημνίσεις και με την εξάτμιση του νερού μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο όπως έχει αναφερθεί και πρωτύτερα. Οι μύκητες οι οποίοι συχνότερα πλήττουν κτίρια είναι οι *Penicillium*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Phoma* και *Trichoderma* [17].

Τα *βακτήρια* που συμμετέχουν στην βιολογική διάβρωση των αρχιτεκτονικών επιφανειών μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: τα φωτοαυτότροφα, τα χημειολιθοαυτοτροφα και τα χημειοετερότροφα [18]. Από τα αυτότροφα βακτήρια, τα κυανοβακτήρια, τα θειοοξειδωτικά και τα νιτροποιητικά βακτήρια έχουν βρεθεί σε αρχιτεκτονικές επιφάνειες εκτενέστερα εξαιτίας των απλών διατροφικών απαιτήσεων για την ανάπτυξη τους και της αντοχής τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα βακτήρια προσβάλλουν τις επιφάνειες δημιουργώντας ένα βιοφίλμ το οποίο προκαλεί μηχανική και χημική διάβρωση. Εξαιτίας των συνεχών συστολών και διαστολών του βιοφίλμ αναπτύσσονται μηχανικές τάσεις ενώ τα όξινα μεταβολικά προϊόντα δημιουργούν

* Στρώμα που αποτελείται από ατμοσφαιρικά σωματίδια και αποσυντιθέμενους οργανισμούς.

λεκέδες. Ακόμη, επηρεάζουν το πορώδες των υλικών της επιφάνειας καθώς αναπτύσσουν υφές (δομικές ομάδες βακτηρίων και μυκήτων) στο εσωτερικό των πόρων, ενώ αυξάνουν την υγρασία και την κατανομή της στο εσωτερικό επιτρέποντας την εισχώρηση αλάτων και διαβρωτικών ουσιών. Το πιο ενεργό θειοξειδωτικό βακτήριο υπεύθυνο για την όξινη διάβρωση των δομικών υλικών είναι το *Thiobacillus Concretivorus*. Το βακτήριο χρησιμοποιεί το οξυγόνο της ατμοσφαιράς για να οξειδώσει θειούχες ενώσεις σε θειικό οξύ [19]. Τα νιτροποιητικά βακτήρια προσλαμβάνουν ενέργεια από ανηγμένες μορφές αζώτου όπως η αμμωνία, συνεπώς αναπτύσσονται σε περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση νιτρικών ενώσεων όπως το τσιμέντο. Νιτροποιητικά βακτήρια όπως *Pseudomonas*, *Proteus* και *Alcaligenes* έχουν αποδειχθεί να αυξάνουν την υγρασία και να μειώνουν το pH και την αντοχή του τσιμέντου. Στα χημειοετερότροφα βακτήρια η βασική κατηγορία που απειλεί τις αρχιτεκτονικές επιφάνειες είναι τα θειοαναγωγικά. Τα βακτήρια αυτά ανάγουν τα θειικά σε θειώδη ή θειούχα. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι προκαλούν διάβρωση στα κονιάματα και τα τούβλα ακόμη και σε παντελή απουσία οξυγόνου και σε ουδέτερο pH [19].



Εικόνα 5: Διαδικασία δημιουργίας βιοφιλμ-βιοδιάβρωσης. Αρχικά, οργανικά και ανόργανα ιόντα και μόρια επιδρούν στην αρχιτεκτονική επιφάνεια. Αυτότροφοι οργανισμοί, στη συνέχεια, εξαιτίας των συνθηκών της διαβρωμένης επιφάνειας επικάθονται. Ακολουθεί η ανάπτυξη ετερότροφων οργανισμών στην αρχιτεκτονική επιφάνεια. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός βιοφίλμ αποτελούμενο από διάφορους οργανισμούς, περιβαλλοντικά σωματίδια και υλικά της επιφάνειας.

Κεφάλαιο 2: Προστασία αρχιτεκτονικών επιφανειών

Η ολοένα και αυξανόμενη ατμοσφαιρική ρύπανση, η κλιματική αλλαγή αλλά και η αναπόφευκτη πάροδος του χρόνου επιφυλάσσει κινδύνους για τη μακροζωία τόσο των ιστορικών αρχιτεκτονικών επιφανειών όσο και εκείνων των πιο σύγχρονων οικοδομημάτων. Οι εργασίες συντήρησης υλικών αρχιτεκτονικών επιφανειών μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τέσσερις βασικές ομάδες :

- καθαρισμός επιφάνειας,
- στερέωση,
- προστασία,
- αντικατάσταση υλικών.

Αναφορικά με τα κτίρια πολιτισμικής κληρονομιάς, η επεμβατική συντήρηση και αποκατάσταση (αντικατάσταση λίθων) ήταν η τεχνική που χρησιμοποιούνταν ευρέως. Οι θεωρητικές και πρακτικές αναζητήσεις, αιώνων, πάνω στον βέλτιστο τρόπο διατήρησης και αποκατάστασης των μνημείων οδήγησε στο Χάρτη των Αθηνών του 1931 και έπειτα στον Διεθνή Χάρτη της Συντήρησης και Αποκατάστασης των Μνημείων της Βενετίας του 1964 οι οποίοι έθεσαν τα θεμέλια για μια πιο προληπτική, προστατευτική και ολιστική προσέγγιση [20].

*«Η Παράδοση δεν σημαίνει διατήρηση των σταχτών, αλλά μεταβίβαση της φωτιάς.»
(Thomas Morus)*

Παρακάτω παρατίθενται δύο άρθρα του Χάρτη της Βενετίας σχετικά με τη συντήρηση μνημείων που καθορίζουν το σύγχρονο τρόπο προσέγγισης της προστασίας των αρχιτεκτονικών επιφανειών.

Άρθρο 2. Η συντήρηση και η αποκατάσταση των μνημείων ,αποτελεί έναν επιστημονικό κλάδο ο οποίος πρέπει να αποτείνεται στη συνεργασία όλων των επιστημών και όλων των τεχνών που μπορούν να συνεισφέρουν στη μελέτη και τη διάσωση τις μνημειακής κληρονομιάς.

Άρθρο 4. Η συντήρηση των μνημείων έχει σαν πρωταρχική απαίτηση τη συνεχή και μόνιμη φροντίδα για την διατήρηση της [21].

Η καθιέρωση, λοιπόν, της προληπτικής μεθοδολογίας περιλαμβάνει όχι μόνο την ανάπτυξη νέων υλικών που θα προστατεύουν τις επιφάνειες από τους διαβρωτικούς παράγοντες, αλλά και τον έλεγχο των συνθηκών που τις περιβάλλουν. Όπως είναι εύλογο, οι συνθήκες αυτές δεν είναι πάντα δυνατό να ελεγχθούν. Για παράδειγμα, είναι αρκετά δύσκολο να περιοριστεί η υγρασία , οι μεταβολές τις θερμοκρασίας, ή ο κύκλος του νερού προκειμένου να προφυλαχθεί μια αρχιτεκτονική επιφάνεια, ενώ ο περιορισμός των ατμοσφαιρικών ρύπων είναι ένας πιο διαχειρίσιμος παράγοντας. Γεννάται, έτσι, η ανάγκη προστασίας της επιφάνειας από τους περιβαλλοντικούς διαβρωτικούς παράγοντες.

Για την επίτευξη του παραπάνω στόχου, σύμφωνα και με το άρθρο 2, διάφοροι επιστημονικοί κλάδοι έχουν συνδράμει στην δημιουργία υλικών και μεθοδολογιών που είτε αποκαθιστούν και καθαρίζουν τα δομικά υλικά τα οποία έχουν υποστεί διάβρωση είτε τα προστατεύουν από αυτήν σε βάθος χρόνου.

Προκειμένου ένα υλικό να μπορεί να εφαρμοστεί σε μια υφιστάμενη δομή, πρέπει να μελετηθούν ορισμένες παράμετροι σύμφωνα με τις οποίες το υλικό να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις.

Παράμετροι:

- Φυσικοχημικά και μηχανικά χαρακτηριστικά υφιστάμενων δομικών υλικών.
- Προϋπάρχουσες επεμβάσεις συντήρησης, αποκατάστασης ή προστασίας των επιφανειών.
- Περιβαλλοντικές συνθήκες και προστασία του περιβάλλοντος.
- Μέθοδος και συνθήκες εφαρμογής.
- Σε περίπτωση μνημείου ή σύγχρονου κτιρίου εντός μνημειακού συνόλου, ιστορική συνάφεια [22].

Προϋποθέσεις:

- * Συμβατότητα υλικού-υποστρώματος.
- * Αποτελεσματικότητα και διάρκεια στο χρόνο.
- * Αντιστρεψιμότητα διαδικασίας.
- * Αποφυγή αισθητικής αλλοίωσης [23].

*«Κάνε άλμα πιο γρήγορο από τη φθορά.»
(Οδυσσέας Ελύτης)*

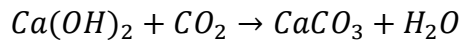
Η ανάπτυξη της επιστήμης και τεχνολογίας των υλικών και η συνέργεια της με την επιστήμη της συντήρησης και αποκατάστασης, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη υλικών καθαρισμού, στερέωσης και προστασίας με πολλαπλές λειτουργίες που συμφωνούν με τα προαναφερθέντα. Στη συνέχεια, θα γίνει μια εκτενέστερη μελέτη με έμφαση στα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη στερέωση και την προστασία των δομικών υλικών.

2.1. Υλικά στερέωσης

Στις περιπτώσεις όπου μια επιφάνεια εμφανίζει προβλήματα στην συνοχή ή στην προσκόλληση των υλικών που την απαρτίζουν, είναι απαραίτητη η στερέωση της επιφάνειας όχι μόνο για αισθητικούς λόγους αλλά και για την σωστή διατήρηση ολόκληρου του κτίσματος. Οι διάφορες τεχνολογίες και υλικά συντήρησης που χρησιμοποιούνται σήμερα διαφέρουν ανάλογα με το είδος της φθοράς. Ως στερεωτικά υλικά αναφέρονται εκείνα που στοχεύουν μόνο στην επαναφορά της συνοχής των διαβρωμένων υλικών ώστε εκείνα να αντέξουν στο χρόνο. Η δράση τους δηλαδή είναι κυρίως μηχανική, ενώ η αναστολή της μελλοντικής διάβρωσης ανατίθεται σε άλλες πρακτικές και υλικά που ανήκουν στη κατηγορία της προστασίας. Ανά τους αιώνες διάφορα είδη στερεωτικών υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί στα οποία συγκαταλέγονται διάφορα οργανικά, ανόργανα και υβριδικά υλικά τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω ανά κατηγορία.

2.1.1. Ανόργανα στερεωτικά υλικά

Τα πρώτα στερεωτικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αρχιτεκτονικές επιφάνειες είναι ο ασβέστης και το ασβεστόνερο. Εξαιτίας του ότι τα παλαιότερα κτίρια αποτελούνταν από ασβεστοτικά υλικά και κονιάματα ο ασβέστης αποτελούσε ένα εύκολα διαχειρήσιμο υλικό για τη πλήρωση των κενών και των ρωγμών της επιφάνειας. Η πλήρωση με ασβέστη ή ασβεστόνερο συχνά συνοδεύονταν από την προσθήκη αδρανών και χρωματιστών σκονών προκειμένου να επιτευχθεί ομοιομορφία στην επιφάνεια. [5] Όταν γίνεται χρήση του ασβέστη για στερέωση, συνήθως χρησιμοποιείται κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)_2), το ασβεστόνερο, το οποίο μπορεί και διεισδύει σε ένα πορώδες δίκτυο. Με την εξάτμιση του νερού, το Ca(OH)_2 εναποτίθεται στο εσωτερικό και στις διεπιφάνειες των υλικών και καθώς ενανθρακώνεται στερεώνει την επιφάνεια. Η αντίδραση ενανθράκωσης του Ca(OH)_2 παρουσιάζεται παρακάτω:



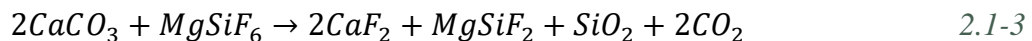
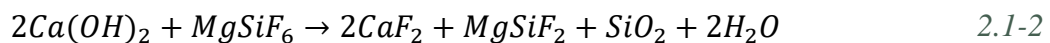
2.1-1

Είναι προφανές πως ο ασβέστης δύναται να χρησιμοποιηθεί ως στερεωτικό σε ασβεστιτικά υποστρώματα.

Με τον ίδιο μηχανισμό με τον οποίο επιτυγχάνεται η στερέωση με το υδροξείδιο του ασβεστίου, έτσι γίνεται και με άλλα υδροξείδια, όπως του βαρίου και του μαγνησίου αλλά και με πυριτικά και φθοροπυριτικά αλκάλια. Δηλαδή, δημιουργείται μια αδιάλυτη φάση στο εσωτερικό των δομικών υλικών και μεταξύ τους είτε με κατακρήμνιση κάποιου άλατος είτε μέσω χημικής αντίδρασης στερεωτικού-δομικού λίθου. Οι κρύσταλλοι του άλατος λειτουργούν ως συνδετικό υλικό το οποίο τοποθετείται τόσο στο εσωτερικό του διαβρωμένου υλικού όσο και ανάμεσα στα δομικά υλικά επαναφέροντας τη συνοχή τους. Συγκεκριμένα, το *υδροξείδιο του βαρίου* όταν χρησιμοποιείται σε ασβεστιτικά υποστρώματα, οδηγεί στην δημιουργία ανθρακικού βαρίου το οποίο συγκολλά την διαβρωμένη επιφάνεια και ταυτόχρονα προστατεύει την επιφάνεια από την όξινη βροχή. Το υδροξείδιο του βαρίου χρησιμοποιείται εκτενώς στην συντήρηση τοιχογραφιών [24] [25].

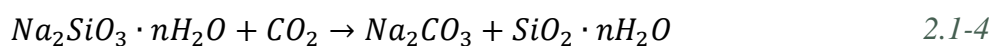
Η εφαρμογή ανόργανων στερεωτικών υλικών παρ' ότι στάθηκε ιδιαίτερα χρήσιμη τους προηγούμενους αιώνες διατηρώντας στο χρόνο αρχιτεκτονικές επιφάνειες, πλέον θεωρείται ότι δεν δίνει ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η απουσία χημικής συγγένειας με σύγχρονα δομικά υλικά, η δημιουργία σκληρών κρουστών και διαλυτών αλάτων ως παραπροϊόντων αλλά και οι δυσκολίες διεύθυνσης σε βάθος αποτελούν μερικά από τα μειονεκτήματα που γεννούν προβληματισμούς σχετικά με τη στερεωτική τους δράση [2].

Μια ακόμη κατηγορία ανόργανων στερεωτικών είναι τα *φθοροπυριτικά* υλικά. Είναι άλατα του εξαφθορικού πυριτικού οξέος (H_2SiF_6) και συνήθως εφαρμόζονται σε μορφή διαλύματος που είναι αρκετά όξινο ($pH < 2$). Τέτοια στερεωτικά έχουν χρησιμοποιηθεί στη συντήρηση ασβεστόλιθου, καθώς αντιδρούν με το υδροξείδιο του ασβεστίου ή με ανθρακικό ασβέστιο προς δημιουργία οξελίδιου του πυριτίου (*silica gel*) σύμφωνα με τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται παρακάτω [26].



Τα πυριτικά υποστρώματα αντιδρούν με αργότερο ρυθμό δημιουργώντας ένα τσιμεντιτικό υλικό. Ως αποτέλεσμα, και στις δύο περιπτώσεις δημιουργείται μια λεπτή κρούστα στην επιφάνεια του υλικού μόνο [27].

Η *υδρύαλος* (*waterglass*) είναι ακόμη ένα πυριτικό στερεωτικό υλικό το οποίο χρησιμοποιείται σχεδόν 150 χρόνια. Ουσιαστικά αποτελεί ένα υδατικό διάλυμα αλκαλοπυριτικών το οποίο προκύπτει από την τήξη άμμου με ανθρακικά αλκάλια. Τα διαλύματα αυτά αποτελούνται από πληθώρα πυριτικών ιόντων, γραμμικών, κυκλικών και διακλαδομένων αλυσίδων. Όταν υδρύαλος εφαρμόζεται σε ένα λίθο, στερεοποιείται σε Na_2SiO_3 ή K_2SiO_3 , και παρουσία διοξειδίου του άνθρακα μετατρέπεται σε ανθρακικό άλας και άμορφο διοξείδιο του πυριτίου.



Το διοξείδιο του πυριτίου αυξάνει την αντοχή του λίθου και μειώνει το πορώδες του κατά το 1/3 περίπου. Ταυτόχρονα, όμως, διεισδύει μόλις μερικά χιλιοστά εξαιτίας του υψηλού ιξώδους ενώ αυξάνει την συγκέντρωση διαλυτών αλάτων στο υπόστρωμα [28].

Η πιο σύγχρονη εφαρμογή ανόργανων στερεωτικών υλικών περιλαμβάνει την χρήση *κολλοειδών διαλυμάτων* ναοκονέων αυτών. Υδροξείδια του βαρίου, του ασβεστίου, του μαγνησίου και του στρόντιου έχουν χρησιμοποιηθεί σε μορφή κολλοειδών διαλυμάτων. Το πλεονέκτημα των διαλυμάτων έγκειται στην αποτελεσματικότερη διείσδυση.

2.1.2. Φυσικά οργανικά στερεωτικά υλικά

Τα οργανικά υλικά που πρωτοχρησιμοποιήθηκαν για στερέωση εφαρμόστηκαν στις διαβρωμένες επιφάνειες με τη μέθοδο του εμποτισμού. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα οργανικών στερεωτικών είναι το ζεστό λάδι λιναρόσπορου και το λιωμένο κερι παραφίνης. Τα μειονεκτήματα των συγκεκριμένων υλικών είναι ότι σκουραίνουν με τα χρόνια και έλκουν τη σκόνη, ενώ αν η εφαρμογή τους δε πραγματοποιηθεί σωστά μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία εξανθήσεων αλάτων και κρουστών που αποκολλώνται εύκολα [29].

2.1.3. Εποξειδικές ρητίνες

Οι εποξειδικές ρητίνες είναι πολυμερικά συστήματα τα οποία αποτελούνται συνήθως από τρία κύρια συστατικά: πολυεποξειδικές ενώσεις και παράγοντες σκλήρυνσης. Για την στερέωση αρχιτεκτονικών επιφανειών χρησιμοποιούνται διαλυτοποιημένες σε ένα οργανικό διαλύτη. Ο διαλύτης εξασφαλίζει χαμηλό ιξώδες και επιτρέπει την εισχώρηση του στερεωτικού σε αρκετό βάθος όπου δημιουργείται ένα λεπτό στρώμα στις εσωτερικές επιφάνειες των υλικών που θεωρητικά στερεώνει την επιφάνεια. Παρότι εμφανίζουν υψηλές αντοχές, υστερούν ως στερεωτικά εξαιτίας της ευαισθησίας τους στην ηλιακή ακτινοβολία (κιτρίνισμα). Έχουν παρατηρηθεί αρκετές αποτυχημένες εφαρμογές εποξειδικών ρητινών στη στερέωση επιφανειών [30].

2.1.4. Ακρυλικές ρητίνες

Τα πολυακρυλικά και πολυμεθακρυλικά υλικά είναι μια σημαντική ομάδα οργανικών στερεωτικών υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την στερέωση ανθρακικών υποστρωμάτων και τοιχογραφιών. Σχηματίζονται από εστέρες ακρυλικού οξέος και αλκοόλες. Το πολυμεθυλμεθακρυλικό (poly(methyl methacrylate-PMMA) είναι από τις γνωστότερες ακρυλικές ρητίνες. Το βασικό πλεονέκτημα τους είναι η εξαιρετική συγκολλητική τους ικανότητα και πρόσφυση με τα υποστρώματα. Παρ' όλα αυτά, η έκθεση τους στην ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να επιφέρει αλλαγή στο χρώμα αλλά και σχάση στη πολυμερική αλυσίδα δημιουργώντας ρωγμές στην επιφάνεια. Πρόσφατα, έχει ξεκινήσει η μελέτη ενσωμάτωση ναοσωματιδίων σε ακρυλικές αλυσίδες με σκοπό την βελτίωση των στερεωτικών τους ιδιοτήτων αλλά και την προσθήκη προστατευτικών ιδιοτήτων [31] [32].

2.1.5. Άλλα πολυμερή (Πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, φθοριομένα πολυμερή)

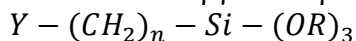
Οι *πολυεστέρες* χρησιμοποιούνται ως στερεωτικά εξαιτίας της συγκολλητικής τους ικανότητας. Ακόμη, μειώνουν το πορώδες του υποστρώματος και μπορεί να δημιουργήσουν ένα αδιαπέραστο στρώμα που εμποδίζει την διαβρωτικής δράσης της υγρασίας και των αλάτων [33].

Ρητίνες πολυουρεθάνων έχουν χρησιμοποιηθεί για την στερέωση πορώδων υποστρωμάτων. Λειτουργούν περικλείοντας τους κόκκους των δομικών υλικών του υποστρώματος, χωρίς να σχηματίζουν κάποιο φιλμ, αφήνοντας έτσι το υπόστρωμα να «αναπνέει». Στα αρνητικά τους συγκαταλέγονται η ελαφρά σκούρυνση της επιφάνειας και αδυναμία εφαρμογής της σε τσιμεντιτικά υλικά [34].

Τα φθοριομένα πολυμερή εμφανίζουν μια σειρά από ιδιαίτερες ιδιότητες εξαιτίας των ατόμων φθορίου τους, που οδήγησαν την επιστημονική κοινότητα στην αξιοποίησή τους για την συντήρηση αρχιτεκτονικών επιφανειών. Στις ιδιότητες αυτές συγκαταλέγονται η αντοχή στην φωτοαποικοδόμηση, η διαφάνεια και η σταθερότητα τους. Η προσθήκη, λοιπόν, ατόμων φθορίου σε εστέρες και ακρυλικά πολυμερή και πολυουρεθάνες έχει αποδειχθεί ότι όχι μόνο ενισχύει τις στερεωτικές ιδιότητες των πολυμερών αλλά ταυτόχρονα αυξάνει την υδροαποθητικότητα της επιφάνειας. Φθοριομένα πολυμερή και συμπολυμερή έχουν δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα στη συντήρηση πορώδων επιφανειών αποδεικνύοντας υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, μικρές τιμές δείκτη διάθλασης και ευφλεκτότητας και απωθητική δράση σε νερό και έλαια [35] [36].

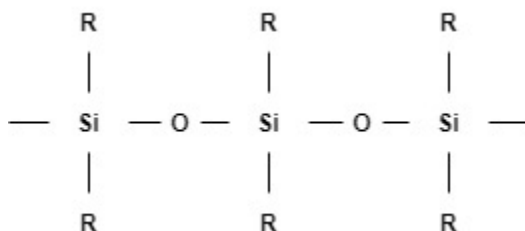
2.1.6. Σιλάνια-Σιλοξάνια -Αλκοξυσιλάνια

Ως σιλάνια αναφέρονται οι ενώσεις με χημικό τύπο Si_nH_{2n+2} οι οποίες ανήκουν στη κατηγορία των ανόργανων πολυμερών. Μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα υποομάδα των σιλανίων αποτελούν τα οργανοσιλάνια. Τα οργανοσιλάνια είναι μονομερείς ενώσεις του πυριτίου και στη δομή τους μπορεί να συνυπάρχουν ένα οργανικό και ένα ανόργανο άκρο.



Όπου Y ειδικό λειτουργικό άκρο.

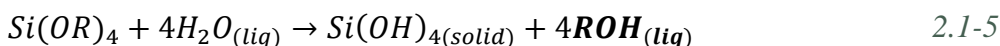
Τα σιλοξάνια είναι πολυμερή των οργανοσιλανίων με εμπειρικό τύπο $(RSiO_{1.5})_{2n}$ όπου η ομάδα που υποκαθιστά το H στους δεσμούς Si-H μπορεί να είναι αλκύλιο, αλκοξύλιο ή παράγωγα τους. Ανάλογα με την ομάδα R προσδιορίζεται και το όνομα των μονομερών της πολυμερικής ένωσης, αλκυλοσιλάνια, ακρυλοσιλάνια και αλκοξυσιλάνια αντίστοιχα. Ο όρος αλκοξυσιλάνιο αναφέρεται σε ένα σιλοξάνιο του οποίου το μονομερές περιέχει τουλάχιστον μια αλκοξυ ομάδα ως υποκαταστάτη αντί του H στους δεσμούς Si-H. Τα αλκυλο αλκοξυσιλάνια είναι ενώσεις που βασίζονται σε ένα κύριο μέρος σιλικόνης στο οποίο αλκυλομάδες και αλκοξυομάδες ενώνονται απευθείας με ένα δεσμό πυριτίου -άνθρακα ή ένα εστερικό δεσμό πυριτίου -οξυγόνου- άνθρακα. Μπορεί να περιέχουν και λειτουργική ομάδα Y αλλά δεν είναι απαραίτητο [37]. Μια άλλη κατηγοριοποίηση των αλκοξυσιλανίων σχετίζεται με τους διάφορους βαθμούς υποκατάστασης. Οι κατηγορίες που προκύπτουν είναι: ένα αλκοξυσιλάνια, διαλκοξυσιλάνια, τριαλκοξυσιλάνια και τετραλκοξυσιλάνια. Το βασικό μέρος ενός σιλοξανίου είναι η δομή που παρουσιάζεται παρακάτω:



Εικόνα 6: Βασική δομή σιλοξανίων.

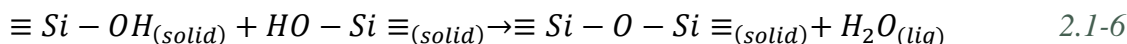
Τα αλκοξυσιλάνια θεωρούνται από πολλούς συντηρητές ως ένα από τα πιο υποσχόμενα υλικά στερέωσης αφού παρουσιάζουν χαμηλές τιμές τοξικότητας, πτητικότητας και τάσης ατμών. Από αυτά ήδη έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον του επιστημονικού κόσμου το μεθυλ-τριμεθοξυσιλάνιο (MTMOS) και το τετρααιθοξυ-σιλάνιο (TEOS) [33]. Προκειμένου κάποιο αλκοξυσιλάνιο να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στερεωτικό πρέπει να περιέχει τουλάχιστον μια από τις δραστικές ομάδες H,F,Cl και RO επειδή τότε είναι ικανά να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Ακόμη, τα αλκοξυσιλάνια με τρεις ή τέσσερις αλκοξυομάδες είναι εκείνα που χρησιμοποιούνται κυρίως στη στερέωση για τον ίδιο λόγο. Ο μηχανισμός της δράσης των αλκοξυσιλανίων στη στερέωση μιας αρχιτεκτονικής επιφάνειας ακολουθεί τη διεργασία πηκτώματος- γέλης (sol-gel) και μπορεί να περιγραφεί με τα εξής βήματα: υδρόλυση, πολυσυμπύκνωση, σύνδεση με το υπόστρωμα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα βήματα με ένα τετραλκοξυσιλάνιο.

I. Υδρόλυση



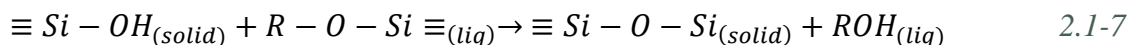
Τα παραπροϊόντα της υδρόλυσης είναι αλκοόλες οι οποίες δε διαβρώνουν το υπόστρωμα εφαρμογής του στερεωτικού. Όσο χαμηλότερος είναι ο ρυθμός της αντίδρασης, τόσο δύναται να φτάσουν σε μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης στο υπόστρωμα πριν τζελάρουν. Τα τριμερή και τετραμερή αλκοξυσιλάνια έχουν μικρότερο ρυθμό από ότι τα αλκυλοσιλάνια και τα σιλάνια, για αυτό και θεωρούνται ιδανικότερα για τη συντήρηση επιφανειών [38].

II. Πολυσυμπύκνωση



Η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης οδηγεί στο σχηματισμό γέλης με αρκετά υψηλό ιξώδες. Σε αυτό το βήμα δημιουργείται ένα τρισδιάστατο στερεό δίκτυο.

Στη περίπτωση που η υδρόλυση δεν έχει ολοκληρωθεί, το υπολειπόμενο αλκοξυσιλάνιο αντιδρά σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



III. Σύνδεση με το υπόστρωμα

Οι υδροξυλομάδες που συνθέτουν τη γέλη αντιδρούν με τις υδροξυλομάδες του υποστρώματος του δομικού υλικού, χάνοντας μόρια νερού. Έτσι, το προϊόν της πολυσυμπύκνωσης συνδέεται με το υπόστρωμα με αλυσίδες πυριτίου-οξυγόνου. Ο δεσμός πυριτίου- οξυγόνου είναι πιο σταθερός και εμφανίζει μεγαλύτερη αντοχή στη γήρανση σε σχέση με τον δεσμό οξυγόνου-άνθρακα των οργανικών πολυμερών [22]. Το πολυμερικό αυτό δίκτυο που σχηματίζεται είναι σε μορφή μαλακής γέλης. Στη συνέχεια, η γέλη αυτή συρρικνώνεται και σκληραίνει και παίρνει τη μορφή εύθραυστου γυαλιού. Στο τέλος, καθώς η συρρίκνωση προχωρά, η μορφή του είναι μικρά, υαλώδη σωματίδια ή θρυμματίζεται σε μια λεπτόκοκκη σκόνη. Το στερεωμένο υλικό δεν γεμίζει όλο το πορώδες δίκτυο, αλλά καλύπτει τους πόρους επιφανειακά επιτρέποντας την διέλευση της υγρασίας.

Και ο ρυθμός του πολυμερισμού επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη δομή και την ποιότητα του στερεωτικού στρώματος που δημιουργείται. Ο έλεγχός του, λοιπόν, είναι από τα πιο περίπλοκα και δύσκολα προβλήματα στην εφαρμογή των αλκοξυσιλανίων στην συντήρηση αρχιτεκτονικών επιφανειών. Εάν ο πολυμερισμός πραγματοποιηθεί πολύ γρήγορα, η γελοποίηση θα λάβει χώρα πριν να έχει επιτευχθεί επαρκής διείσδυση του υλικού, επομένως η στερέωση επιτυγχάνεται μόνο στην επιφάνεια και μη προστατεύοντας τα υλικά από μελλοντική φθορά. Η ποσότητα του νερού επηρεάζει το μηχανισμό της γελοποίησης με την ιδανικότερη αναλογία να είναι 2:1 σιλάνιο- νερό [33].

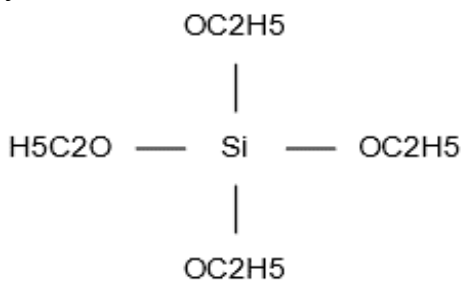
Σε γενικές γραμμές, είναι ευνοϊκότερο η γελοποίηση να πραγματοποιηθεί όσο το δυνατό πιο αργά, και με τον αργότερο δυνατό ρυθμό. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μειώνοντας τον ρυθμό αντίδρασης είτε της υδρόλυσης, είτε της πολυσυμπύκνωσης χρησιμοποιώντας κάποια επιβραδυντική ουσία. Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι βασικές, όξινες και ουδέτερες. Έχει παρατηρηθεί ότι με την προσθήκη όξινων ενώσεων (πχ. HCl), η απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού μειώνεται ενώ με την προσθήκη βασικών (πχ. NH₄OH) μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης [39].

Ένας άλλος τρόπος, καθυστέρησης της γελοποίησης είναι η μείωση της εξάτμισης. Πειραματικά αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τρεις τρόπους:

- κάλυψη δοκιμίου με πλαστική μεμβράνη,
- τοποθέτηση δοκιμίου σε στεγανό δοχείο,
- μίγμα αλκοξυσιλανίου (στερεωτικό) με ακρυλική ρητίνη,
- μίγμα αλκοξυσιλανίου (στερεωτικό) με διαλύτη αργής εξάτμισης (πχ. DMSO).

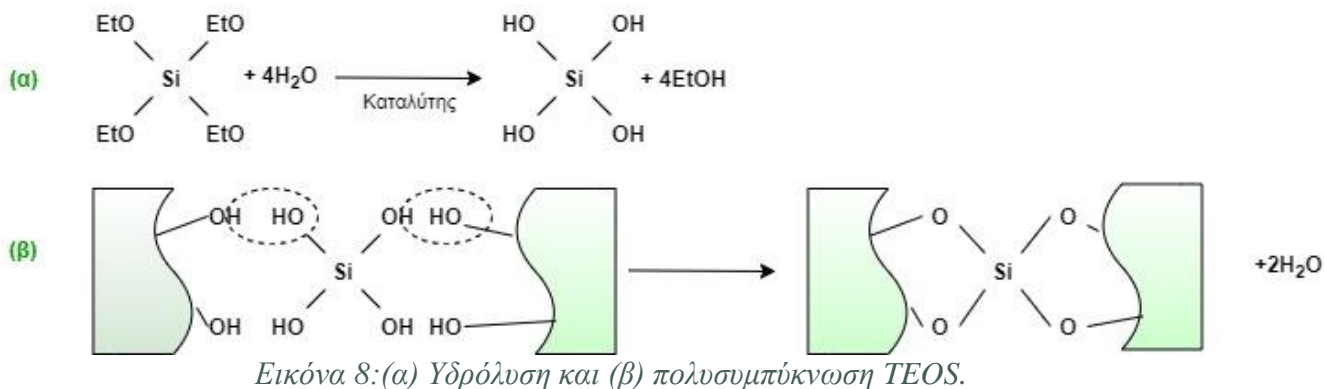
2.1.6.1. Τετρααιθοξυ-σιλάνιο (TEOS)

Το τετρααιθοξύ-σιλάνιο είναι το γνωστότερο από τα αλκοξυσιλάνια που χρησιμοποιούνται ως στερεωτικά και αποκαλείται μεταξύ άλλων ως TEOS, τετρα-αιθυλεστέρας του πυριτικού οξέος και τετρα-αιθυλ-πυριτικό άλας.

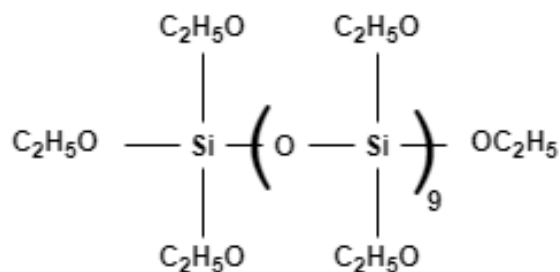


Εικόνα 7: Χημική δομή TEOS.

Το TEOS θεωρείται ένα από τα ιδανικότερα οργανικά στερεωτικά εξαιτίας του χαμηλού ιξώδους που παρουσιάζει το οποίο του επιτρέπει να διεισδύσει σε βάθος στο πορώδες υπόστρωμα. Το παραπροϊόν της υδρόλυσης, η αιθανόλη, εξατμίζεται χωρίς να προκαλέσει προβλήματα στη στερέωση και το υπόστρωμα. Οι σιλανόλες που παράγονται κατά την υδρόλυση πολυμερίζονται σχηματίζοντας σταθερούς δεσμούς Si-O-Si.



Στη περίπτωση που η υδρόλυση καθυστερήσει να πραγματοποιηθεί, το TEOS εξαιτίας της πτητικότητας του μπορεί να εξατμιστεί πριν να αντιδράσει, με αποτέλεσμα να μην υπάρξει στερέωση της επιφάνειας. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, χρησιμοποιούνται καταλύτες που είτε επιταχύνουν την αντίδραση της υδρόλυσης είτε σχηματίζουν ένα ολιγομερές του TEOS το οποίο δεν εξατμίζεται.



Ολιγομερές

Εικόνα 9: Ολιγομερές του TEOS, το οποίο δεν εξατμίζεται.

Το TEOS είναι από τα αλκοξυσιλάνια που αποτελούν τη βάση αρκετών από τα πιο γνωστά εμπορικά στερεωτικά. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται το Wacker OH100 και το Tegonakon V100 [22].

2.2. Υλικά προληπτικής προστασίας

Όπως καθιερώθηκε και από το χάρτη της Βενετίας, στη προστασία των αρχιτεκτονικών μνημείων πολιτιστικής κληρονομιάς και κατ' επέκταση στις μοντέρνες αρχιτεκτονικές δομές, το επιστημονικό ενδιαφέρον κεντρίζει η προληπτική προστασία των επιφανειών από τους εν δυνάμει παράγοντες φθοράς. Έτσι έχουν αναπτυχθεί μεθοδολογίες και υλικά προκειμένου να παρεμποδιστεί η εισχώρηση του νερού-υγρασίας, ατμοσφαιρικών ρύπων και μικροοργανισμών στις αρχιτεκτονικές επιφάνειες.

Τα υλικά επιφανειακής επίστρωσης συνήθως αναλαμβάνουν διττό ρόλο στερέωσης και προστασίας, όμως υπάρχουν και υλικά προστασίας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνέργεια με στερεωτικά ή πάνω σε επιφάνεια που έχει ήδη υποστεί στερέωση με σκοπό την διατήρηση της για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Η προστατευτική δράση των υμενίων έγκειται στην προσθήκη ιδιοτήτων αυτοκαθαρισμού (self-cleaning) στις εφαρμοζόμενες επιφάνειες. Η πλειοψηφία των αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως έξης:

- I. Υπερυδρόφοβες
- II. Υπερυδρόφιλες
- III. Φωτοκαταλυτικές

Σε μία υδρόφοβη επιφάνεια το νερό κυλάει πάνω της, απομακρύνοντας μαζί του ρύπους, ακαθαρσίες και επικαθίσεις οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν φθορά στην επιφάνεια. Παραδείγματα τέτοιων υμενίων αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους.

Σε μια υδρόφιλη επιφάνεια ο αυτοκαθαρισμός σχετίζεται με την φωτοκατάλυση. Ουσιαστικά, το υμένιο περιέχει καταλύτες που ενεργοποιούνται με την ακτινοβολία και διασπών ρύπους που προσβάλλουν τις επιφάνειες. Οι περισσότερες εφαρμογές αυτοκαθαριζόμενων υμενίων για τη προστασία αρχιτεκτονικών επιφανειών περιλαμβάνουν την ενσωμάτωση διοξειδίου του τιτανίου σε πολυμερικές ή ανόργανες μήτρες με σκοπό την αξιοποίηση των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων.

2.2.1. Υδρόφοβες και υδρόφιλες επιφάνειες

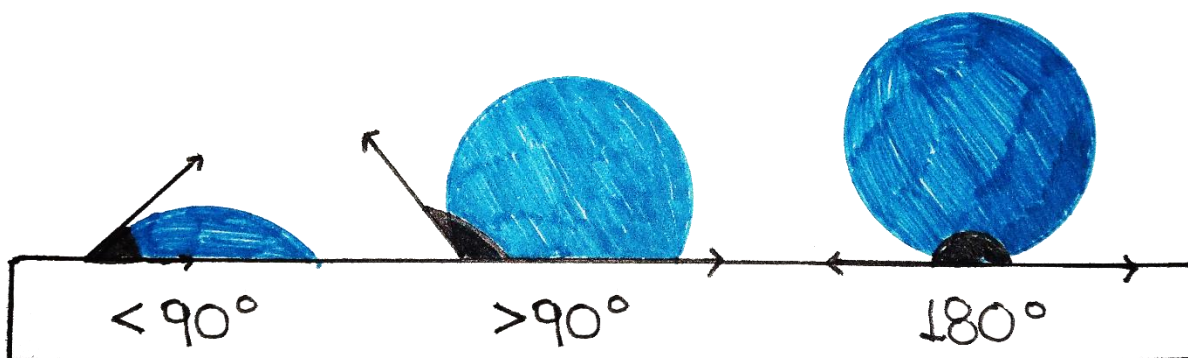
Όταν μια σταγόνα νερού εναποτίθεται σε μια επίπεδη επιφάνεια, μπορεί είτε να διαβρέξει την επιφάνεια και να εισχωρήσει σε αυτή, είτε να σχηματίσει μια διακριτή σταγόνα. Μάλιστα κατά την διαβροχή μιας στέρεας επιφάνειας από ένα υγρό, παρατηρείται η συνύπαρξη τριών φάσεων στερεού-υγρού, στερεού-αερίου, υγρού-αερίου. Η διαβροχή εξαρτάται από τις επιφανειακές τάσεις που αναπτύσσονται στις προαναφερθέντες διεπιφάνειες. Η εξίσωση που περιγράφει απλούστερα το φαινόμενο της διαβροχής, είναι η εξίσωση Young-Laplace η οποία συνδέει τη γωνία επαφής με τις τρεις επιφανειακές τάσεις:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad 2.2-1$$

όπου:

- θ : γωνία επαφής
- γ_{SV} : επιφανειακή τάση διεπιφάνειας στερεού-αερίου
- γ_{SL} : επιφανειακή τάση διεπιφάνειας στερεού-υγρού
- γ_{LV} : επιφανειακή τάση διεπιφάνειας υγρού-αερίου

Σημειώνεται ότι η παραπάνω εξίσωση ισχύει μόνο για στερεές επιφάνειες με μηδενική τραχύτητα. Η γωνία επαφής ορίζεται ως η γωνία που σχηματίζεται από την διασταύρωση της διεπιφάνειας στερεού-υγρού με την διεπιφάνεια υγρού-ατμού. Στη περίπτωση που το υγρό διαβρέχει την επιφάνεια η γωνία επαφής είναι μικρή ($< 90^\circ$) και η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως *υδρόφιλη*, ενώ όταν η γωνία είναι μεγάλη ($> 90^\circ$) η διαβροχή δεν είναι ευνοϊκή και έτσι το υγρό μειώνει την επιφάνεια επαφής του με την στερεή επιφάνεια σχηματίζοντας σταγόνες και η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως *υδρόφοβη*. Όταν η γωνία διαβροχής πάρει τιμές από 150° έως 180° η επιφάνεια θεωρείται *υπερυδρόφοβη*. Ολική διαβροχή συμβαίνει όταν η γωνία επαφής είναι ίση με 0° [40] [41].



Εικόνα 10: Υδρόφιλη επιφάνεια (αριστερά), υδρόφοβη επιφάνεια (κέντρο) και υπερυδρόφοβη επιφάνεια (δεξιά) με τις αντίστοιχες γωνίες διαβροχής.

Η πλειοψηφία των αρχιτεκτονικών επιφανειών αποτελούνται από πληθώρα ατόμων, όπως οι υδροξυλομάδες, που φέρουν φορτία τα οποία έλκουν τα μόρια του νερού. Οι λίθοι, τα τούβλα, το τσιμέντο και τα περισσότερα κονιάματα αποτελούν υδρόφιλα υλικά και συνεπώς οι επιφάνειες που σχηματίζουν είναι εκτεθειμένες στη διαβρωτική δράση του νερού. Υλικά με μη πολικές επιφάνειες, ή πολύ μικρό αριθμό ιόντων επάνω σε αυτές, απωθούν το νερό που είναι πολικό μόριο και δημιουργούν υδρόφοβες επιφάνειες. Τέτοια υλικά είναι τα κεριά, η παραφίνη, οι συνθετικές και φυσικές ρητίνες καθώς και οι σιλικόνες τα οποία χρησιμοποιούνται ως επιχρίσματα σε αρχιτεκτονικές επιφάνειες προκειμένου να τους προσδώσουν υδροφοβικότητα.

Γενικότερα, η επίτευξη της υδροφοβικότητας μιας επιφάνειας επιτυγχάνεται είτε με μείωση των διεπιφανειακών τάσεων στερεού-υγρού είτε με αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας. Με τον δεύτερο τρόπο, φαίνεται να δρουν τα νανοσωματίδια πυριτίας όταν ενσωματώνονται σε πολυμερή, καθώς αυξάνουν τη τραχύτητα της επίστρωσης σχηματίζοντας υπερυδρόφοβα προστατευτικά φιλμ [42].

Όσον αφορά τα σιλάνια, αυτά μπορεί να εμφανίσουν υδρόφιλα και υδρόφοβα χαρακτηριστικά. Η υδροφοβικότητα τους εξαρτάται από το μέγεθος των οργανικών ριζών τους: όσο μεγαλύτερο είναι τόσο πιο υδρόφοβα χαρακτηριστικά έχουν τα οργανοσιλάνια. Συγκεκριμένα, τα τετραλκοξυσιλάνια ενώ εμφανίζουν υδροφοβικά χαρακτηριστικά, σε επαφή με το νερό, υδρολύονται σε υδατοδιαλυτές ουσίες. Τα αλκυλ -τριαλκοξυσιλάνια παραμένουν υδρόφοβα και μετά την υδρόλυση και συμπύκνωσή τους αφού οι μεθυλομάδες που είναι απευθείας συνδεδεμένες με το άτομο του πυριτίου δεν επηρεάζονται. Ορισμένα ακρυλικά και μεθακρυλικά πολυμερή εμφανίζουν υδροφοβικότητα. Ακόμη, η προσθήκη ατόμων φθορίων στα πολυμερή έχει αποδειχθεί ότι προσφέρει υδροφοβικότητα, μειώνοντας την επιφανειακή τάση [33]. Ανάλογα, δρα και η προσθήκη οργανοσιλανίων σε πυριτικές πολυμερικές μήτρες προς δημιουργία υπερυδρόφοβων προστατευτικών υμενίων.

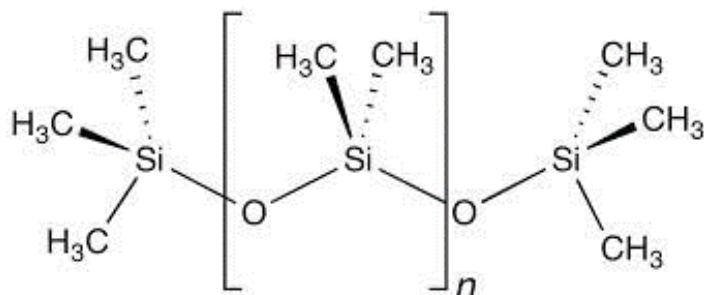
Όσον αφορά τις υδρόφιλες επιφάνειες, και αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη προστασία επιφανειών. Σε αυτή τη περίπτωση, ένα στρώμα νερού σχηματίζεται εξαιτίας της μικρής γωνίας επαφής ($< 90^\circ$). Τέτοιου μεγέθους γωνίες επαφής οδηγούν στην εξάπλωση του υδάτινου φιλμ στην επιφάνεια, το οποίο ξεπλένει τους ρύπους βρέχοντας όσο το δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια γίνεται. Συχνά, η προστασία μέσω υδρόφιλων υλικών ενισχύεται με χρήση φωτοκαταλυτών. Έτσι, ενδιαφέρον παρουσιάζουν υμενία που παρουσιάζουν υδροφιλία και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες τα οποία συνήθως αποτελούν υβρίδια οργανικών και ανόργανων προστατευτικών υλικών [43].

Είναι απαραίτητο να σημειωθεί όμως, πως η χρήση υδρόφοβων προστατευτικών υμενίων υπερτερεί σε σχέση με αυτή των υδρόφιλων στη προστασία αρχιτεκτονικών επιφανειών. Μελέτες έχουν δείξει ότι παρόλο που οι υδρόφιλες επικαλύψεις απομακρύνουν ή/και διασπούν επιτυχώς

τους ρύπους, υστερούν καθώς τείνουν να ενισχύουν την διάβρωση λόγω αλάτων προκαλώντας την εμφάνιση εξανθήσεων αλλά και κρυπτοεξανθήσεων στις επιφάνειες [44].

2.2.1.1. Πολύ-διμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS)

Ένα οργανοσιλάνιο που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την προσθήκη υδροφοβικών χαρακτηριστικών σε προστατευτικά υλικά είναι το PDMS. Οι μεθυλομάδες του επιφέρουν μείωση της επιφανειακής τάσης και αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας.



Εικόνα 11: PDMS.

Η ενσωμάτωση του σε εμπορικές σιλικόνες και εποξειδικές ρητίνες έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί στην παρασκευή υπερυδρόφοβων υλικών [45].

Αξίζει να σημειωθεί, επίσης, πως ο συμπολυμερισμός του PDMS με το στερεωτικό TEOS έχει αποδειχθεί πως οδηγεί στο σχηματισμό ενός υδρόφοβου φιλμ. Αυτό μπορεί τόσο να τοποθετηθεί ως επιπλέον προστατευτικό φιλμ πάνω σε μια επιφάνεια που ήδη έχει υποστεί συντήρηση, όσο και να ενισχυθεί με νανοσωματίδια πυριτίας και τιτανίας προς σχηματισμό ενός πολυλειτουργικού επιχρίσματος [46] [47].

→ MEM-0347G

Το PDMS έχει χρησιμοποιηθεί και σε εμπορικά γαλακτώματα συντήρησης προσθέτοντας υδροφοβικότητα. Από τα πιο γνωστά τέτοια προϊόντα είναι το γαλάκτωμα MEM-0347G της XIAMETER™. Το MEM-0347G αποτελεί ένα υδατικό γαλάκτωμα 65% υγρού PDMS με τελικό άκρο υδροξυλίου, το οποίο προσφέρει λίπανση, υδροφοβικότητα, λάμψη ενώ περιέχει και αναστολείς διάβρωσης. Οι ενεργές θέσεις του PDMS μπορούν να δράσουν με πληθώρα υποστρωμάτων. Το προστατευτικό φιλμ που δημιουργείται στην επιφάνεια που εφαρμόζεται είναι θερμικά σταθερό, δεν ενανθρακώνεται και δεν προκαλεί αποχρωματισμό ή κιτρίνισμα στα πλαστικά μέρη του υποστρώματος [48].

Κεφάλαιο 3: Φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση είναι ένας τομέας των χημικών επιστημών που περιλαμβάνει την δράση χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται παρουσία φωτός και ενός φωτοκαταλύτη. Οι φωτοκαταλύτες είναι ημιαγώγιμα υλικά τα οποία βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών μερικές από τις οποίες είναι η αντιμικροβιακή προστασία, αποσμητική δράση, απομάκρυνση ατμοσφαιρικών και υδάτινων ρύπων, αντιθαμβωτικές εφαρμογές, ιδιότητες αυτοκαθαρισμού.

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες σύμφωνα με την φυσική δομή των αντιδρώντων:

- i. Ομογενής φωτοκατάλυση: τόσο ο φωτοκαταλύτης όσο και το αντιδρών είναι στην ίδια φάση: υγρή, στερεά, αέρια.
- ii. Ετερογενής φωτοκατάλυση: ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση σε σχέση με το αντιδρών.

Φωτοκαταλυτικές διεργασίες περιλαμβάνονται και στις προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes-AOPs). Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης είναι μια ασφαλής προς το περιβάλλον τεχνική απομάκρυνσης ρύπων σχεδόν όλων των ειδών: ατμοσφαιρικών, υδατικών, αρωματικών, υδρογονανθράκων, πτητικών ενώσεων, χρωστικών και άλλων οργανικών. Βασίζονται στη δημιουργία δραστικών μορφών οξυγόνου, όπως ρίζες υδροξυλίου με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, οι οποίες έχουν μικρό χρόνο ζωής και αντιδρούν με διάφορα χημικά είδη [49].

Στη χρήση φωτοκαταλυτών για την προστασία αρχιτεκτονικών επιφανειών λαμβάνει χώρα η ετερογενής φωτοκατάλυση. Ο καταλύτης, βρίσκεται σε στερεή μορφή συνήθως, σχηματίζοντας υμένα ή κολλοειδή διαλύματα και δρα διασπώντας ρύπους που βρίσκονται σε αέρια μορφή ή σε μορφή διαλύματος.

3.1. Ημιαγωγοί

Οι ημιαγωγοί είναι υλικά τα οποία εμφανίζουν χαμηλότερη αγωγιμότητα από αυτή των μετάλλων, η οποία μάλιστα είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στη παρουσία ακόμα και πολύ μικρών συγκεντρώσεων προσμίξεων. Η διάκριση των υλικών με βάση την αγωγιμότητά τους είναι:

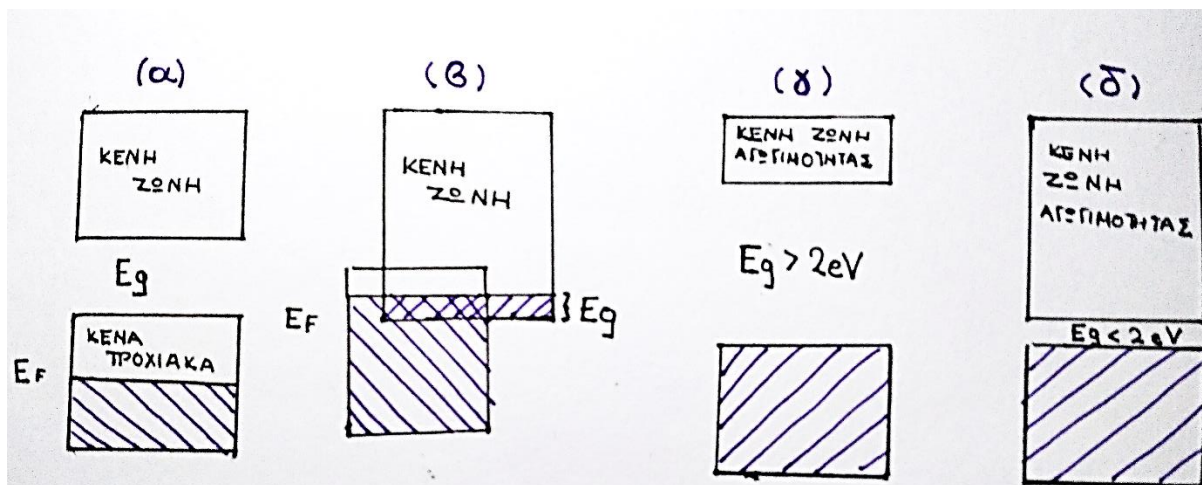
- i. μέταλλα: $\sigma \sim 10^7 (\Omega\text{m})^{-1}$
- ii. μονωτές: $\sigma \sim 10^{-20} - 10^{-10} (\Omega\text{m})^{-1}$
- iii. ημιαγωγοί: $\sigma \sim 10^{-6} - 10^4 (\Omega\text{m})^{-1}$

Οι ημιαγωγοί μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις εξής κατηγορίες:

- i. Ενδογενείς ημιαγωγοί: Οι ιδιότητές τους και η αγωγιμότητά τους βασίζονται στην εγγενή δομή του υλικού.
- ii. Εξωγενείς ημιαγωγοί ή ημιαγωγοί προσμίξεων: Οι ιδιότητές τους και η αγωγιμότητά τους βασίζονται στη παρουσία προσμίξεων ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Σύμφωνα με το μοντέλο των σχεδόν ελευθέρων ηλεκτρονίων, οι επιτρεπτές ενέργειες των ηλεκτρονίων δεν είναι από το 0 έως το ∞ όπως στο μοντέλο των ελευθέρων ηλεκτρονίων, αλλά είναι κατανομημένες σε ζώνες. Ανάμεσα στα όρια των ζωνών (ζώνες Brillouin) εμφανίζονται τα ενεργειακά χάσματα (gaps) όπου δεν αντιστοιχούν σε επιτρεπτές ενέργειες και αποτελούν αποτέλεσμα της σκέδασης των ηλεκτρονίων του υλικού. Για ένα γραμμικό κρύσταλλο σε κάθε ενεργειακή ζώνη υπάρχουν $2N$ ανεξάρτητα ηλεκτρονιακά τροχιακά, όπου N ο αριθμός των θεμελιωδών κυψελίδων του κρυστάλλου. Η υψηλότερη ενεργειακά κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη διακρίνεται ως ζώνη σθένους ενώ η χαμηλότερη ενεργειακά κενή διακρίνεται ως ζώνη αγωγιμότητας. Η ζώνη σθένους με την ζώνη αγωγιμότητας χωρίζονται με ένα ενεργειακό χάσμα. Το μέγεθός του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται από το εύρος του δυναμικού που αισθάνεται ένα

ηλεκτρόνιο λόγω των ιόντων του κρυστάλλου, συνεπώς για κάθε υλικό διαφέρει. Έτσι μπορούν να υπάρξουν τέσσερις κύριες ενδεχόμενες δομές ηλεκτρονιακών ενεργειακών ζωνών:



Εικόνα 12: Δομές ηλεκτρονιακών ενεργειακών ζωνών. (α) και (β) στα μέταλλα, (γ) στους μονωτές και (δ) στους ημιαγωγούς.

Στα μέταλλα (α) η ζώνη σθένους μπορεί να είναι μερικώς κατειλημμένη ή (β) η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας να αλληλεπικαλύπτονται. Σε αυτή τη περίπτωση η ζώνη σθένους δεν γεμίζει πλήρως ενώ η ζώνη αγωγιμότητας παίρνει και αυτή ηλεκτρόνια.

Στους μονωτές (γ) το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της κατειλημμένης ζώνης σθένους είναι μεγαλύτερο από 2 eV και ακόμη και αν τους επιβληθεί κάποιο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο δεν παρατηρείται ροή ηλεκτρονίων δηλαδή αγωγιμότητα. Ακόμη, τα ηλεκτρόνια σθένους γεμίζουν ακριβώς μία ή περισσότερες ζώνες, αφήνοντας τις υπόλοιπες κενές. Οι κρύσταλλοι που είναι μονωτές έχουν άρτιο ακέραιο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους ανά θεμελιώδη κυψελίδα.

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς (δ) στο απόλυτο μηδέν, η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη. Παρόλο που το χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι μικρό, σε αυτή τη θερμοκρασία ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται ως μονωτής. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους διεγείρονται και μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας. Κάθε ηλεκτρόνιο που αλλάζει ζώνη αφήνει στη ζώνη σθένους μία κενή ηλεκτρονιακή κατάσταση (ένα κενό τροχιακό σε κάποιον ομοιοπολικό δεσμό). Το κενό αυτό μπορεί να πληρωθεί από κάποιο ηλεκτρόνιο μίας άλλης ενεργειακής ζώνης εάν αυτό διεγερθεί από κάποιο ηλεκτρικό πεδίο. Αντίστοιχα αφήνει ένα κενό στη ζώνη από την οποία μεταπηδά. Έτσι, η κενή θέση μεταναστεύει στις ενεργειακές ζώνες και συμπεριφέρεται ως ένα θετικά φορτισμένο σωματίδιο που αποκαλείται οπή. Η οπή, δηλαδή, έχει ηλεκτρικό φορτίο ίσο με αυτό του ηλεκτρονίου σε μέτρο και κινείται και σκεδάζεται στο κρύσταλλο με παρόμοιο τρόπο.

Η αγωγιμότητα των ενδογενών ημιαγωγών, και γενικά των ημιαγωγών, εξαρτάται από αυτούς τους δύο τύπους φορέων, τα ηλεκτρόνια και τις οπές, σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση:

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_p$$

3.1-1

όπου:

- n : ηλεκτρόνια ανά μονάδα όγκου
- μ_e : ευκινησία ηλεκτρονίων
- p :οπές ανά μονάδα όγκου
- μ_p :ευκινησία οπών
- $|e|$:φορτίο ηλεκτρονίου/οπής

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς ο αριθμός οπών και ηλεκτρονίων είναι ίσος.

Οι εξωγενείς ημιαγωγοί μπορεί να διακριθούν περαιτέρω σε δύο υποκατηγορίες:

- a. εξωγενείς ημιαγωγοί τύπου n ,
- b. εξωγενείς ημιαγωγοί τύπου p .

3.1.1. Εξωγενείς τύπου n

Στους εξωγενείς ημιαγωγούς τύπου n , ένα ηλεκτρόνιο πρόσμιξης δε συμμετέχει σε δεσμούς με τα άτομα του ημιαγωγού. Το ηλεκτρόνιο αυτό συγκρατείται γύρω από το άτομο της πρόσμιξης από μικρή ηλεκτροστατική έλξη. Εξαιτίας του μικρού μεγέθους της έλξης, το ηλεκτρόνιο μπορεί να απομακρυνθεί από το άτομο πρόσμιξης και να μετατραπεί σε ελεύθερο ηλεκτρόνιο που συμβάλλει στην αγωγιμότητα του υλικού. Σε αντιστοιχία με τη θεωρία των ζωνών, το δεσμευμένο ασθενώς ηλεκτρόνιο της πρόσμιξης αντιστοιχεί σε ενεργειακό χάσμα (απαγορευμένη ενεργειακή ζώνη) του ημιαγωγού ανάμεσα στη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας. Εάν λάβει ενέργεια, το ηλεκτρόνιο διεγείρεται σε μια ενεργειακή κατάσταση που αντιστοιχεί στην ζώνη αγωγιμότητας. Σε συνήθη θερμοκρασία μπορούν να διεγερθούν περισσότερα ηλεκτρόνια από περισσότερες καταστάσεις και να εισέλθουν στην ζώνη αγωγιμότητας. Η δημιουργία αυτής της ενεργειακής στάθμης δότη μέσα στην απαγορευμένη περιοχή μπορεί να επιτευχθεί λόγω:

- a) περίσσειας θετικών ιόντων,
- b) έλλειψης αρνητικών ιόντων,
- c) πρόσμιξης με άτομο μεγαλύτερου σθένους,
- d) πρόσμιξης με κατιόν μεγαλύτερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου.

Συνεπώς, τα ηλεκτρόνια της στάθμης δότη μπορούν να μεταπηδήσουν ευκολότερα στη ζώνη αγωγιμότητας, αφού απέχουν μικρή απόσταση. Έτσι, υπερτερούν σε σχέση με τις θερμικά παραγόμενες οπές της ζώνης σθένους και κατά συνέπεια η αγωγιμότητα του υλικού οφείλεται στους αρνητικούς φορείς που βρίσκονται σε πλειοψηφία [50].

3.1.2. Εξωγενείς τύπου p

Σε αυτή τη περίπτωση, σε κάποιο από τους δεσμούς μεταξύ της πρόσμιξης και του ημιαγωγού υπολείπεται ένα ηλεκτρόνιο (τα άτομο πρόσμιξης έχει μικρότερο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους σε σχέση με τα άτομο του ημιαγωγού) αφήνοντας μια κενή θέση η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως οπή. Η οπή θεωρείται ασθενώς συνδεδεμένη με το άτομο πρόσμιξης και για αυτό μπορεί να απελευθερωθεί και να μεταφερθεί σε ένα παρακείμενο δεσμό. Σε αντιστοιχία με τη θεώρηση των ενεργειακών ζωνών, η πρόσμιξη δημιουργεί ένα ενεργειακό επίπεδο που αντιστοιχεί σε ενεργειακή κατάσταση της απαγορευμένης ζώνης που βρίσκεται αμέσως μετά τη ζώνη σθένους. Η οπή δημιουργείται μέσα στη ζώνη σθένους εξαιτίας θερμικής διέγερσης ενός ηλεκτρονίου, ώστε το ηλεκτρόνιο να καταλάβει το ενεργειακό επίπεδο που έχει δημιουργήσει η πρόσμιξη εντός του ενεργειακού χάσματος. Σε αυτού του τύπου τους ημιαγωγούς, δηλαδή, διακρίνεται η δημιουργία

ενεργειακής στάθμης δέκτη, εντός του ενεργειακού χάσματος και κοντά στο ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους, η οποία δημιουργείται λόγω:

- a) περίσσειας αρνητικών ιόντων,
- b) έλλειψης θετικών ιόντων,
- c) πρόσμιξης με άτομο μικρότερου σθένους,
- d) πρόσμιξης με κατιόν μικρότερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου.

Τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους δύνανται να μεταπηδήσουν ευκολότερα στην στάθμη δέκτη, εξαιτίας της μικρής απόστασης που τις παρεμβάλλει, αφήνοντας θετικές οπές στη ζώνη σθένους. Οι θετικές οπές σε αυτή τη περίπτωση, πλειοψηφούν έναντι των θερμικά διεγερμένων ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας και καθορίζουν εν τέλει και την αγωγιμότητα του υλικού [51] [52].

3.1.3. Ημιαγωγοί και φωτοκατάλυση

Οι ημιαγωγοί δύνανται να εμφανίσουν αγωγιμότητα ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία φωτός και συνεπώς να δράσουν ως φωτοκαταλύτες. Οι φωτοκαταλύτες όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία με κατάλληλο μήκος κύματος, η ενέργεια των φωτονίων απορροφάται. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (λ_g) που μπορούν να απορροφήσουν συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα (E_g) των ημιαγωγών σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\lambda_g (nm) = \frac{1240}{E_g (eV)} \quad 3.1-2$$

Όταν ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του καταλύτη απορροφάται από τον ημιαγωγό, τότε ένα ηλεκτρόνιο σθένους διεγείρεται και μεταφέρεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Ταυτόχρονα με τη μεταφορά του ηλεκτρονίου στη ζώνη σθένους δημιουργείται μια οπή. Η διεργασία αυτή οδηγεί στη δημιουργία μιας φωτοεπαγόμενης κατάστασης και ενός ζευγαριού ηλεκτρονίου-οπής. Το ζευγάρι αυτό του ημιαγωγού μπορεί είτε να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια ή τον όγκο του ημιαγωγού, εκλύοντας παράλληλα θερμότητα, είτε να αντιδράσουν με προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού μόρια προκαλώντας οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις [49]. Συγκεκριμένα ο ημιαγωγός μπορεί να αλληλοεπιδράσει με τα προσροφημένα υποστρώματα με τους εξής τρόπους:

- i. Αναγωγή του υποστρώματος.
- ii. Οξείδωση του υποστρώματος.
- iii. Καμία αντίδραση.
- iv. Οξειδοαναγωγή του υποστρώματος.

3.2.Ετερογενής φωτοκατάλυση

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, στη περίπτωση μάλιστα που ο καταλύτης είναι σε στερεά μορφή και τα υπόλοιπα αντιδρώντα, η φωτοκατάλυση λαμβάνει χώρα σε ενεργά κέντρα της επιφάνειας του ημιαγωγού. Πριν να ξεκινήσει η διεργασία, τα επιφανειακά ενεργά κέντρα (S) του φωτοκαταλύτη βρίσκονται στην θεμελιώδη κατάσταση και δεν αντιδρούν με άλλα μόρια. Μόλις όμως, ο στερεός φωτοκαταλύτης διεγερθεί, ηλεκτρονικά μέσω της απορρόφησης φωτονίων από το φως, δημιουργούνται ελεύθεροι φορείς φορτίου, ηλεκτρόνια (e^-), οπές (h^+) και εξιτόνια (e°) τα οποία οδηγούν στην μετατροπή των ενεργών κέντρων στις διεγερμένες τους καταστάσεις. Τα επιφανειακά κέντρα μπορούν να βρεθούν στις διεγερμένες αυτές καταστάσεις αντιδρώντας με τους φορείς φορτίου ή τα εξιτόνια αλλά ακόμα και αλληλοεπιδρώντας απευθείας με τα φωτόνια [53].

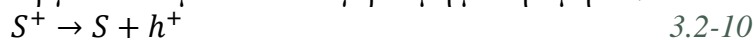


Οι φωτοεπαγόμενες καταστάσεις των επιφανειακών ενεργών κέντρων υπάρχει πιθανότητα να επιστρέψουν στη θεμελιώδη κατάσταση μέσω διάφορων μηχανισμών:

1. Με επανασύνδεση των φορέων που έχουν παγιδευτεί σε ένα ενεργό κέντρο με φορείς αντίθετου φορτίου ή εξιτόνια.



2. Με θερμικό ιονισμό όταν η ενέργεια ιονισμού είναι συγκρίσιμη με τη τιμή kT.



3. Με φωτοϊονισμό στο εύρος του φάσματος της φωτοδιέγερσης που αντιστοιχεί στην ζώνη απορρόφησης των επιφανειακών ενεργών κέντρων.



4. Με ξαφνική απενεργοποίηση.

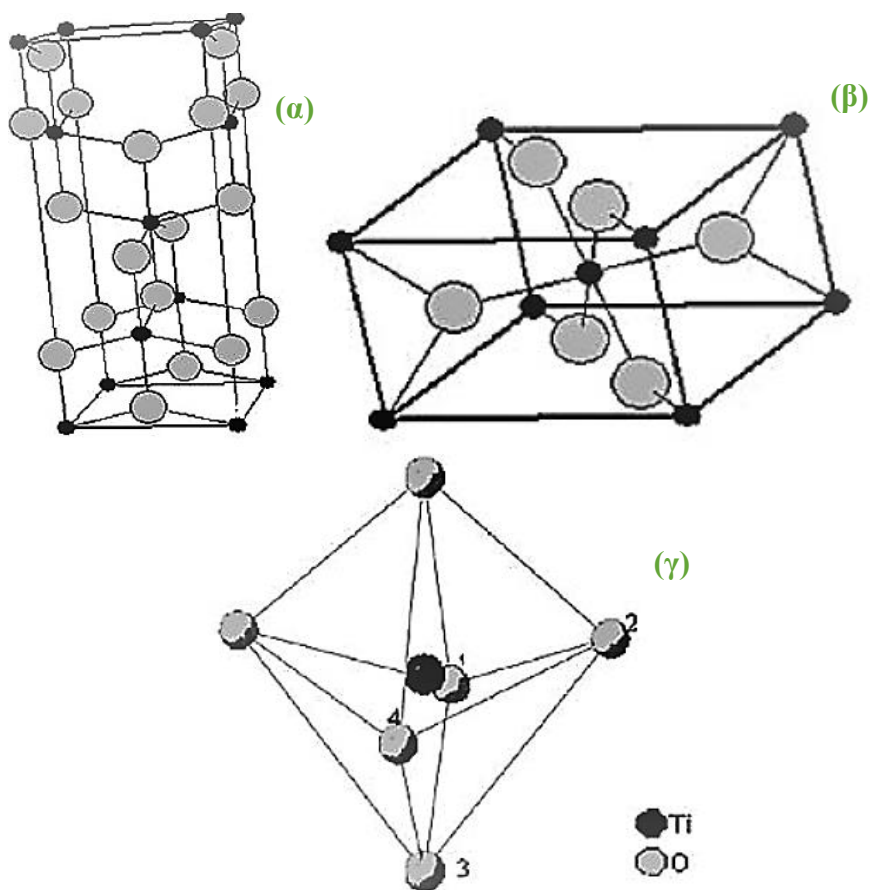


3.3. TiO₂

Το διοξείδιο του τιτανίου (ή τιτανία) είναι ένας ημιαγωγός που χρησιμοποιείται εκτενώς σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις καθώς εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα στα οποία συγκαταλέγονται :

- υψηλή απόδοση ενεργειακής μετατροπής (χαμηλό ενεργειακό χάσμα),
- υψηλή φωτοσταθερότητα,
- υψηλή χημική σταθερότητα,
- έλλειψη τοξικότητας,
- βιοσυμβατότητα.

Οι κρυσταλλικές δομές στις οποίες εμφανίζεται το διοξείδιο του τιτανίου είναι το ρουτύλιο (rutile), ο ανατάσης (anatase) και ο μπρουκίτης (brookite) και προκύπτουν από τον υβριδισμό των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Από τις τρεις αυτές μορφές το ρουτύλιο και ο ανατάσης είναι εκείνες που χρησιμοποιούνται σε τεχνολογικές εφαρμογές και φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Έχουν ίδιες κρυσταλλικές δομές (τετραγωνικές) αλλά διαφορετική γεωμετρία και συνεπώς χημικές ιδιότητες.



Εικόνα 13: Κρυσταλλική δομή (α) ανατάσης, (β) ρουτυλίου και (γ) μπρουκίτη [54].

Κατά την σύνθεση νανοσωματιδίων τιτανίας, η κρυσταλλική δομή των νανοσωματιδίων εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής. Παρ' όλα αυτά συνήθως οι νανοκρύσταλλοι τιτανίας με μέγεθος μικρότερο από μια κρίσιμη τιμή έχουν κρυσταλλική μορφή ανατάσης, ενώ πάνω από αυτή τη τιμή κάποιοι κρύσταλλοι είναι σε μορφή ανατάσης και κάποιου σε ρουτυλίου. Με θέρμανση

(θερμοκρασία >800 °C) οι νανοκρύσταλλοι ανατάση μπορούν να μετατραπούν σε ρουτύλιο [55] [56].



Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ημιαγωγός τύπου n διότι στην επιφάνεια του συνήθως εμφανίζει πολλές ατέλειες οι συχνότερες από τις οποίες είναι κενά οξυγόνου. Οι κενές αυτές θέσεις θεωρούνται ως μονήρη ηλεκτρόνια τα οποία μεταναστεύουν από ένα 2p τροχιακό του οξυγόνου στη ζώνη αγωγιμότητας που αποτελείται κυρίως από τροχιακά 3d του τιτανίου.

Ο ανατάσης και το ρουτύλιο είναι οι δύο κρυσταλλικές μορφές που έχουν μελετηθεί περισσότερο στη φωτοκατάλυση, με τη μορφή του ανατάσης να εμφανίζει καλύτερη αποτελεσματικότητα. Οι λόγοι για τους οποίους συμβαίνει αυτό δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως, όμως υπάρχουν ορισμένες εξηγήσεις οι οποίες συνοψίζονται στα παρακάτω:

- * Ο ανατάσης εμφανίζει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα από ότι το ρουτύλιο. Ο ανατάσης έχει ενεργειακό χάσμα περίπου 3,2 eV, το ρουτύλιο 3,02 eV και ο μπρουκίτης 3.1 eV [57]. Συνεπώς, ο ανατάσης απορροφά στο υπεριώδες ενώ το ρουτύλιο δύναται να απορροφήσει και σε ακτινοβολίες που αντιστοιχούν στο ορατό άρα σε μεγαλύτερο ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας. Ταυτόχρονα όμως, όσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό χάσμα τόσο η ζώνη αγωγιμότητας αντιστοιχεί σε υψηλότερες τιμές ενέργειας οι οποίες συνάδουν με οξειδοαναγωγικά δυναμικά προσροφημένων μορίων. Έτσι, ουσιαστικά αυξάνεται η οξειδωτική δράση των ηλεκτρονίων και διευκολύνει τη μεταφορά τους από τον ημιαγωγό στα προσροφημένα μόρια.
- * Ο ανατάσης είναι ημιαγωγός έμμεσου χάσματος, δηλαδή, ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους εμφανίζονται σε διαφορετικές τιμές της διεύθυνσης κίνησης των σωματιδίων (ηλεκτρονίων ή οπών). Το ρουτύλιο εν αντιθέσει, είναι ημιαγωγός άμεσου χάσματος. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι ένα ηλεκτρόνιο σε ένα ημιαγωγό έμμεσου χάσματος που βρίσκεται στο πυθμένα τη ζώνης αγωγιμότητας δεν μπορεί να επανασυνδεθεί άμεσα με μια οπή στη κορυφή της ζώνης σθένους γιατί θα πρέπει να μεταβάλλει την ορμή του (την διεύθυνση κίνησης του k), πράγμα που δεν ευνοείται από την αρχή διατήρησης της ορμής. Συνεπώς στους άμεσους ημιαγωγούς παρατηρούνται άμεσες επανασυνδέσεις μειώνοντας την αποτελεσματικότητά τους [58].
- * Η μεταφορά των φωτοεπαγόμενων σωματιδίων από το εσωτερικό του ημιαγωγού στην επιφάνεια του παίζει και αυτή σημαντικό ρόλο. Έχει βρεθεί ότι η διάχυση αυτών ευνοείται όταν η ενεργός μάζα των φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) είναι ελαφρύτερη και συνεπώς ο ανατάσης εμφανίζοντας μικρότερες τιμές αυτής σε σχέση με το ρουτύλιο, έχει καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση [59].
- * Η μικρότερη επιφάνεια του ρουτυλίου και το μεγαλύτερο μέγεθος των κόκκων του μειώνει την φωτοκαταλυτική του απόδοση σε σχέση με τον ανατάσης που εμφανίζει μικρότερα σωματίδια.

3.3.1. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO₂

Όπως έχει αναφερθεί ήδη σε προηγούμενη παράγραφο, ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης ξεκινά με την φωτοενεργοποίηση του ημιαγωγού φωτοκατάλυτη με διέγερση μέσω ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους, που μεταφέρονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού και

αντιδρούν με προσροφημένα μόρια, δεκτών και δοτών ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Συνήθως, τα ηλεκτρόνια και οι οπές δεν αντιδρούν απευθείας με τα οργανικά και ανόργανα προσροφημένα μόρια. Στη πραγματικότητα, τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας αντιδρούν με το οξυγόνο και οι οπές με το νερό ή υδροξυλομάδες στην επιφάνεια του ημιαγωγού προς δημιουργία ισχυρών οξειδωτικών ριζών. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μετά την απορρόφηση της ακτινοβολίας στην επιφάνεια του παρουσιάζονται παρακάτω [57] [60] [61]:

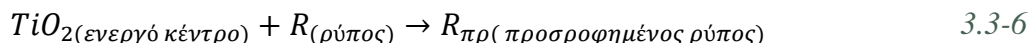
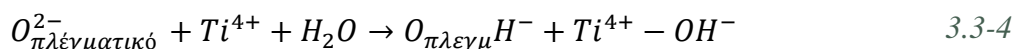
I. Δημιουργία φωτοεπαγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής.



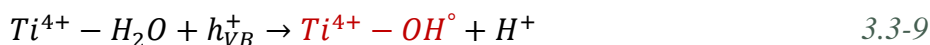
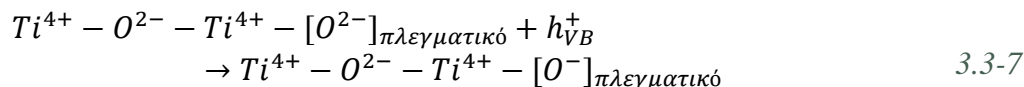
II. Επανασύνδεση ηλεκτρονίου- οπής.



III. Προσρόφηση στην επιφάνεια του ημιαγωγού νερού, ατμοσφαιρικού οξυγόνου και ρύπου.



IV. Παγίδευση οπών στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι οπές μπορεί να παγιδευτούν αντιδρώντας με το οξυγόνο του κρυσταλλικού πλέγματος, υδροξυλομάδες της επιφάνειας ή το προσροφημένο νερό και ρύπο.



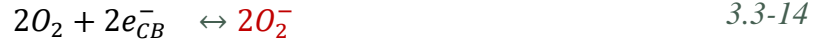
V. Παγίδευση ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια παγιδεύονται επιφανειακά ή εσωτερικά στο πλέγμα του ημιαγωγού προς σχηματισμό Ti^{3+} .



VI. Δημιουργία ριζών O^- και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Τα κατιόντα στη συνέχεια αντιδρούν με προσροφημένα μόρια οξυγόνου προς σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων. Τα υπεροξειδικά ιόντα πρωτονιόνται στην επιφάνεια προς σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου.



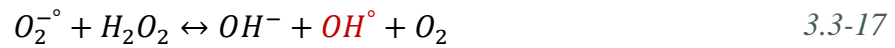
VII. Συμμετοχή μη παγιδευμένων ηλεκτρονίων σε αναγωγικές αντιδράσεις.



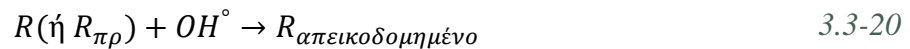
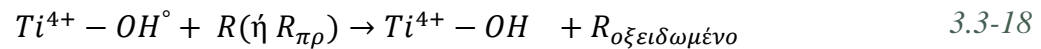
VIII. Συμμετοχή μη παγιδευμένων οπών σε οξειδωτικές αντιδράσεις.



IX. Σχηματισμός περαιτέρω ριζών.



X. Αποικοδόμηση ρύπων προσροφημένων ή ελεύθερων.



3.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της φωτοκατάλυσης

Η φωτοκατάλυση είναι μια διεργασία που ελέγχεται από πολλούς παράγοντες αφού εξαρτάται τόσο από την φύση του φωτοκαταλύτη και των αντιδρώντων, όσο και από τις επικρατούσες συνθήκες. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι τα χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη, το μήκος κύματος και η ένταση της ακτινοβολίας, η συγκέντρωση του υποστρώματος, η παρουσία του οξυγόνου, το pH, η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία.

3.4.1. Χαρακτηριστικά καταλύτη

Ειδικά στην περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της διεργασίας. Η αύξηση της απόδοσης έχει αποδειχθεί ότι σχετίζεται με την αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων του φωτοκαταλύτη. Παρ' όλ' αυτά, υπάρχει μια βέλτιστη τιμή στη ποσότητα του φωτοκαταλύτη πάνω από την οποία η απόδοση της διεργασίας σταματά να αυξάνεται. Ακόμη, η γεωμετρία και η κρυσταλλική δομή του έχουν καταλυτικό ρόλο στη μεταφορά των διεγερμένων ελεύθερων φορέων φορτίου από τη μάζα του καταλύτη στην επιφάνεια, όπου αντιδρούν με τα προσροφημένα μόρια προς σχηματισμό δραστικών ελεύθερων ριζών και συνεπώς επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την φωτοκαταλυτική διεργασία. Η μορφή στην οποία βρίσκεται ο στερεός καταλύτης (σκόνη, υμένιο) είναι μια σημαντική παράμετρος καθώς σχετίζεται με την ενεργή επιφάνεια. Συνήθως, όσο μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια διαθέτει ο φωτοκαταλύτης τόσο περισσότερα μόρια μπορεί να προσροφήσει στην επιφάνεια του και συνεπώς ο ρυθμός απόδοσης είναι μεγάλος. Όμως, έχει παρατηρηθεί ότι η ύπαρξη κρυσταλλικών ατελειών ακόμη και σε ημιαγωγούς με μεγάλη κρυσταλλική επιφάνεια οδηγεί στην μείωση της απόδοσης της φωτοκατάλυσης εξαιτίας της αύξησης του ρυθμού επανασύνδεσης ηλεκτρονίων- οπών.

3.4.2. Προσπίπτουσα ακτινοβολία

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους της φωτοκατάλυσης. Προκειμένου να ενεργοποιηθεί ο φωτοκαταλύτης, είναι απαραίτητο να ακτινοβοληθεί με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από εκείνη του ενεργειακού χάσματος. Συνεπώς, το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απαιτείται για την έναρξη της διεργασίας της φωτοκατάλυσης καθορίζεται από το είδος του ημιαγωγού που επιλέγεται ως φωτοκαταλύτης. Ακόμη, η ένταση της ακτινοβολίας επηρεάζει και αυτή την απόδοση της διεργασίας. Σε εντάσεις ακτινοβολίας μεγαλύτερες των 25 mW/cm^2 , ο ρυθμός επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων- οπών είναι κυρίαρχος με αποτέλεσμα μικρότερος αριθμός των φορέων να αντιδρά με το υπόστρωμα, μειώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης.

3.4.3. Συγκέντρωση υποστρώματος και οξυγόνου

Η συγκέντρωση του υποστρώματος, δηλαδή των ρύπων-μορίων στόχων, όταν είναι μεγάλη οδηγεί στη πλήρωση των όλων των ενεργών κέντρων. Συνεπώς, ακόμη και αν αυξηθεί η συγκέντρωση των προσροφημένων ρύπων δεν μεταβάλλεται με αποτέλεσμα η σταθερά του ρυθμού να μειώνεται. Ακόμη, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ελέγχεται από δύο κύριους μηχανισμούς:

1. Την δημιουργία φωτοεπαγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων- οπής.
2. Την αντίδραση των φωτοεπαγόμενων φορέων με τους ρύπους.

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων, η αντίδραση ελέγχεται από τον πρώτο μηχανισμό με αποτέλεσμα ο ρυθμός της αποδόμησης να είναι πιο αργός.

Όσον αφορά την το οξυγόνο, σε γενικές γραμμές ευνοεί την φωτοκατάλυση καθώς παρεμποδίζει την επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων φορέων, ενώ ταυτόχρονα η αλληλεπίδραση του με αυτούς οδηγεί στο σχηματισμό δραστικών ελεύθερων ριζών που αποικοδομούν επιτυχώς διάφορα μόρια ρύπων. Ταυτόχρονα, όμως, μεγάλη συγκέντρωση οξυγόνου πάνω από μια βέλτιστη τιμή, μειώνει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, πιθανόν εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσης υδροξυλίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού που παρεμποδίζει τη προσρόφηση ρύπων στα ενεργά κέντρα [62].

3.4.4. Θερμοκρασία και pH

Η θερμοκρασία επηρεάζει κυρίως το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών και τα φαινόμενα ρόφησης και εκρόφησης αντιδρώντων και προϊόντων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Το ενεργειακό φάσμα μειώνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνοντας έτσι την απόδοση της αντίδρασης. Η βελτίωση όμως αυτή συνήθως είναι ανεπαίσθητη καθώς οι θερμοκρασιακές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις είναι πολύ μικρές. Μάλιστα, οι υψηλές θερμοκρασίες αποφεύγονται καθώς επηρεάζουν τα φαινόμενα ρόφησης και εκρόφησης των εμπλεκόμενων μορίων. Θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80 °C, μειώνουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης καθώς δεν διευκολύνουν την προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη. Η βέλτιστη θερμοκρασία για τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις είναι μεταξύ των 20 και των 80 °C, καθώς σε αυτό το φάσμα ευνοείται η προσρόφηση αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, ενώ ταυτόχρονα δεν ευνοείται τόσο όσο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η προσρόφηση των τελικών προϊόντων σε αυτά αναστέλλοντας, έτσι, την εξέλιξη της φωτοκατάλυσης.

Το pH του υδατικού διαλύματος των ρύπων επηρεάζει την διεργασία της φωτοκατάλυσης εξαιτίας της επίδρασης του στην φόρτιση της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη. Η φόρτιση της επιφάνειας του καταλύτη σε συνδυασμό με την φύση των ρύπων, όξινη ή βασική, επηρεάζει την προσρόφηση των ρύπων και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις της διεργασίας. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι το ισοηλεκτρικό σημείο του ημιαγωγού (σημείο μηδενικού φορτίου, PZC) παίζει καθοριστικό ρόλο. Συγκεκριμένα για το διοξείδιο του τιτανίου εμφανίζει ισοηλεκτρικό σημείο σε τιμές pH 4,5-7. Στο ισοηλεκτρικό σημείο η αλληλεπίδραση του καταλύτη με τα σωματίδια του ρύπου είναι ελάχιστη εξαιτίας της απουσίας ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Σε μικρότερες τιμές pH η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη και συνεπώς αλληλεπιδρά με αρνητικά φορτισμένες ουσίες, αυξάνοντας το ποσοστό προσρόφησης αυτών στην επιφάνεια του καταλύτη. Σε υψηλότερες τιμές pH από το ισοηλεκτρικό σημείο, η επιφάνεια του καταλύτη είναι αρνητικά φορτισμένη και απωθεί τις αρνητικά φορτισμένες ουσίες.

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Επιφάνεια TiO ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Εικόνα 14: Φόρτιση επιφάνειας διοξειδίου του τιτανίου σε σχέση με το pH.

Συνεπώς, ανάλογα με τον ρύπο το pH του διαλύματος είναι απαραίτητο να ρυθμίζεται ώστε να ελέγχεται το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη και να επιτυγχάνεται η φωτοδιάσπαση του ρύπου [63] [50].

3.4.5. Σχετική υγρασία

Η σχετική υγρασία αφορά κυρίως ετερογενείς φωτοκαταλύσεις, όπου ο καταλύτης είναι σε στερεά μορφή και οι προς αποικοδόμηση ρύποι σε αέρια, καθώς επηρεάζει την ταχύτητα αλλά και το μηχανισμό της αντίδρασης. Η ύπαρξη υγρασίας ευνοεί την φωτοκαταλυτική αντίδραση, καθώς μόρια νερού προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη, αυξάνοντας έτσι την συγκέντρωση των υδροξυλομάδων. Ταυτόχρονα όμως, αν η υγρασία είναι πολύ μεγάλη τότε υπάρχει περίπτωση τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη να καλυφθούν από μόρια νερού, δυσκολεύοντας έτσι την προσρόφιση των ρύπων σε αυτά και παρεμποδίζοντας εν τέλει την φωτοκαταλυτική αντίδραση [64].

3.5. Φωτοκατάλυση στο ορατό

Η αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι ένα ζήτημα που απασχολεί σε μεγάλο βαθμό την επιστημονική κοινότητα. Οι περισσότεροι φωτοκαταλύτες, συμπεριλαμβανομένης και της τιτάνιας απορροφούν ακτινοβολία με μήκη κύματος μικρότερα των 380 nm που αντιστοιχούν στην φασματική περιοχή του υπεριώδους. Η περιεκτικότητα, όμως, της ηλιακής ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη σε ορατό φως παρότι σε υπεριώδες. Ακόμη, για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές σε εσωτερικούς χώρους, ο τεχνητός φωτισμός των λαμπτήρων φθορισμού εκπέμπει κυρίως στο ορατό φως. Έτσι, γεννάται η ανάγκη αύξησης της φωτοευαισθησίας των φωτοκαταλυτών στο ορατό φως. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, τρεις είναι οι βασικές προσεγγίσεις: η αξιοποίηση ημιαγωγών που απορροφούν στο ορατό, ενίσχυση φωτοευαισθησίας ημιαγωγών με προσμίξεις μετάλλων, ενίσχυση φωτοευαισθησίας ημιαγωγών με προσμίξεις μη μεταλλικών ατόμων.

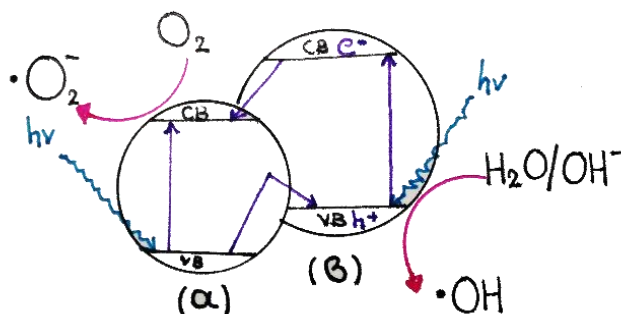
3.5.1. Ημιαγωγοί που απορροφούν στο ορατό- Σχηματισμός σύνθετων ημιαγωγών

Ορισμένοι ημιαγωγοί εμφανίζουν ενεργειακό χάσμα το οποίο τους επιτρέπει να ενεργοποιούνται με απορρόφιση ορατής ακτινοβολίας. Μερικά παραδείγματα τέτοιων ημιαγωγών είναι CdS, Cu₂O, Fe₂O₃, WO₃. Παρ' όλα αυτά, τέτοιου είδους ημιαγωγοί δεν έχουν βρεθεί να χρησιμοποιούνται μόνοι τους σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες μιας και δεν πληρούν άλλα κριτήρια όπως η χημική σταθερότητα.

Οι παραπάνω ημιαγωγοί, όμως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αύξηση της φωτοευαισθησίας άλλων φωτοκαταλυτών. Ο σχηματισμός σύνθετων ημιαγωγών είναι μια προσέγγιση για την επίτευξη της φωτοκατάλυσης στο ορατό, η οποία περιλαμβάνει τη σύζευξη ημιαγωγών με διαφορετικά ενεργειακά φάσματα. Ο ημιαγωγός με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα απορροφά την ορατή ακτινοβολία και δημιουργούντα φωτοεπαγόμενοι φορείς φορτίων, Τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια και οπές μπορούν να εγχθούν ανάμεσα στους δύο ημιαγωγούς. Η μεταφορά των φορέων ανάμεσα στους ημιαγωγούς αυξάνει τον διαχωρισμό των φορέων και συνεπώς μειώνει την πιθανότητα επανασύνδεσης τους. Έτσι, οι φορείς έχουν μεγαλύτερες πιθανότητες να αντιδράσουν με τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος. Οι σύνθετοι, λοιπόν, φωτοκαταλύτες όχι μόνο δύναται να ενεργοποιηθούν σε μεγαλύτερο εύρος ακτινοβολίας αλλά ταυτόχρονα μπορούν να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [65].

3.5.1.1. Προσμίξεις μετάλλων

Μια ακόμη μέθοδος τροποποίησης των ημιαγωγών προκειμένου να απορροφούν στο ορατό, είναι ο εμπλουτισμός τους με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Cr, V, Co κ.ά.). Ο σκοπός της μεθόδου είναι η υποκατάσταση κατιόντων του ημιαγωγού από τα μέταλλα μετάπτωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού. Για να επιτευχθεί αυτός, θα πρέπει τα μέταλλα της πρόσμιξης να έχουν παραπλήσιες ιοντικές ακτίνες με τα κατιόντα του ημιαγωγού. Με την είσοδό τους στο κρυσταλλικό πλέγμα, οι μεταλλικές προσμίξεις δημιουργούν είτε στάθμες δότη κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, είτε στάθμες δέκτη κοντά στη ζώνη σθένους, μειώνοντας το ενεργειακό χάσμα του φωτοκαταλυτικού συστήματος και ευνοώντας την απορρόφηση στο ορατό. Από την άλλη μεριά, εάν η συγκέντρωση των μετάλλων πρόσμιξη είναι μεγάλη, τότε αυτά μπορεί να λειτουργήσουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φορέων μειώνοντας τελικά την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.



Εικόνα 15: Τροποποίηση ημιαγωγού μεγάλου ενεργειακού χάσματος (δεξιά) με ημιαγωγό μικρότερου ενεργειακού χάσματος (αριστερά).

3.5.1.2. Προσμίξεις μη μεταλλικών ατόμων

Σε αυτή τη προσέγγιση συμπεριλαμβάνονται οι προσμίξεις ημιαγωγών με αμέταλλα καθώς και η φωτοευαισθητοποίηση τους μέσω οργανικών χρωστικών ενώσεων.

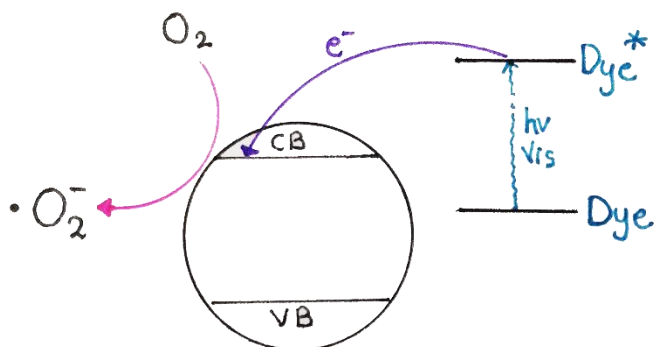
3.5.1.2.1. Εμπλουτισμός με αμέταλλα

Ο εμπλουτισμός του φωτοκαταλύτη με αμέταλλα και κυρίως με S, C, N και F στοχεύει στην μείωση του ενεργειακού χάσματος προκειμένου να γίνει δυνατή η απορρόφηση του φωτοκαταλύτη στο ορατό. Μελέτες έχουν δείξει ότι η χρήση των αμετάλλων έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία νέων επιφανειακών σταθμών κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού από τα ιόντα τους. Τα αμέταλλα πιθανόν, αλληλεπιδρούν με τα αρνητικά ιόντα του ημιαγωγού υποκαθιστώντας τα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η ενίσχυση του ημιαγωγού με ανιόντα έναντι κατιόντων μεταλλικών ατόμων είναι περισσότερο ευνοϊκή καθώς εμφανίζει μικρότερη πιθανότητα ανασυνδυασμού των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών.

3.5.1.2.2. Φωτοευαισθητοποίηση με χρωστική

Η φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με χρωστικές ουσίες είναι μια προσέγγιση που έχει μελετηθεί αρκετά κυρίως στα χρωμοευαίσθητα φωτοβολταϊκά (Dye Sensitized Solar Cell, DSSCs). Οι οργανικές ή οργανομεταλλικές χρωστικές φέρουν χρωμοφόρες ομάδες οι οποίες απορροφούν στο ορατό. Με την απορρόφηση ακτινοβολίας οι χρωστικές μεταπηδούν από τη

θεμελιώδη τους κατάσταση (*Dye*) σε διεγερμένες καταστάσεις (*Dye**) οι οποίες εάν βρίσκονται ενεργειακά πιο πάνω από τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, αντίστοιχα, τότε το ηλεκτρόνιο μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού προκαλώντας μια σειρά φωτοχημικών αντιδράσεων [66].



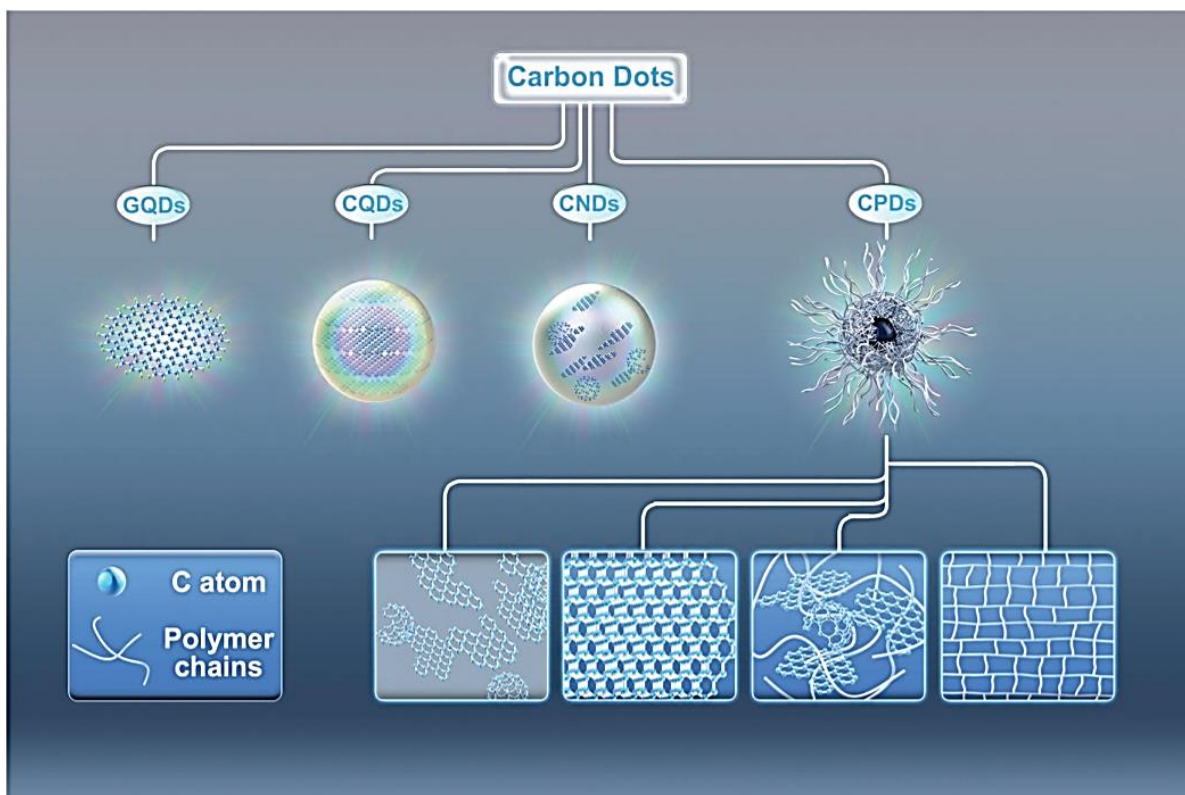
Εικόνα 16: Μηχανισμός φωτοεναισθητοποίησης ημιαγωγού με χρωστική.

Κεφάλαιο 4: Βελτίωση φωτοκαταλυτικής δράσης τιτανίας με προσθήκη τελειών άνθρακα

4.1. Τελείες άνθρακα (Carbon Dots- Cdots)

Οι τελείες άνθρακα κεντρίζουν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία έτη εξαιτίας των πολύπλευρων ιδιοτήτων τους. Η σχετικά πρόσφατη ανακάλυψη τους από τον Xu et al. το 2004 και οι μοναδικές τους ιδιότητες, έχουν οδηγήσει πολλούς ερευνητές στην αποκρυπτογράφηση των δυνατοτήτων τους και την εύρεση όλου του φάσματος των εφαρμογών τους.

Ως τελείες άνθρακα αναφέρονται τα φθορίζοντα, αναδυόμενα νανοϋλικά μηδενικής διάστασης μικρότερης των 10 nm με βάση τον άνθρακα. Ανάλογα με τη δομή του πυρήνα, της επιφάνειας, των ομάδων επιφανειακής παθητικοποίησης και τις ιδιότητες οι τελείες άνθρακα κατηγοριοποιούνται σε κβαντικές τελείες άνθρακα (Carbon Quantum Dots- CQDs), κβαντικές τελείες γραφενίου (Graphene Quantum Dots- GQDs), νανοτελείες άνθρακα (Carbon Nanodots- CNDs) και πολυμερικές τελείες άνθρακα (Carbonized Polymer Dots- CPDs).



Εικόνα 17: Κατηγορίες τελειών άνθρακα [67].

Η δομή των τελειών άνθρακα συνήθως απαρτίζεται από έναν ανθρακικό πυρήνα που περιβάλλεται από επιφανειοδραστικές ομάδες με κύρια στοιχεία το οξυγόνο, τον άνθρακα, το άζωτο και το θείο. Ο πυρήνας άνθρακα των νανοσωματιδίων μπορεί είτε να είναι εντελώς άμορφος είτε να εμφανίζει διακριτά κρυσταλλικά πλέγματα. Όταν ο πυρήνας είναι άμορφος, γίνεται λόγος για νανοτελείες άνθρακα. Αυτές είναι σχεδόν πάντα σφαιρικές και η δομή του πυρήνα οφείλεται σε sp^2 και sp^3 υβριδικά τροχιακά άνθρακα σε διάφορες αναλογίες. Στη περίπτωση των κβαντικών τελειών γραφενίου, το σχήμα των νανοσωματιδίων είναι δισκοειδές ενώ στον πυρήνα sp^2 υβριδικά τροχιακά σχηματίζουν μια εκτεταμένη παράταξη π ηλεκτρονίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην

περίπτωση εμπλουτισμού των τελειών άνθρακα με άζωτο, ο πυρήνας δεν είναι καθαρά ανθρακικός αλλά στο ανθρακικό πλέγμα περιέχεται και άζωτο.

Η εξωτερική επιφάνεια των τελειών άνθρακα είναι και αυτή που καθορίζει εν τέλει τις ξεχωριστές ιδιότητες των νανοσωματιδίων και την πληθώρα των εφαρμογών τους. Οι επιφανειοδραστικές του περιβλήματος των τελειών μπορεί να είναι υδροξυλομάδες, καρβοξυλομάδες, καρβονυλομάδες, αμινομάδες ακόμη και πολυμερικές αλυσίδες. Το είδος των ομάδων και η αναλογία τους στο περίβλημα είναι αποτέλεσμα των πρόδρομων ενώσεων και της διαδικασίας σύνθεσης που ακολουθείται για το σχηματισμό των τελειών άνθρακα.

4.2. Οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες τελειών άνθρακα και μηχανισμοί

Οι τελείες άνθρακα παρουσιάζουν ιδιαίτερες οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες οι οποίες μπορούν να αξιοποιηθούν για την ενίσχυση φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Μερικές από αυτές είναι η απορρόφηση ορατής ακτινοβολίας, η φωταύγεια, η μεταβλητότητα των ενεργειακών χασμάτων, η δυνατότητα παραγωγής πολλαπλών εξιτονίων από μια ηλεκτρονιακή διέγερση και η φωτοσταθερότητα. Παρόλο που οι μηχανισμοί των παραπάνω ιδιοτήτων δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως, ερευνητές έχουν μελετήσει ότι εξαρτώνται από τις επιφανειακές καταστάσεις των τελειών, τις ατέλειες της επιφάνειας, το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού και τα μόρια που επιλέγονται για το περίβλημα τους.

Οι τελείες άνθρακα, συνήθως εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση στη περιοχή του υπεριώδους αλλά και σε ένα μικρό τμήμα του ορατού στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Οι απορροφήσεις αυτές αποδίδονται στις μεταπτώσεις $\pi-\pi^*$ των δεσμών $C=C$ και των $n-\pi^*$ των δεσμών $C=O$, αλλά και άλλων επιφανειακών ομάδων.

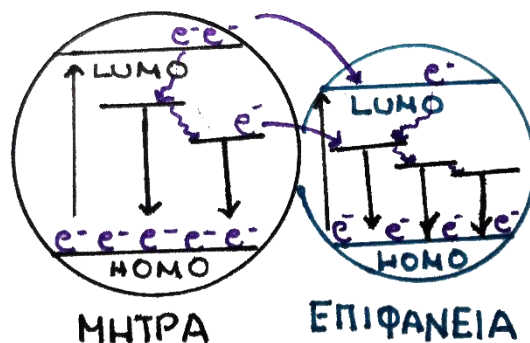
Με τον όρο φωταύγεια ορίζεται η εκπομπή ακτινοβολίας χωρίς θέρμανση. Κάτω από αυτόν το γενικό όρο, μπορούμε να διακρίνουμε τις ιδιότητες των τελειών άνθρακα όπως η φωτοφωταύγεια, η χημειοφωταύγεια και η ηλεκτροφωταύγεια.

Η *φωτοφωταύγεια* είναι η ικανότητα μιας ουσίας να εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όταν διεγείρεται από το φως. Στην περίπτωση που η εκπεμπόμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο ορατό, γίνεται λόγος για φθορισμό. Όταν μάλιστα, ο χρόνος της αποδιέγερσης των ηλεκτρονίων που προκαλούν την εκπομπή ακτινοβολίας είναι μεγάλος (≥ 10 seconds) τότε το φαινόμενο ονομάζεται φωσφορισμός.

Η *χημειοφωταύγεια*, κατ' αντιστοιχία, ορίζεται ως η εκπομπή φωτονίων από ένα υλικό όταν αυτό συμμετέχει σε μια χημική αντίδραση. Μελέτες συνδυασμού τελειών άνθρακα με οξειδωτικά μέσα ή αλκαλικά διαλύματα έχουν αποδείξει την ύπαρξη του φαινομένου, καθιστώντας τις τελείες άνθρακα κατάλληλες για την ανάπτυξη αισθητήρων ανίχνευσης κατάλληλων ουσιών.

Η *ηλεκτροφωταύγεια* αφορά την δημιουργία φωτονίων η οποία επάγεται από την περίσσεια ηλεκτρονίων και οπών που προκαλεί ένα ηλεκτρικό ρεύμα όταν μια εξωτερική τάση εφαρμόζεται στο υλικό. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι υπό την εφαρμογή διαφορετικών τάσεων το μήκος κύματος και συνεπώς το χρώμα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας μπορεί να ελεγχθεί, ανοίγοντας έτσι τον δρόμο για την αξιοποίηση των τελειών άνθρακα στην τεχνολογία των LED.

Η δομή της επιφάνειας και του πυρήνα των τελειών άνθρακα, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των τροχιακών τους, καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την φωταύγεια. Ως γνωστόν η φωταύγεια ως μηχανισμός προέρχεται από την επανασύνδεση διεγερμένου ηλεκτρονίου που βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας με οπή που βρίσκεται στη ζώνη σθένους. Στη περίπτωση των τελειών άνθρακα θεωρείται πώς το διεγερμένο ηλεκτρόνιο βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας των τροχιακών των επιφανειακών καταστάσεων και επανασυνδέεται με οπή που βρίσκεται στη ζώνη σθένους τροχιακών της μήτρας.



Εικόνα 18: Ενεργειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μήτρας και του περιβλήματος των τελειών άνθρακα που καθορίζουν τις οπτικοηλεκτρονικές τους ιδιότητες. (LUMO: lowest occupied molecular orbital, HOMO: highest occupied molecular orbital).

Όπως είναι ευνόητο η παραπάνω θεώρηση δείχνει πως οι δραστικές ομάδες του περιβλήματος των τελειών παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο καθώς καθορίζουν διαφορετικά επίπεδα ενέργειας. Οι επιφανειοδραστικές ομάδες πολλές φορές εισάγουν νέα επίπεδα ενέργειας μεταβάλλοντας τα ενεργειακά χάσματα.

Όσον αφορά τις επιφανειακές ατέλειες, ορισμένες μελέτες έχουν καταφέρει να δείξουν ότι η διέγερση και η εκπομπή στις τελείες άνθρακα συνδέονται με μεταπτώσεις από ενεργειακές καταστάσεις που οφείλονται σε ελεύθερα ηλεκτρόνια ατελών sp^2 υβριδικών τροχιακών της επιφάνειας. Οι ατέλειες αυτές, που οφείλονται είτε στο τρόπο σύνθεσης των τελειών, είτε σε ροφημένα μόρια στην επιφάνεια φαίνεται με αυτό το τρόπο να καθορίζουν τις οπτικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων.

Το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού αναφέρεται στο φαινόμενο του χωρικού περιορισμού των ηλεκτρονίων εξαιτίας του μεγέθους των τελειών που αντιστοιχεί στην νανοκλίμακα. Στην περίπτωση των τελειών άνθρακα, οι διαστάσεις του υλικού είναι συγκρίσιμες με τις αποστάσεις μεταξύ ατόμων στο πλέγμα οδηγώντας έτσι στην εμφάνιση κβαντικών φαινομένων. Αναλυτικότερα, κατά την διέγερση των τελειών άνθρακα δημιουργείται ένα ζεύγος οπής-ηλεκτρονίου (εξιτόνιο). Εάν η τελεία έχει διαστάσεις μικρότερες από το διπλάσιο της ακτίνας Bohr[†] του εξιτονίου τότε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού. Το εξιτόνιο μιας και βρίσκεται σε περιορισμένο χώρο εμφανίζει διακριτές ενεργειακές τιμές που εξαρτώνται από τις διαστάσεις του χώρου. Οι διακριτές αυτές ενεργειακές τιμές αντιστοιχούν σε ενεργειακά επίπεδα μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Όσο το μέγεθος των τελειών αυξάνεται τόσο το υλικό συμπεριφέρεται ως κλασσικό στερεό και δεν παρατηρείται το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού. Συμπερασματικά, λοιπόν, έχει δειχθεί ότι όσο μειώνεται το μέγεθος της παρατηρείται αύξηση του ενεργειακού χάσματος. Αυτό, ταυτόχρονα οδηγεί στην εκπομπή φωτονίων μεγαλύτερης ενέργειας, δηλαδή μικρότερου μήκους κύματος προς την περιοχή του υπεριώδους. Σημειώνεται ότι μια νανοδομή τελειών άνθρακα μπορεί να περιέχει εκατοντάδες άτομα και ανάλογα με το πλήθος των ατόμων να εμφανίζει μέγεθος από 2 έως 50 nm [68] [69] [70] [71] [72] [73].

[†] Ακτίνα Bohr ορίζεται ως η μέση απόσταση μεταξύ h και e , ακτίνα εξιτονίου όταν αυτό παράγεται, εντός του κρυσταλλικού πλέγματος ή της κύριας μάζας ενός υλικού.

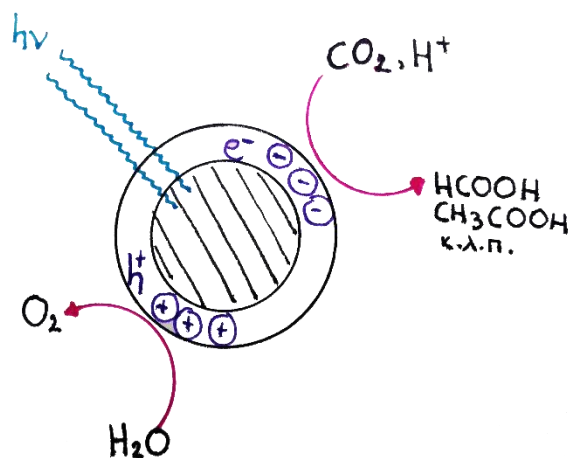
4.3.Πιθανός μηχανισμός φωτοκατάλυσης τιτανίας ενισχυμένης με τελείες άνθρακα

Οι παραπάνω ιδιότητες των τελειών άνθρακα προκάλεσαν το ενδιαφέρον των ερευνητών για την συνέργεια τους με φωτοκαταλύτες προκειμένου να επιτευχθεί η πολυπόθητη ενεργοποίηση τους στη περιοχή του ορατού. Είναι λογικό ότι, εφόσον οι μηχανισμοί των ιδιοτήτων απορρόφησης και εκπομπής των τελειών άνθρακα δεν είναι πλήρως εξακριβωμένοι, αντίστοιχα ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός της συνέργειάς τους με την τιτανία δεν είναι εντελώς κατανοητός. Παρ' όλα αυτά, στις παρακάτω παραγράφους γίνεται μια προσπάθεια παρουσίασης των πιθανών μονοπατιών, όπως αυτά έχουν προταθεί από δημοσιευμένες ερευνητικές εργασίες.

Οι τελείες άνθρακα φαίνεται να λειτουργούν ενισχυτικά στη φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου με τρεις τρόπους:

- * Οι τελείες άνθρακα δρουν ως φωτοευαίσθητοποιητές κατά αντιστοιχία με τις οργανικές προσμίξεις (πχ. χρωστικές).
- * Οι τελείες άνθρακα δρουν ως αποθήκες φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων.
- * Οι τελείες άνθρακα να λειτουργούν ως μετατροπείς φωτονίων υψηλότερης ενέργειας (up-conversion).

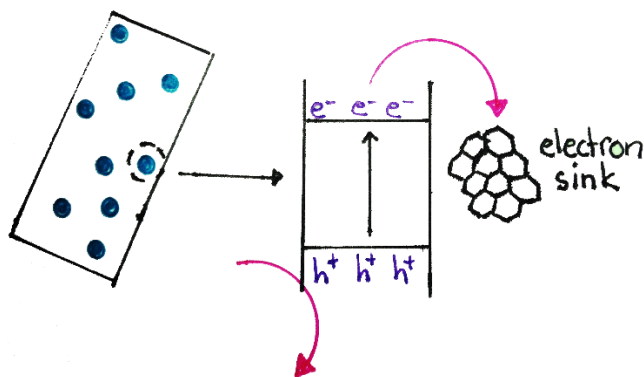
Στον πρώτο μηχανισμό, οι τελείες άνθρακα δρουν ως ημιαγωγοί.



Εικόνα 19: Οι τελείες άνθρακα δρουν ως ημιαγωγοί. Με την επίδραση της ακτινοβολίας δημιουργούνται φωτοεπαγόμενα ζεύγη οπών και ηλεκτρονίων που μπορούν να οδηγήσουν στην δημιουργία δραστικών ριζών.

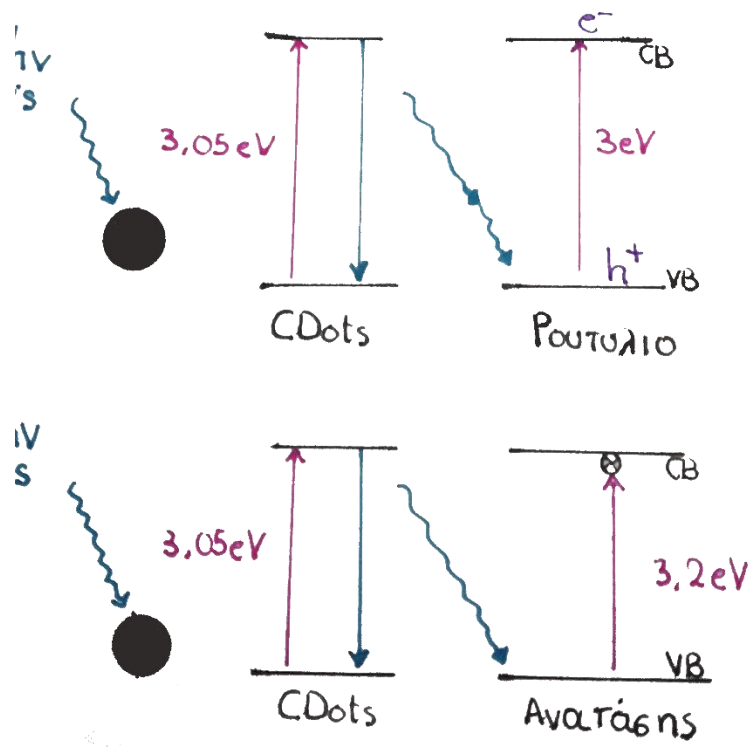
Απορροφούν ακτινοβολία ενέργειας που μπορεί να αντιστοιχεί στη περιοχή από το κοντινό υπέρυθρο έως το υπεριώδες συμπεριλαμβανομένου του ορατού, με αποτέλεσμα να διεγείρονται ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους και να μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα φωτοεπαγόμενα αυτά ηλεκτρόνια στη συνέχεια μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας του διοξειδίου της τιτανίας επάγοντας την δημιουργία ενεργών ριζών με την αλληλεπίδρασή τους με τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια της τιτανίας. Ταυτόχρονα, τα ίδια τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια στις τελείες άνθρακα μπορούν να αντιδράσουν με τα μόρια παράγοντας ενεργές ρίζες, χωρίς πρώτα να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη. Αντίστοιχα, οι οπές που δημιουργούνται με τη διέγερση των ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους των τελειών άνθρακα συμμετέχουν σε αντιδράσεις προς δημιουργία περαιτέρω δραστικών ριζών. Ακόμη, το μέγεθος των τελειών άνθρακα ευνοεί την φωτοκαταλυτική διεργασία που λαμβάνει χώρα και σε αυτές

αφού όχι μόνο οι ίδιες εμφανίζουν μεγάλη δραστική επιφάνεια εξαιτίας του νανομεγέθους τους, αλλά και επειδή αυξάνουν γενικά την ενεργή επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος. Στον δεύτερο τρόπο οι τελείες άνθρακα δρουν ως αποθήκες, ή νεροχύτες ηλεκτρονίων (electron sink). Οι λειτουργικές ομάδες στις επιφάνεια των τελειών καθιστούν τα νανοσωματίδια ταυτόχρονα δότες και δέκτες ηλεκτρονίων. Έτσι, κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία μπορούν να δεχθούν και να «αποθηκεύσουν» στην επιφάνεια τους διεγερμένα ηλεκτρόνια, αποτρέποντας τα από το να επανασυνδεθούν με τις φωτοεπαγόμενες οπές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση της πιθανότητας επανασύνδεσης των φορέων φορτίων, οι οποίοι αφήνονται ελεύθεροι να αντιδράσουν προς σχηματισμό δραστικών ριζών, αυξάνοντας την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [74].



Εικόνα 20: οι τελείες άνθρακα δρουν ως αποθήκες, ή νεροχύτες ηλεκτρονίων (electron sink). Οι μπλε τελείες αντιπροσωπεύουν τις τελείες άνθρακα και το ορθογώνιο των ημιαγωγό.

Στον τρίτο μηχανισμό, οι τελείες ουσιαστικά μετατρέπουν τα φωτόνια της ορατής ακτινοβολίας σε φωτόνια υψηλότερης ενέργειας που μπορούν να αξιοποιηθούν από το διοξείδιο του τιτανίου. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως up-conversion και βρίσκεται ακόμη υπό διερεύνηση όσον αφορά τις τελείες άνθρακα και την φωτοκαταλυτική τους δράση. Το αντίστροφο φαινόμενο – down-conversion- έχει και αυτό αναφερθεί σε αποτελεσματικές φωτοκαταλυτικές διεργασίες τελειών άνθρακα. Σε αυτή τη περίπτωση, οι τελείες άνθρακα απορροφούν φως και το μετατρέπουν σε εκπομπές χαμηλότερης ενέργειας οι οποίες στη συνέχεια συμμετέχουν στη φωτοκατάλυση. Πιο συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί ότι τελείες άνθρακα συζευγμένες με σωματίδια ρουτυλίου- το οποίο έχει μικρότερο ενεργειακό χάσμα από την εκπεμπόμενη ακτινοβολία από τις τελείες- εμφάνισαν καλύτερες φωτοκαταλυτικές επιδόσεις σε σχέση με τελείες άνθρακα συζευγμένες με ανατάση, ο οποίος έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα από τις εκπομπές των τελειών. Έτσι, αποδεικνύεται η επιτυχής μεταφορά ενέργειας μέσω down-conversion για την πραγματοποίηση της φωτοκατάλυσης [71].



Εικόνα 21: Σχετικά ενεργειακά χάσματα και μεταφορά ενέργειας από τις τελείες άνθρακα σε ρουτύλιο (πάνω) και ανατά6ns (κάτω). Στην περίπτωση του ρουτυλίου, με ενεργειακό χάσμα μικρότερο του χάσματος των τελειών, η απόδοση της φωτοκατάλυσης ήταν καλύτερη σε σχέση με τον ανατά6ns που έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα.

Κεφάλαιο 5: Φωτοκαταλυτική απολύμανση

Οι εσωτερικές αρχιτεκτονικές επιφάνειες πολύ συχνά, εξαιτίας των επικρατούντων ατμοσφαιρικών συνθηκών, της φθοράς που έχουν υποστεί και της ανθρώπινης παρουσίας αποτελούν ευνοϊκό μέρος για την ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών. Οι παθογόνοι αυτοί μικροοργανισμοί μπορεί να είναι μύκητες, βακτήρια ή ιοί και απειλούν τόσο την ίδια την επιφάνεια με βιολογική διάβρωση, όσο και την ανθρώπινη υγεία. Ιδιαίτερα στο νοσοκομειακό περιβάλλον, η μετάδοση παθογόνων μικροοργανισμών είναι μια σημαντική απειλή για την υγεία των νοσηλευόμενων και των εργαζομένων. Έχει παρατηρηθεί η μετάδοση σοβαρών ασθενειών μέσω βιοαεροζόλ όπως η πνευμονία, η φυματίωση και η μηνιγγίτιδα εντός του νοσοκομειακού περιβάλλοντος εξαιτίας της παρατεταμένης παραμονής των μικροοργανισμών στις επιφάνειες των κτιριακών υποδομών αλλά και στον ιατρικό εξοπλισμό.

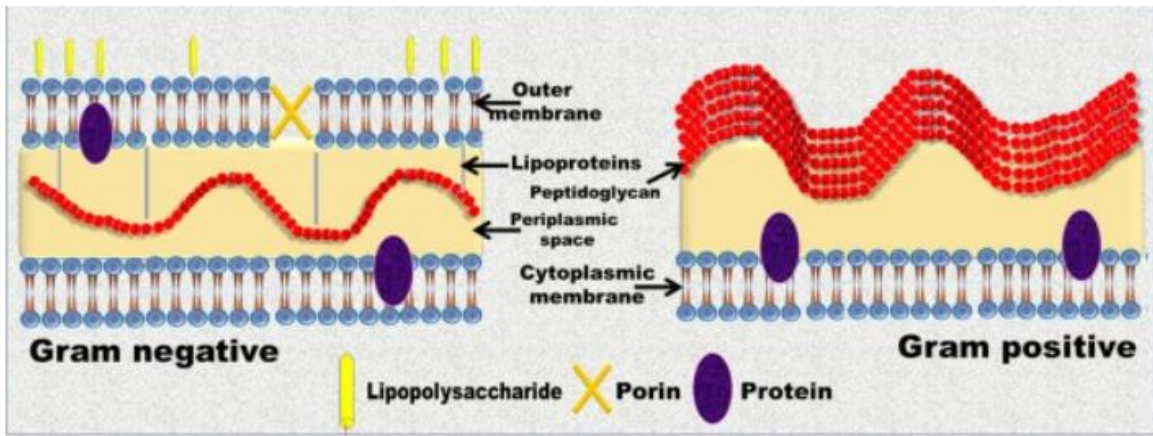
Πέραν της ανάπτυξης μικροοργανισμών, οι παραπάνω συνθήκες ευνοούν και την ανάπτυξη του φαινόμενου του «άρρωστου κτιρίου». Πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds-VOCs), ανόργανες ενώσεις όπως το διοξείδιο του άνθρακα, προϊόντα του μεταβολισμού μυκήτων και βακτηρίων προκαλούν την εκδήλωση μιας σειράς συμπτωμάτων στους ανθρώπους που διαβιώνουν εντός των «άρρωστων» κτιρίων. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται συμπτώματα όπως πονοκέφαλοι, κόπωση, ναυτία, ερεθισμοί στο δέρμα, τα μάτια, τη μύτη και τον λαιμό, πνευματική κούραση και στρες [75] [76].

Η φωτοκατάλυση έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να διαδραματίσει πολύ σημαντικό ρόλο στην αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων προστατεύοντας τις αρχιτεκτονικές επιφάνειες και ποιότητα της ανθρώπινης διαβίωσης. Μελέτες εφαρμογής της έχουν πραγματοποιηθεί σε οικιακούς χώρους, νοσοκομειακό εξοπλισμό και επιφάνειες προκειμένου να απολυμανθούν από πλήθος μικροοργανισμών στους οποίους συγκαταλέγονται οι *E. Coli*, *P. Aeruginosa*, *S. Aureus*, *E. Faceium*, *B. Pumilus*, *Legionella*, *L. Pneumophili*. [77].

5.1.Βακτήρια

Τα βακτήρια είναι μονοκύτταροι, προκαρυωτικοί οργανισμοί που έχουν την δυνατότητα να αναπτύσσονται σε ακόμα και σε δυσμενείς συνθήκες. Η δομή των βακτηρίων είναι μινιμαλιστική, ενώ το γενετικό τους υλικό δεν περιορίζεται σε κάποιο πυρήνα αλλά διαχέεται στο κυττόπλασμα. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες βακτηρίων με βασικούς παράγοντες διαχωρισμού τους να είναι το σχήμα και η σύσταση του κυτταρικού τους τοιχώματος.

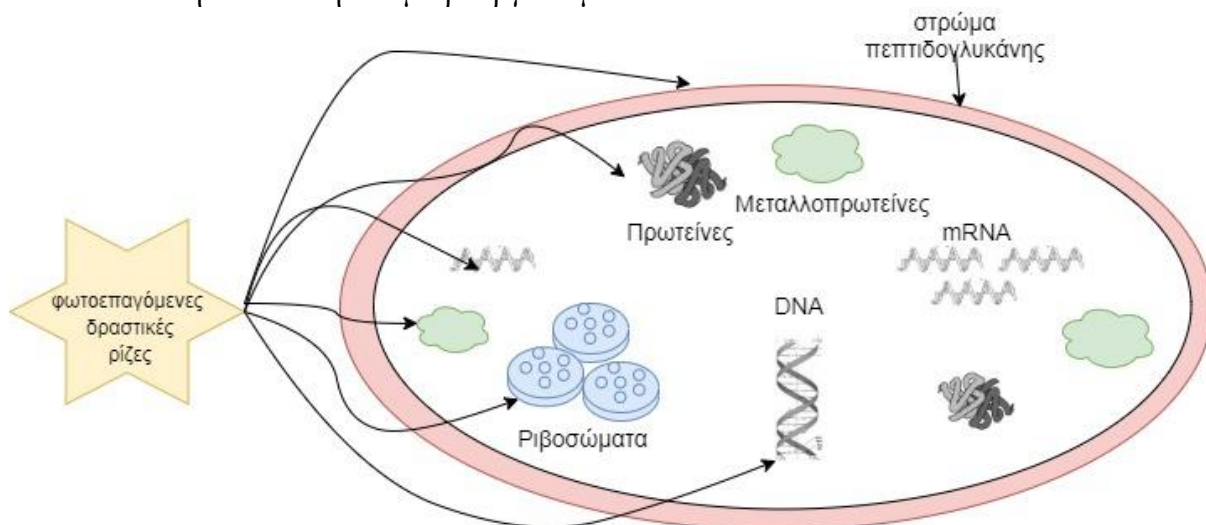
Η κατηγοριοποίηση με βάση το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων τα διαχωρίζει σε gram θετικά (gram positive) και gram αρνητικά (gram negative) βακτήρια. Η χρώση gram στη περίπτωση εμφάνισης μωβ χρώματος υποδεικνύει την ύπαρξη μονού πολυμερικού στρώματος πεπτιδογλυκάνης το οποίο καλύπτει το 80% του κυτταρικού τοιχώματος. Το υπόλοιπο 20% καλύπτεται από λιπαρά και λιπίδια. Τα βακτήρια με αυτό το κυτταρικό τοίχωμα χαρακτηρίζονται ως gram θετικά, το κυτταρικό τους τοίχωμα έχει πάχος από 20 έως 80 nm ενώ δεν έχουν στρώμα λιποπολυσακχαριτών αλλά μόνο ένα στρώμα φωσφολιπιδίων. Τα gram αρνητικά βακτήρια κατά την χρώση gram, εμφανίζουν κόκκινες κηλίδες στο κυτταρικό τους τοίχωμα το οποία αποτελείται από μόλις 10% πεπτιδογλυκάνη. Ακόμη, το κυτταρικό τους τοίχωμα αποτελείται από δύο στρώματα φωσφολιπιδίων και ένα στρώμα λιποπολυσακχαριτών. Η διαφορετική σύσταση στο κυτταρικό τοίχωμα καθορίζει την διαπερατότητα του τοιχώματος σε διαφορετικές χημικές ουσίες [78].



Εικόνα 22: Διαφορές κυτταρικού τοιχώματος βακτηρίων θετικών (δεξιά) και αρνητικών (αριστερά) κατά gram [78].

5.2. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής απολύμανσης

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης, και πιο συγκεκριμένα αυτός που αφορά την αντιμετώπιση των βακτηρίων, παρότι έχει μελετηθεί αρκετά δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Για την όσο τον δυνατό αρτιότερη κατανόηση του, στις παρακάτω παραγράφους αναπτύσσονται τα βασικά μέρη ενός βακτηριακού κύτταρου που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική θανάτωση του μικροοργανισμού.



Εικόνα 23: Πιθανοί στόχοι των δραστικών φωτοεπαγόμενων ριζών σε ένα βακτηριακό κύτταρο.

5.2.1. Εξωκυτταρικά

Η κυτταρική μεμβράνη και το κυτταρικό τοίχωμα συγκαταλέγονται σε αυτή τη κατηγορία των οποίων η δομή περιλαμβάνει στρώματα πεπτιδογλυκάνης (gram +,-), λιποπολυσακχαριτών (gram -) και φωσφολιπιδίων (2 σε gram - και 1 σε gram +).

5.2.1.1. Στρώμα πεπτιδογλυκάνης

Η πεπτιδογλυκάνη είναι ένα πολυμερές που αποτελείται από διασυνδεδεμένες αλυσίδες σακχάρων. Οι αλυσίδες γλυκάνης συνδέονται μεταξύ τους με πεπτιδικές διασυνδέσεις σχηματίζοντας μια πτυχωτή επιφάνεια. Το στρώμα της πεπτιδογλυκάνης είναι υπεύθυνο για την ακαμψία του βακτηρίου. Όπως έχει αναφερθεί η διεργασία της φωτοκαταλυσης περιλαμβάνει τον σχηματισμό δραστικών οξειδωτικών και αναγωγικών ριζών. Οι ρίζες αυτές, είναι πιθανό να «χτυπήσουν» το στρώμα της πεπτιδογλυκάνης προκαλώντας τη λύση του. Όμως, είναι πιθανό να καταφέρουν να διαπεράσουν το στρώμα διαμέσου των πόρων του. Οι πόροι του στρώματος είναι περίπου 2 nm και στην περίπτωση που οι ρίζες δεν αντιδράσουν με το εξωκυτταρικό περιβάλλον μπορούν να διαπεράσουν το στρώμα. Άλλες μελέτες υποστηρίζουν πως το πάχος και η πυκνότητα του στρώματος μπορούν να μειώσουν τον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής απενεργοποίησης των βακτηριακών κυττάρων.

5.2.1.2. Λιπίδια και πολυσακχαρίτες

Μέχρι πρόσφατα, τα λιπίδια και συγκεκριμένα τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα είναι αυτά που πλήττονται περισσότερο από την οξειδωτική δράση των ενεργών ριζών. Το στρώμα των λιπιδίων και των πολυσακχαριτών εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας τους σε λιπαρά οξέα, μπορεί να οδηγηθούν σε υπεροξείδωση εξαιτίας της αλληλεπίδρασης τους με τις οξειδωτικές ρίζες. Ειδικότερα, οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με ακόρεστα λιπαρά οξέα του στρώματος των λιπιδίων ή των φωσφολιπιδίων του κυττάρου.

Το στρώμα των λιποπολυσακχαριτών είναι υπεύθυνο για την δομή των gram αρνητικών βακτηρίων ενώ συνδέεται με τη δράση των ενδοτοξινών και την ανοσογονικότητα των μικροοργανισμών. Συνεπώς, η καταστροφή του στρώματος είναι ζωτικής σημασίας όχι μόνο για την θανάτωση των βακτηρίων αλλά και για την εξουδετέρωση των τοξικών τους δράσεων οι οποίες συνεχίζουν να υπάρχουν ακόμη και μετά που το βακτήριο έχει εξουδετερωθεί.

Το στρώμα των φωσφολιπιδίων αποτελείται κυρίως από γλυκεροφωσφολιπίδια, φωσφατιδυλαιθανολαμίνη, φωσφατιδυλογλυκερόλη και καρδιολιπίνη. Επειδή το στρώμα των φωσφολιπιδίων ουσιαστικά σχηματίζεται από επαναλαμβανόμενες διατάξεις λιπιδίων, λαμβάνει χώρα μια αλυσιδωτή αντίδραση κατά την προσβολή του από οξειδωτικές ελεύθερες ρίζες. Η αντίδραση μια οξειδωτικής ρίζας με ένα λιπαρό οξύ παρουσία οξυγόνου οδηγεί στο σχηματισμό μια ρίζας περοξυλίου που με τη σειρά της μπορεί να αντιδράσει με γειτονικά ακόρεστα λιπίδια. Η αλυσιδωτή αντίδραση προκαλεί την οξείδωση βιομορίων σε σημεία αρκετά μακριά από το σημείο όπου η ελεύθερη ρίζα που έχει παραχθεί από την φωτοκατάλυση αντιδρά με το στρώμα.

Η υπεροξείδωση των παραπάνω στρωμάτων επηρεάζει την διαπερατότητα της μεμβράνης ακόμη και την διάρρηξη της οδηγώντας στην απελευθέρωση του κυτταροπλάσματος και την αναστολή της αναπνοής διαμέσου της μεμβράνης.

5.2.2. Ενδοκυτταρικά

Στο εσωτερικό του κυττάρου των βακτηρίων βρίσκεται μια περίπλοκη μάζα ουσιών και δομών που αποκαλείται κυτταρόπλασμα. Στο κυτταρόπλασμα υπάρχει το γενετικό υλικό του βακτηρίου-DNA και RNA-, ριβοσώματα, πρωτεΐνες και λοιπές διαλυμένες σε αυτό ουσίες απαραίτητες για την λειτουργία του μικροοργανισμού. Προκειμένου, να φτάσουν οι οξειδωτικές και αναγωγικές ρίζες που έχουν σχηματιστεί κατά την φωτοκατάλυση στο εσωτερικό του βακτηρίου πρέπει να διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα και την κυτταρική μεμβράνη. Έτσι, η δράση τους ενδοκυτταρικά καθορίζεται από:

- * την συσσωμάτωση των φωτοκαταλυτικών σωματιδίων που δε μπορούν να διαπεράσουν το περίβλημα του κυττάρου,
- * την αντίδραση των ελευθέρων ριζών με μόρια του κυτταρικού τοιχώματος, γεγονός που δεν επιτρέπει την εισχώρησή τους στο κυτταρόπλασμα,
- * την αντίδραση των ριζών με την κυτταροπλασματική μεμβράνη.

Πέρα από τις ρίζες που παράγονται κατά την φωτοκατάλυση όμως, η οξειδωση των ενδοκυτταρικών στόχων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της δημιουργίας άλλων οξειδωτικών, όπως ρίζες λιπιδίων, υπεροξειδίου του υδρογόνου ή επιφανειακά συνδεδεμένες ρίζες πάνω σε σωματίδια που διαπερνούν την μεμβράνη εξαιτίας της ύπαρξης μεγάλων διατρήσεων.

5.2.2.1. Ένζυμα

Από τις πιο σημαντικές ουσίες στο κυτταρόπλασμα του βακτηριακού κυττάρου είναι τα ένζυμα, τα οποία καταλύουν μια πληθώρα χημικών αντιδράσεων στο κύτταρο. Παρόλο που δεν έχει αποδειχθεί η δράση της φωτοκατάλυσης στην αποδόμηση των ενζύμων, το υπεροξειδίο είναι γνωστό ότι απενεργοποιεί συγκεκριμένα ένζυμα.

Άλλες έρευνες έχουν δείξει ότι φωτοκαταλυτική αναγωγή συνενζύμων μπορεί, επίσης, να οδηγήσει στην απενεργοποίηση των βακτηριακών κυττάρων. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται κατά τη φωτοκατάλυση είναι εκείνα που υπό αναερόβιες κυρίως συνθήκες αντιδρούν με συνένζυμα προκαλώντας την καταστροφή λιπαρών οξέων στην κυτταρική μεμβράνη [79].

5.2.2.2. Νουκλεϊκά οξέα

Το DNA είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο στο οξειδωτικό στρες. Οξειδωτικές ρίζες μπορούν να βλάψουν το DNA είτε αντιδρώντας με τη δεοξυριβόζη είτε με τις αζωτούχες βάσεις. Η αντίδραση με το σάκχαρο οδηγεί στον κατακερματισμό του, απώλεια της βάσης με την οποία συνδέεται και διάσπαση του κλώνου. Μελέτες έχουν δείξει ότι η βλάβη στο νουκλεϊκό οξύ ενός βακτηρίου εξαιτίας της φωτοκατάλυσης οφείλεται είτε στην δράση υπεροξειδίων είτε ριζών υδροξυλίου που δημιουργούνται μέσω της αντίδρασης Fenton [80].

Κεφάλαιο 6: Θεωρητικό υπόβαθρο

6.1. Μέθοδος λύματος-πηκτής

Η μέθοδος λύματος-πηκτής ή μέθοδος κολλοειδούς-γέλης ή μέθοδος sol-gel είναι μια μέθοδος σύνθεσης η οποία ξεκίνησε να χρησιμοποιείται για τη σύνθεση υδρύαλου, υάλων και λοιπών κεραμικών υλικών. Με τη πάροδο του χρόνου η απλότητα της και η δυνατότητα ελέγχου των συντιθέμενων προϊόντων διέδωσαν τη χρήση της και την αξιοποίηση της για τη σύνθεση ανόργανων υμενίων, νανοσωματιδίων, ινών, γαλακτωμάτων, αεροπηκτώματων, επιστρώσεων και καταλυτών.

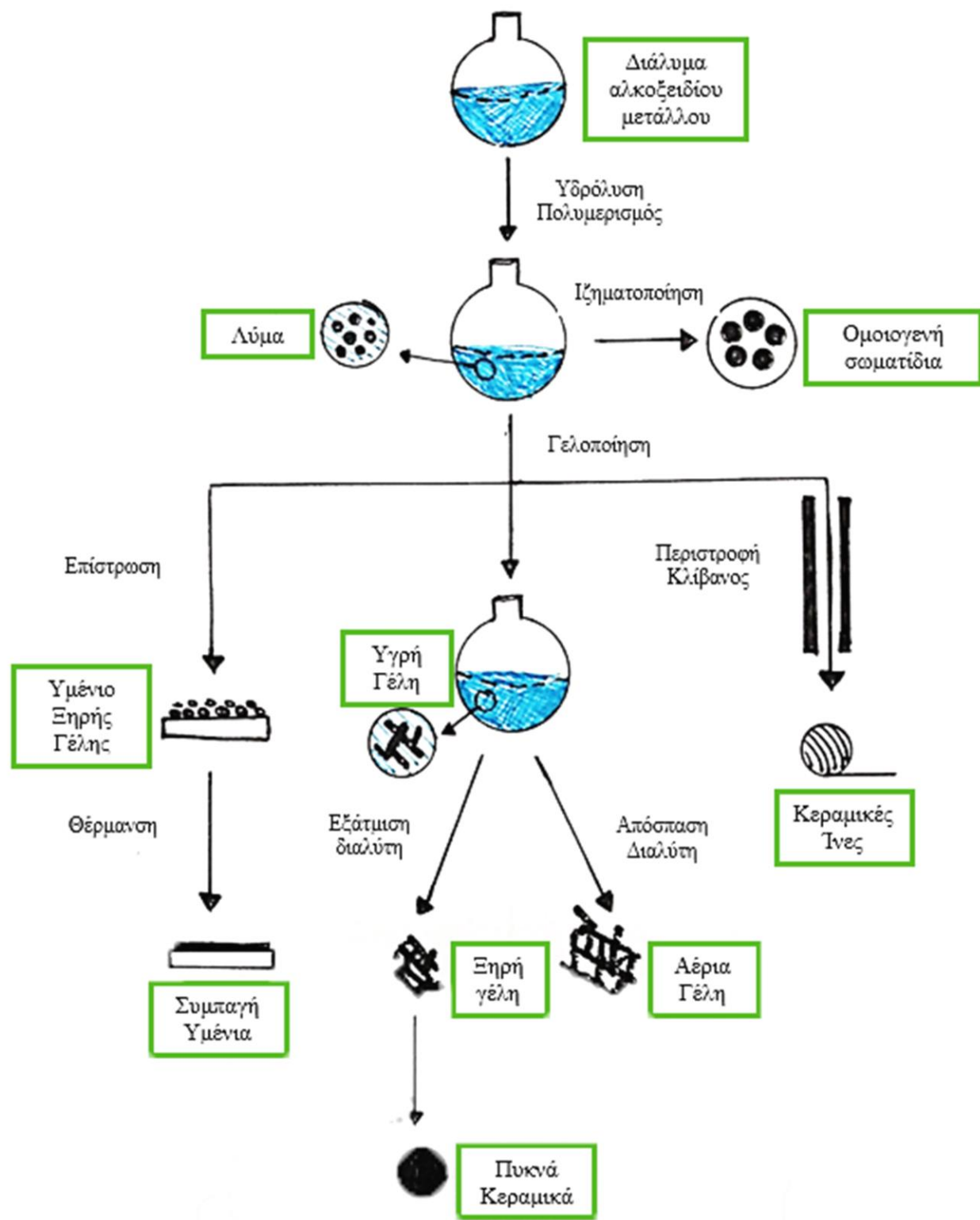
Η βασική αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μετατροπή ανόργανων ή οργανικών δικτύων ενός κολλοειδούς διαλύματος μέσω της γελοποίησης του σε ένα ολοκληρωμένο δίκτυο γέλης διακριτών σωματιδίων ή πολυμερών. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από ένα στοιχείο μετάλλου ή μεταλλοειδούς που περιβάλλεται από διάφορους αντιδραστικούς υποκαταστάτες.

Αποσαφήνιση των όρων:

- *Κολλοειδή*: ονομάζονται τα μικροσκοπικά ετερογενή συστήματα που αποτελούνται από μια διεσπαρμένη φάση μέσα σε ένα μέσο διασποράς. Πρόκειται για ένα θερμοδυναμικά ασταθές σύστημα στο οποίο τόσο η φάση διασποράς όσο και η διεσπαρμένη φάση δύναται να είναι σε στερεή, υγρή ή αέρια φάση. Κατά την διασπορά τους τα κολλοειδή σωματίδια υποβάλλονται σε κίνηση Brown.
- *Γέλη*: πρόκειται για ένα δίκτυο στερεής φάσης τριών διαστάσεων εντός της οποίας βρίσκεται εγκλωβισμένη μια ακίνητη υγρή φάση. Ο όρος περιλαμβάνει διάφορα υλικά τα οποία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε καλά οργανωμένα παχύρευστα υλικά, ομοιόμορφα δίκτυα πολυμερών σε πλήρη αταξία και συγκεκριμένες δομές σε αταξία.

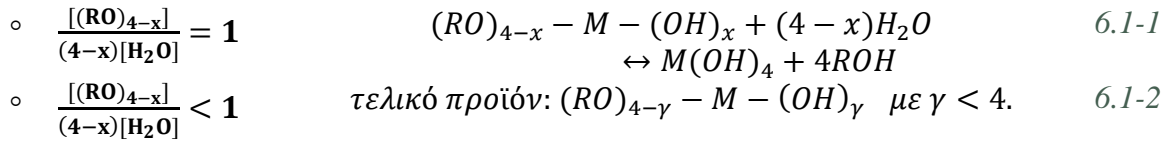
Οι πρόδρομες ενώσεις πολυμερίζονται προς σχηματισμό μιας στερεής φάσης που αποτελείται από διακριτά σωματίδια ή πολυμερικά δίκτυα (πήκτωμα δύο ή περισσότερων φάσεων). Συνοπτικά η μέθοδος λύματος-πηκτής περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Υδρόλυση και συμπύκνωση
2. Χύτευση
3. Γελοποίηση
4. Γήρανση
5. Ξήρανση
6. Χημική σταθεροποίηση- Θερμική επεξεργασία
7. Αύξηση πυκνότητας
8. Αύξηση πυκνότητας

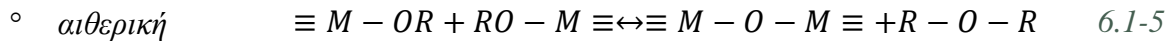
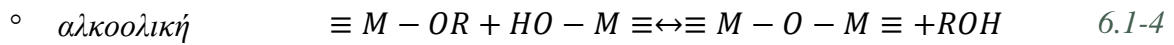
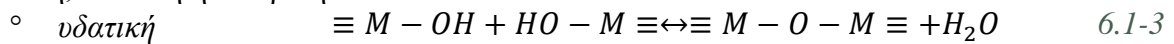


Εικόνα 24: Μέθοδος λύματος-πηκτής.

Κατά την αντίδραση της *υδρολύσης* οι αλκοξυομάδες που είναι συνδεδεμένες στο μέταλλο αντικαθίστανται από υδροξυλομάδες. Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι συνήθως μεγάλη και καθορίζεται από το μέγεθος της αλυσίδας και τη δομή του αλκυλίου. Η ποσότητα του νερού καθορίζει αν η υδρολύση θα είναι πλήρης ή μερική. Συγκεκριμένα, έστω ότι το αλκοξείδιο έχει τη γενική μορφή $(RO)_{4-x}M-(OH)_x$ με $0 \leq x \leq 4$, ανάλογα με τον λόγο των συγκεντρώσεων, αυτό θα υδρολυθεί πλήρως ή μερικώς.



Ανάλογα με την μορφή των αντιδρώντων, αντίδραση της *συμπύκνωσης* μπορεί να είναι αλκοολική, υδατική ή αιθερική.



Εν συνεχεία, κατά το στάδιο της *γελοποίησης* τα συσσωματώματα που έχουν προκύψει κατά τη συμπύκνωση, συγκρούονται και ενώνονται δημιουργώντας ένα στερεό τρισδιάστατο δίκτυο που περιβάλλει το διαλυτικό μέσο. Ουσιαστικά κατά το στάδιο αυτό αναπτύσσονται συμπλέγματα είτε μέσω της συμπύκνωσης πολυμερών είτε μέσω της συνάθροισης μορίων. Μεταξύ των συμπλεγμάτων δημιουργούνται δεσμοί με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός μεγαλύτερου ενιαίου συμπλέγματος. Δημιουργείται δηλαδή μια γέλη. Πολλά συμπλέγματα που δεν έχουν προσαρτιστεί στη γέλη εξακολουθούν να βρίσκονται σε υγρή φάση, με τη πάροδο του χρόνου, όμως, συνδέονται στο δίκτυο αυξάνοντας σταδιακά το ιξώδες της γέλης.

Ακολουθεί η *γήρανση* ή ωρίμαση. Πολύ σημαντικό ρόλο σε αυτό το στάδιο διαδραματίζουν τα μόρια του διαλύτη ή του νερού που έχουν παραμείνει στους πόρους του υλικού και δεν έχουν καταφέρει να διαφύγουν. Αυτά δύναται να ακολουθήσουν δύο οδούς: είτε να εξατμιστούν είτε να συμμετέχουν σε περαιτέρω αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης που οδηγούν στην δημιουργία σταυροδεσμών (cross-linking) και την συνεχή μεταβολή των ιδιοτήτων της γέλης.

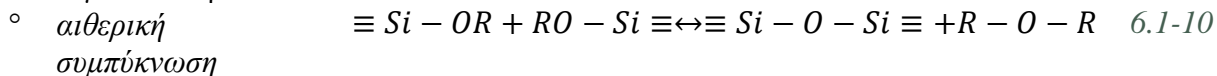
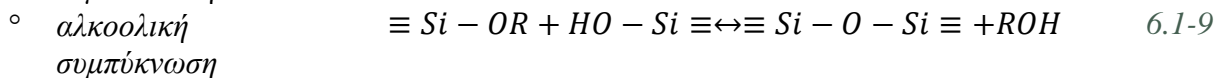
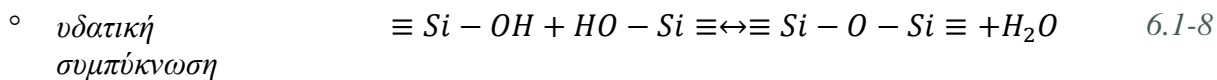
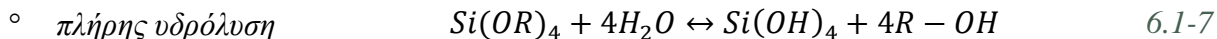
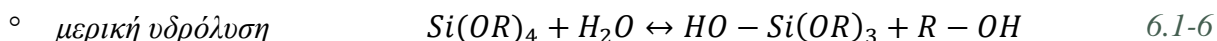
Κατά την *ξήρανση*, τα πτητικά συστατικά που έχουν απομείνει στο εσωτερικό των πόρων του πηκτώματος απομακρύνονται εξαιτίας της συρρίκνωσης της γέλης αλλά και μέσω της εξάτμισής τους. Στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα σημαντική συστολή της μάζας της γέλης και το υλικό μετατρέπεται σταδιακά από μαλακό σε σκληρότερο πορώδες στερεό που ονομάζεται ξηροπηκτική (ή ξηρή γέλη, xerogel). Οι τριχοειδείς πιέσεις που αναπτύσσονται κατά την συρρίκνωση του πηκτώματος σε αυτό το στάδιο μπορεί να οδηγήσουν στην δημιουργία ρωγμών.

Η *θερμική επεξεργασία* και η αύξηση της πυκνότητας είναι ένα προαιρετικά στάδια και πραγματοποιούνται προκειμένου να σχηματισθούν xerogels ή πυκνά κεραμικά υλικά. Το προσροφημένο νερό στη γέλη αφαιρείται ενώ οι υδροξυλομάδες της επιφάνειας συμπυκνώνονται. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία η γέλη συρρικνώνεται έως ότου τα υδροξύλια να αποκοπούν από την επιφάνεια και να ξεκινήσει η πυκνοποίηση του υλικού (θερμοκρασίες ≥ 850 °C). Σε αυτό το στάδιο μπορεί να ελεγχθεί το μέγεθος των πόρων και η ειδική επιφάνεια του υλικού [81] [82] [83].

6.1.1. Σύνθεση στερεωτικού

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση δύο στερεωτικών με βάση το αλκοξυσιλάνιο TEOS, σύμφωνα με συνθέσεις υλικών που έχουν ήδη πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης του Πολυτεχνείου Κρήτης. Συνοπτικά παρατίθενται τα παρακάτω οι βασικές αντιδράσεις για το σχηματισμό του πυριτικού δικτύου μέσω της μεθόδου λύματος-πηκτής.

Όσον αφορά τα αλκοξυσιλάνια κατά την υδρόλυσή τους μια αλκοξυομάδα αντικαθίσταται από μια υδροξυλομάδα σχηματίζοντας σιλανόλες, με ταυτόχρονη παραγωγή αλκοολών. Προκειμένου να ξεκινήσει η υδρόλυση απαιτείται η ύπαρξη νερού και ενός οργανικού διαλύτη προκειμένου τα αλκοξυσιλάνια να βρίσκονται διαλυτά. Η ποσότητα του νερού και του διαλύτη καθορίζουν και το αν η υδρόλυση θα είναι πλήρης ή μερική. Έπειτα ή παράλληλα με την αντίδραση της υδρόλυσης οι σιλανόλες συμπυκνώνονται προς σιλοξάνες. Η συμπύκνωση μπορεί να είναι υδατική ή αλκοολική.



Στη συνέχεια τα συσσωματώματα των σιλοξανών συγκρούονται μεταξύ τους και συνενώνονται δημιουργώντας μια γέλη. Από την γέλη κατά τη γήρανση και τη ξήρανση απομακρύνονται τα μόρια του διαλύτη και του νερού που έχουν παραμείνει εγκλωβισμένα στο εσωτερικό του δικτύου, οδηγώντας στη τελική μορφή του υμενίου που έχει τη μορφή ξηροπηκτής.

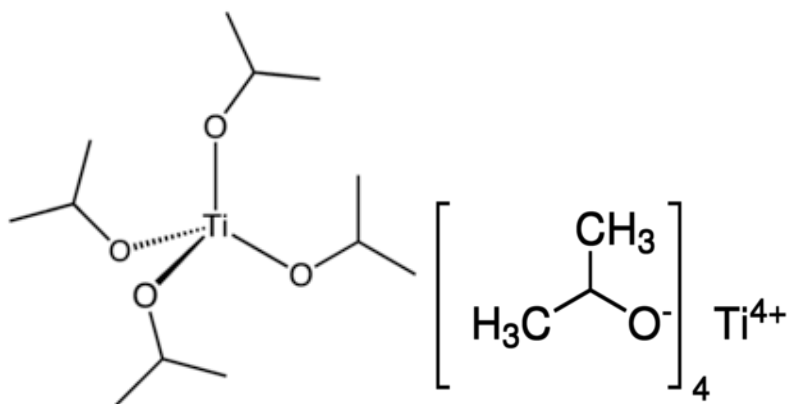
6.1.2. Σύνθεση καταλύτη

Ο φωτοκαταλύτης που επιλέγεται για την ενίσχυση του προστατευτικού υμενίου είναι το διοξείδιο του τιτανίου ενισχυμένο με τελείες άνθρακα. Οι τελείες άνθρακα ενσωματώνονται στο διοξείδιο του τιτανίου κατά την σύνθεση του φωτοκαταλύτη με τη μέθοδο λύματος-πηκτής σε διάφορες συγκεντρώσεις.

6.1.2.1. Σύνθεση τιτανίας

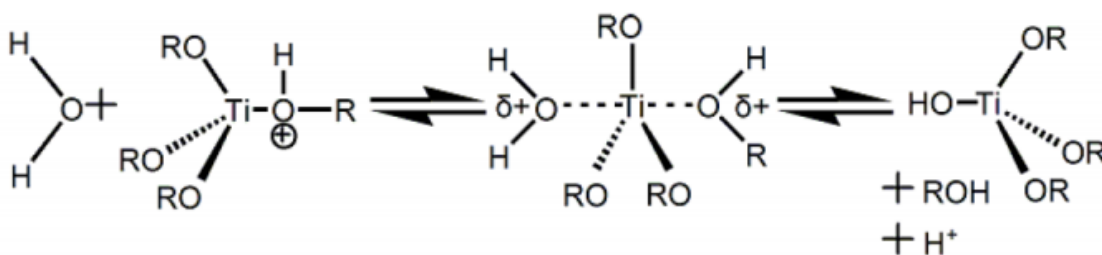
Έχουν προταθεί κατά καιρούς διάφορες μέθοδοι σύνθεσης τιτανίας, προκειμένου να επιτευχθεί η απόκτηση του καταλύτη με τον πιο οικονομικό, οικολογικό και αποτελεσματικό τρόπο. Στις επικρατέστερες μεθόδους ανήκουν η μέθοδος λύματος-πηκτής και η υδροθερμική μέθοδος. Η μέθοδος λύματος-πηκτής στη παρούσα εργασία χρησιμοποιεί ως πρόδρομη ένωση το ισοπροποξείδιο του τιτανίου (Titanium isopropoxide- TTIP). Το αλκοξείδιο αυτό του τιτανίου είναι ένα διαμαγνητικό τετράεδρο μόριο που σε συνθήκες συνθήκες είναι σε μορφή άχρωμου προς

υποκίτρινου υγρού. Η διαλυτοποίησή του στο νερό είναι από τις σημαντικότερες ιδιότητες του που το καθιστούν σημαντική πρόδρομη ένωση για την παραγωγή διοξειδίου του τιτανίου.



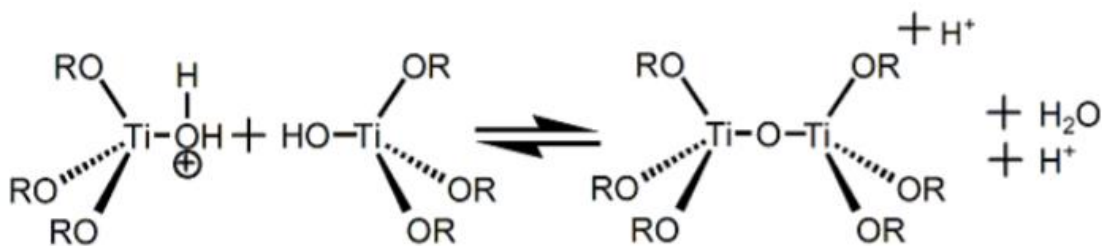
Εικόνα 25: Ισοπροποξειδίο του τιτανίου.

Η πρόδρομη ένωση μπορεί να βρίσκεται είτε σε υδατικό είτε σε αλκοολικό διάλυμα, κι ο σχηματισμός του κolloειδούς διαλύματος επιτυγχάνεται με την χρήση κάποιου ισχυρού οξέος. Η όξινα καταλυόμενη υδρόλυση λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τον μηχανισμό της πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Ο όξινος καταλύτης επιλέγεται έτσι ώστε να είναι συμβατός με τον διαλύτη του συστήματος και να οξειδώνεται εύκολα κατά την θερμική επεξεργασία. Συνήθεις καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην όξινη υδρόλυση αλκοξειδίων του τιτανίου είναι το υδροχλωρικό και το νιτρικό οξύ.



Εικόνα 26: Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης.

Η αντίδραση της συμπύκνωσης δεν είναι απαραίτητο να ακολουθεί την αντίδραση της υδρόλυσης, αφού τα δύο στάδια μπορεί να πραγματοποιούνται ταυτοχρόνως. Κατά την συμπύκνωση δημιουργείται μια ανόργανη αλυσίδα επαναλαμβανόμενων δομικών ομάδων τιτανίου- οξυγόνου [84].



Εικόνα 27: Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης συμπύκνωσης.

Γενικότερα, η συνολική αντίδραση που οδηγεί στον σχηματισμό της τιτανίας είναι η εξής:



Μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες του διαλύματος διοξειδίου της τιτανίας είναι ο λόγος νερού- αλκοξειδίου, η θερμοκρασία της υδρόλυσης, η παρουσία οξέος κατά την υδρόλυση και η προσθήκη αλκοόλης στο κολλοειδές διάλυμα.

Η αναλογία νερού/αλκοξειδίου όπως έχει ήδη σχολιασθεί καθορίζει την πορεία της υδρόλυσης. Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει επίσης το μέγεθος, τη σταθερότητα και την μορφολογία των κολλοειδών σωματιδίων τιτανίας του διαλύματος. Για μικρές τιμές του λόγου τα σωματίδια έχουν κυρίως σφαιρικό σχήμα (0,5-1 μm) και σχετικά μικρή διασπορά ενώ για μεγαλύτερες τιμές εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση συσσωμάτωσης.

Η θερμοκρασία κατά το στάδιο της υδρόλυσης, επηρεάζει και αυτή το μέγεθος των σωματιδίων καθώς και τη κρυσταλλικότητα.

Το όξινο περιβάλλον της υδρόλυσης συνεισφέρει, επίσης, στη δημιουργία σωματιδίων μικρότερου μεγέθους ενώ καθορίζει και την κρυσταλλική τους μορφή. Σε χαμηλότερα pH, ευνοείται η φάση του ανατάση έναντι του ρουτυλίου ενώ σε χαμηλότερες τιμές συμβαίνει το αντίστροφο.

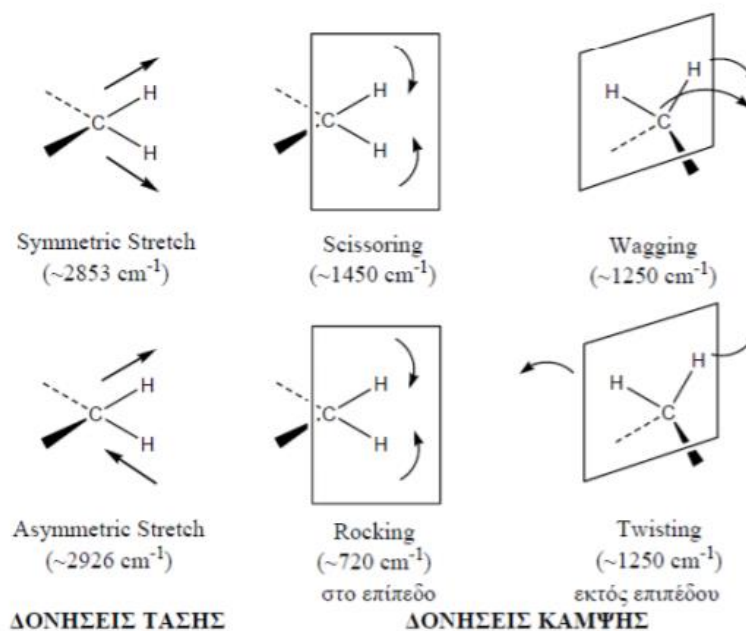
Η προσθήκη αλκοόλης κατά τη διαδικασία σύνθεσης συνεισφέρει στην επιβράδυνση της αντίδρασης, παρέχοντας ομοιογενές περιβάλλον για την ανάπτυξη κρυστάλλων. Παράλληλα, όμως, ευνοεί τον σχηματισμό μεγαλύτερων κρυστάλλων [62].

6.2. Τεχνικές Χαρακτηρισμού- Οργανολογία

6.2.1. Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier-FTIR

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια μέθοδος διερεύνησης της μοριακής δομής οργανικών και ανόργανων ουσιών. Η υπέρυθρη ακτινοβολία, λόγω της μικρής της ενέργειας δεν προκαλεί ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις αλλά διεγέρσεις μεταξύ διάφορων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής μορίων, ενώ το μόριο παραμένει στην θεμελιώδη ενεργειακή του κατάσταση. Ένα μόριο είναι ικανό να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο στη περίπτωση που μπορεί να μεταβληθεί η διπολική του ροπή κατά τη διάρκεια της δόνησης και η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη δονητική ή την περιστροφική κίνησή του. Η διπολική ροπή καθορίζεται από την τιμή διαφοράς φορτίου και την απόσταση μεταξύ δύο φορτισμένων κέντρων. Για παράδειγμα, ένα μόριο υδροχλωρίου παρουσιάζει μεγάλη διπολική ροπή, εξαιτίας της διαφοράς πυκνότητας φορτίου του χλωρίου και του υδρογόνου.

Οι δονήσεις που μπορεί να αναφέρονται είτε σε δονήσεις δεσμών μεταξύ ατόμων είτε δονήσεων ολόκληρων μορίων, διαχωρίζονται σε δονήσεις έκτασης και δονήσεις κάμψης. Ανάλογα με την αλλαγή στη γωνία μεταξύ δύο δεσμών η δόνηση κάμψης διαχωρίζεται περαιτέρω σε ψαλιδοειδείς, λικνιζόμενες, παλλόμενες και συστρεφόμενες δονήσεις.



Εικόνα 28: Βασικές δονήσεις τάσης και κάμψης.

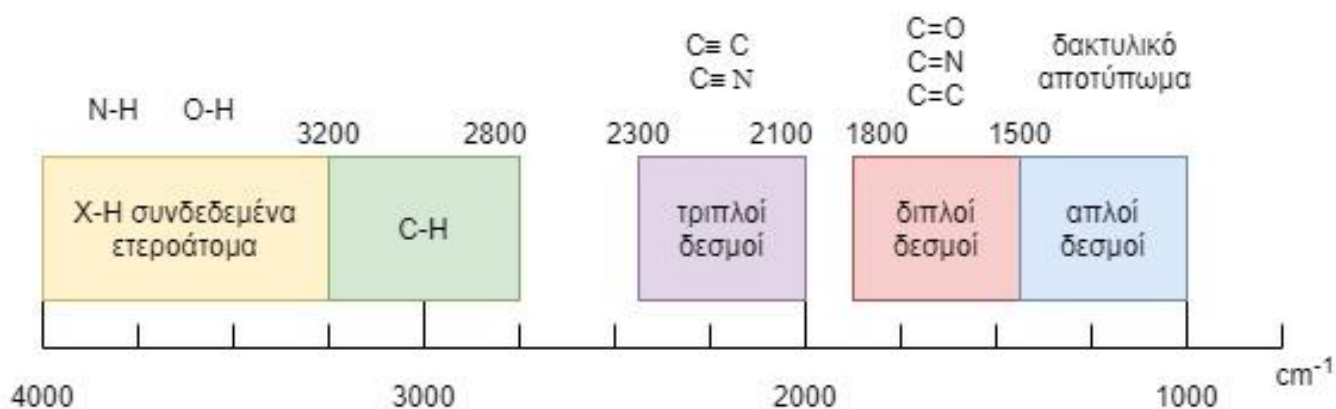
Ένα πολυατομικό μόριο μπορεί να εμφανίσει όλα τα είδη δονήσεων, ενώ ακόμη μπορεί να υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των δονητικών κέντρων. Ως εκ τούτου, η ανάλυση χημικών ειδών με περισσότερα από δύο άτομα είναι αρκετά δύσκολη.

Η υπέρυθρη ακτινοβολία περιλαμβάνει ακτινοβολίες από την περιοχή του ορατού έως την περιοχή των μικροκυμάτων με κυματάρηθμους που κυμαίνονται από 12800-10 cm⁻¹. Συνήθως, στις φασματοσκοπικές αναλύσεις χρησιμοποιείται η περιοχή του υπέρυθρου φάσματος από 4000-670 cm⁻¹.

Στους χαμηλότερους κυματάρηθμους της παραπάνω περιοχής -1500 έως 670 cm⁻¹- αντιστοιχούν απορροφήσεις δονήσεων σκελετού, οι οποίες επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από την όλη

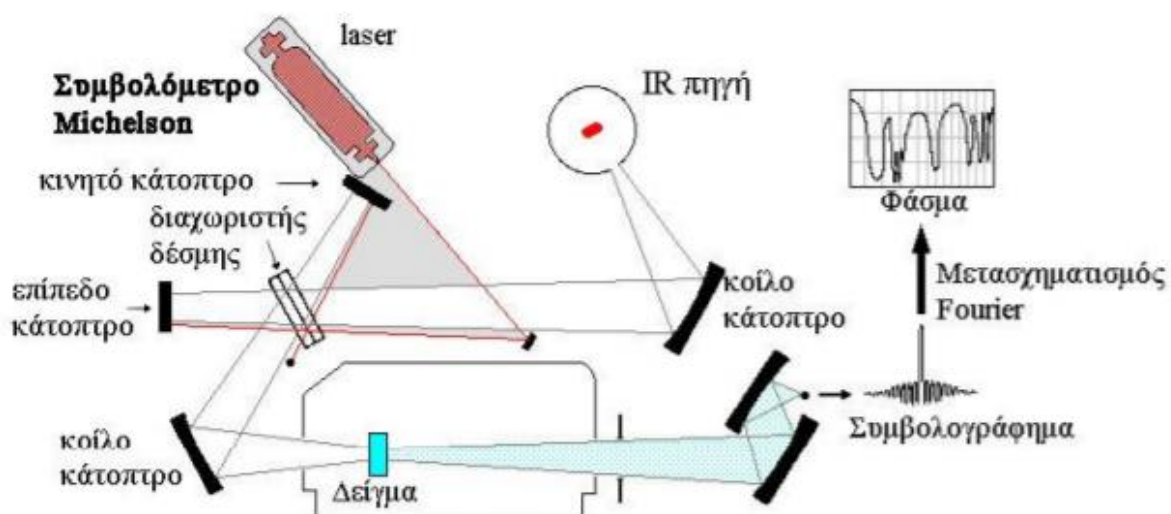
δομή του μορίου . Οι ταινίες απορρόφησης σε αυτή την υποπεριοχή είναι αποτέλεσμα δονήσεων τάσης των ομάδων C-C ,C-O, C-N, καθώς και μιας μεγάλης ποικιλίας δονήσεων κάμψης. Η περιοχή αυτή θεωρείται μοναδική για κάθε ένωση και δύναται να χαρακτηρίσει ολόκληρό το μόριο ως σύνολο, για αυτό και ονομάζεται περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος.

Στην περιοχή μεταξύ των $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων ενός μορίου οι οποίες σχετίζονται με την μάζα των ατόμων που τις απαρτίζουν και της σταθερά δύναμης που τα συνδέει. Στην παρακάτω εικόνα αποτυπώνονται οι χαρακτηριστικές ομάδες που αντιστοιχούν σε διάφορες τιμές κυματαριθμών στην υποπεριοχή αυτή του υπέρυθρου φάσματος.



Εικόνα 29: Διαχωρισμός περιοχής υπέρυθρου του φάσματος ακτινοβολίας και αντιστοίχιση με απορροφήσεις χαρακτηριστικών ομάδων.

Τα βασικά μέρη του φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier αποτελούν μια πηγή ακτινοβολίας, η κυψελίδα του δείγματος, το συμβολόμετρο (αντί του μονοχρωμάτορα της κλασσικής υπέρυθρης φασματοσκοπίας) και ο ανιχνευτής σήματος.



Εικόνα 30: Σχηματική αναπαράσταση βασικών μονάδων φασματομέτρου υπέρυθρου.

6.2.1.1. Φασματομετρία υπέρυθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR)

Η μέθοδος αυτή της υπέρυθρης φασματοσκοπικής ανάλυσης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην ανάλυση δειγμάτων αδιάφανων στερεών ή υγρών υλικών που περιλαμβάνουν λεπτά φιλμ και επικαλύψεις, σκόνες, νήματα, πάστες, λεπτά πολυμερικά υμένα και υδατικά διαλύματα. Η βασική αρχή της μεθόδου έγκειται στη χρήση ενός διαφανή κρυστάλλου στην υπέρυθρη ακτινοβολία, προκειμένου η δέσμη της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε αυτόν να υφίσταται πολλαπλές ολικές ανακλάσεις και έτσι να διέρχεται πολλές φορές από το δείγμα από το οποίο και απορροφάται. Η εσωτερική ολική ανάκλαση της ακτινοβολίας μεταξύ του δείγματος και του κρυστάλλου οδηγεί στη δημιουργία ενός φθίνοντος κύματος. Όταν ένα δείγμα τοποθετηθεί σε επαφή με τον κρύσταλλο του ATR το φθίνον κύμα απορροφάται από το δείγμα και η ένταση του θα εξασθενήσει. Συνεπώς, στις περιοχές όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια η ανάκλαση είναι χαμηλότερης έντασης. Η μέτρηση και καταγραφή της αποσβένουσας ακτινοβολίας παρουσιάζει ομοιότητα με ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

Το βασικότερο πλεονέκτημα της ATR-FTIR φασματοσκοπίας είναι η δυνατότητα μελέτης μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων χωρίς την απαίτηση επεξεργασίας και μεγάλης ποσότητας [85].

Οι αναλύσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης, της σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών με τη συσκευή iS50 FT-IR του οργάνου Thermo Scientific™ Nicolet™ is50 FT-IR/ATR, με ανιχνευτή DLaTGS-KBr.



Εικόνα 31: Thermo Scientific™ Nicolet™ is50 FT-IR/ATR.

6.2.2. Περίθλαση ακτίνων X-XRD

Η ανάλυση κρυσταλλικών δομών με περίθλαση ακτίνων X είναι μια τεχνική που αναπτύχθηκε από τους P. Debye και P. Scherrer. Μέσω των χαρακτηριστικών διαγραμμάτων περίθλασης, είναι δυνατή η εύρεση του βαθμού κρυσταλλικότητας και ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής και του μεγέθους των κρυστάλλων υλικών που βρίσκονται σε μορφή σκόνης. Η απαίτηση της κρυσταλλικότητας του δείγματος έγκειται στην εξασφάλιση του τυχαίου προσανατολισμού

των κόκκων του υλικού προκειμένου να ικανοποιείται η σχέση Bragg της περίθλασης σε διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα [86].

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία ακτινών Roentgen συναντά ένα κρυσταλλικό υλικό, περιθλάται πάνω στα επίπεδα (hkl) του κρυσταλλικού πλέγματος του. Μέσω του προσδιορισμού της απόστασης μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων μπορεί να πραγματοποιηθεί η ταυτοποίηση της υπό εξέταση ένωσης. Ο προσδιορισμός της απόστασης μέσω της περιθλασιμετρίας βασίζεται στη σχέση Bragg η οποία εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$n\lambda = 2d\sin\theta_d \quad 6.2-1$$

όπου:

λ : μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας,

d : απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων σε συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική διεύθυνση,

θ_d : γωνία περίθλασης,

n : φυσικός ακέραιος αριθμός που εκφράζει την τάξη ανάκλασης για ένα συγκεκριμένο επίπεδο.

Τα βασικά μέρη ενός οργάνου XRD είναι η λυχνία ακτινών X, η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως, το γωνιόμετρο και τον απαριθμητή ή ανιχνευτή ακτίνων X.

Κατά την περιθλασιμετρία ακτίνες X κατευθύνονται προς το δείγμα. Συνήθως, η πηγή των ακτινών X σε ένα περιθλασίμετρο είναι σταθερή ενώ το δείγμα και ο ανιχνευτής περιστρέφονται στην τροχιά της ακτινικής δέσμης των ακτινών. Το γωνιόμετρο διατηρεί την γωνία περίθλασης στην τιμή 2θ κατά την περιστροφή του δείγματος. Οι ακτίνες X που διαθλώνται από το δείγμα καταγράφονται συνεχώς και όταν το δείγμα περιλαμβάνει κρυσταλλικά επίπεδα με χαρακτηριστικές αποστάσεις που επιτρέπουν την περίθλαση των ακτινών X για κάθε γωνία θ , καταγράφεται μια κορυφή έντασης. Γνωρίζοντας το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που ικανοποιεί το παραπάνω προσδιορίζεται μέσω της σχέσης Bragg η πλεγματική απόσταση που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη κορυφή. Έπειτα, χρησιμοποιώντας βιβλιοθήκες πλεγματικών αποστάσεων γνωστών υλικών μπορεί να γίνει η ταυτοποίηση του δείγματος [87].

Για τον χαρακτηρισμό των φωτοκαταλυτών διοξειδίου του τιτανίου θα χρησιμοποιηθεί ο παρακάτω πίνακας με τις πρότυπες γωνίες και εντάσεις για τον ανατάση και το ρουτύλιο.

Πίνακας 3: Ένταση και γωνίες περίθλασης ακτίνων X για τα κρυσταλλικά πλέγματα του ανατάση.

Ανατάσης		
2θ (°)	Σχετική ένταση (%)	Κρυσταλλικό Επίπεδο
25,30	100	101
36,95	6,0	213
37,79	19,8	004
48,04	29,3	200
53,88	19,2	105
55,06	18,8	211
62,11	3,0	213
62,68	14,5	204
68,75	7,1	116
70,28	7,5	220
75,04	11,8	215
76,03	3,1	301
82,67	5,9	224
83,16	2,2	312

Ακόμη για τον πληρέστερο χαρακτηρισμό της τιτανίας μέσω της τεχνικής XRD, είναι δυνατός ο προσδιορισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών καθώς και η σύσταση του σε ανατάση, ρουτύλιο και μπρουκίτη.

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών (D) χρησιμοποιείται η τροποποιημένη εξίσωση του Scherrer η οποία έχει τη μορφή:

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta_o \cos\theta} \quad 6.2-2$$

όπου το κ γεωμετρικός παράγοντας που εξαρτάται από την φαινόμενη ακτίνα περιστροφής από την σκοπιά των ανακλάσεων με γωνία Bragg θ για ακτίνες X μήκους κύματος λ . Οι κρυσταλλίτες κυβικού σχήματος έχουν $\kappa \approx 0,92$ ενώ οι σφαιρικοί κρυσταλλίτες έχουν $\kappa \approx 1,18$. Το β_o είναι το πλάτος της κορυφής στο ήμισυ του πλάτους αυτής [88] [89] [90].

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των συντιθέμενων φωτοκαταλυτών σε ανατάση, ρουτύλιο και μπρουκίτη σχετίζεται με τις εντάσεις των κορυφών που αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικούς δείκτες miller για κάθε κρυσταλλική μορφή. Σύμφωνα με την εξίσωση των Spurr & Myers:

$$x_A = \frac{100}{1 + \frac{I_R}{0.8I_A}} \quad 6.2-3$$

όπου το x_A είναι το ποσοστό κατά μάζα του ανατάση στο δείγμα, και I_R και I_A οι εντάσεις των χαρακτηριστικότερων κορυφών του ρουτυλίου (110) και του ανατάση (101) αντίστοιχα [91]. Η εξίσωση μπορεί να τροποποιηθεί προκειμένου να περιλαμβάνει και το ποσοστό σε μπρουκίτη του δείγματος, παίρνοντας την μορφή :

$$X_{A+B} = 1 - X_R = \left(1 + 1.26 \frac{I_{B,A}}{I_R}\right)^{-1} \quad 6.2-4$$

όπου η κορυφή του μπρουκίτη (111) και του ανατάση (101) αντιστοιχούν σε ίδια γωνία θ . [92]

Οι μετρήσεις έγιναν με το περιθλασίμετρο X - Siemens D 500 diffractometer (Cu-K α), που διαθέτει το Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

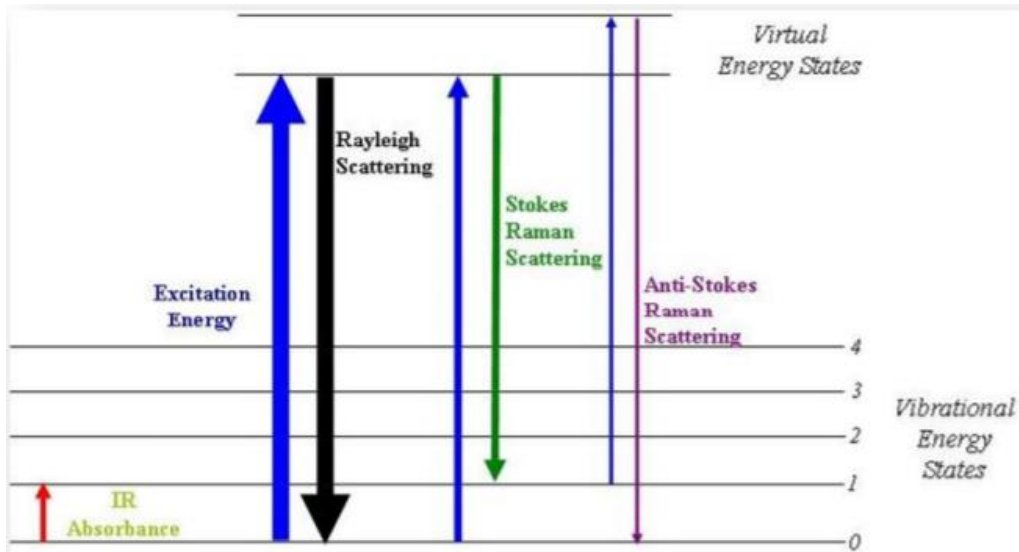


Εικόνα 32: Περιθλασίμετρο X - Siemens D 500 diffractometer (Cu-K α).

6.2.3. Φασματοσκοπία RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μέθοδος μη-ελαστικής σκέδασης του φωτός, η οποία παίρνει το όνομα της από το αντίστοιχο φαινόμενο. Κατά το φαινόμενο Raman όταν ένα υλικό ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία, κυρίως με μήκος κύματος που αντιστοιχεί στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου ή ορατού φάσματος, τότε η διάχυτη ακτινοβολία περιέχει νέες φασματικές περιοχές, με συχνότητες διαφορετικές από εκείνες της προσπίπτουσας ακτινοβολίας [93].

Αναλυτικότερα, όταν η δέσμη της μονοχρωματικής ακτινοβολίας προσπίπτει στο δείγμα, ορισμένα φωτόνια αυτής απορροφούνται από τα μόρια του δείγματος διεγείροντας τα σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Κατά την αποδιέγερση τους, είναι πιθανό είτε να επανέλθουν στην αρχική τους στάθμη σκεδάζοντας φωτόνια ίσης ενέργειας με εκείνη των προσπίπτοντων – ελαστική σκέδαση Rayleigh, είτε να βρεθούν στη πρώτη διεγερμένη στάθμη σκεδάζοντας φωτόνια μικρότερης ενέργειας από εκείνη των προσπίπτοντων- σκέδαση Stokes- Raman. Μια ακόμη περίπτωση είναι το προσπίπτον φωτόνιο να αλληλεπιδράσει με ένα διεγερμένο μόριο και κατά την αποδιέγερση του συστήματος να προκληθεί σκέδαση ενός φωτονίου με περίσσεια ενέργειας- σκέδαση Anti- Stokes Raman.



Εικόνα 33: Τρόποι απορρόφησης και εκπομπής φωτονίων κατά τη σκέδαση RAMAN.

Στο φάσμα Raman, αποτυπώνονται οι δονητικές ενεργειακές καταστάσεις που αντιπροσωπεύουν της μετατοπίσεις ενέργειας μεταξύ των προσπιπτόντων και σκεδαζόμενων φωτονίων [94].

Τα βασικά μέρη μια διάταξης φασματοσκοπίας Raman είναι η πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας, ο μονοχρωμάτορας, ο πολωτής, το κάτοπτρο, ο φακός συλλογής και το φασματόμετρο. Η δέσμη laser περνά από το μονοχρώματορα, τον πολωτή και το κάτοπτρο προκειμένου να εξασφαλιστεί η μονοχρωμικότητα, η πόλωση και η κατεύθυνση της. Έπειτα κατευθύνεται προς το δείγμα με τη βοήθεια κατόπτρων τα οποία καθορίζουν την γεωμετρία της σκέδασης. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται με ένα φακό συλλογής και οδηγείται στο φασματόμετρο και τον ηλεκτρονικό υπολογιστή για να επεξεργαστεί [95].

Η φασματοσκοπία Raman πραγματοποιήθηκε με το όργανο Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™50 modules, που λειτουργεί με ανιχνευτή InGaAs και laser 1064 nm, στο εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης της σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 34: Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™50 modules

6.2.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας UV-Vis

Η φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού είναι μια τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιείται ευρέως για πλήθος ποιοτικών και ποσοτικών αναλύσεων για μια μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, με ενέργεια που αντιστοιχεί στην υπεριώδη και ορατή περιοχή του φάσματος, με την ύλη.

Τα βασικά μέρη ενός φασματοφωτομέτρου UV-Vis είναι η πηγή ακτινοβολίας, ο μονοχρωμάτορας και ο ανιχνευτής. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο λυχνίες, μια για την παραγωγή ακτινοβολίας υπεριώδους και μία για ορατού. Ο μονοχρωμάτορας επιλέγει από την παραγόμενη δέσμη ακτινοβολιών μια μόνο με συγκεκριμένο μήκος κύματος και την κατευθύνει προς το δείγμα. Η ακτινοβολία απορροφάται μερικώς από το δείγμα και εξέρχεται από αυτό. Ο ανιχνευτής δέχεται την εξερχόμενη ακτινοβολία την ενισχύει και την μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα.

Η απορρόφηση φωτονίων από ένα υλικό σχετίζεται με μεταβάσεις των ηλεκτρονίων του από τη θεμελιώδη κατάσταση σε ανώτερες ενεργειακές καταστάσεις. Κατά την φασματοσκοπία UV-Vis το δείγμα ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία εντός της περιοχής ορατού-υπεριώδους. Στη περίπτωση που η ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας είναι τέτοια ώστε να μπορεί να προκαλέσει μια κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή στα ηλεκτρόνια των μορίων του δείγματος. Η απορρόφηση ακτινοβολίας αποδίδεται ως ελάττωση της έντασης της ακτινοβολίας. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας συνδέεται με τη συγκέντρωση του δείγματος στην ουσία που απορροφά την ακτινοβολία σύμφωνα με το νόμο Lambert-Beer που εκφράζεται με τη σχέση:

$$A = -\log T = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon d C \quad 6.2-5$$

όπου:

A: απορρόφηση

T: διαπερατότητα (%)

I: ένταση ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα

I₀: ένταση ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα

ε: συντελεστής απόσβεσης ή απορροφητικότητα

d: μήκος διαδρομής ακτινοβολίας μέσω του δείγματος

C: συγκέντρωση ουσίας που απορροφά

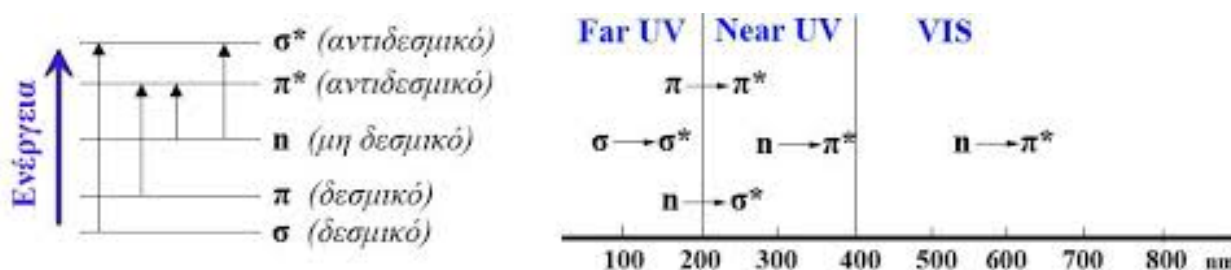
Το φάσμα απορρόφησης προκύπτει από την απεικόνιση της απορρόφησης (A) σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Συνήθως πραγματοποιείται σάρωση του φάσματος για ακτινοβολίες που κυμαίνονται από 800 έως 100 nm.

Τα ηλεκτρόνια των μορίων κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: τα σ-ηλεκτρόνια, τα π-ηλεκτρόνια και τα n-ηλεκτρόνια. Τα n-ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν σε δεσμούς ενώ τα σ-ηλεκτρόνια αντίθετα είναι ισχυρά προσκολλημένα στους πυρήνες. Οι βασικότερες μεταβάσεις των ηλεκτρονίων αυτών ονομάζονται μεταπτώσεις και είναι οι εξής:

→ μεταπτώσεις $\sigma \rightarrow \sigma^*$: ένα ηλεκτρόνιο από ένα δεσμικό τροχιακό διεγείρεται προς το αντίστοιχο αντιδεσμικό. Η ενεργειακή μεταβολή είναι μεγάλη συνεπώς απαιτείται ακτινοβολία μεγαλύτερης ενέργειας και μικρότερου μήκους κύματος.

→ μεταπτώσεις $n \rightarrow \sigma^*$: Η ενέργεια που απαιτείται είναι μικρότερη και αντιστοιχεί σε ακτινοβολίες με μήκη κύματος 150-250 nm.

→ μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$: Οι μεταπτώσεις αυτές απαιτούν ενέργεια ακτινοβολιών της περιοχής των 200 έως 700 nm και προϋποθέτουν την ύπαρξη μιας ακόρεστης χαρακτηριστικής ομάδας στο μόριο του δείγματος [96] [97].



Εικόνα 35: Οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων σε σχέση με την απορρόφηση ακτινοβολίας στο ορατό και υπεριώδες φάσμα.

Η φασματοσκοπία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας αξιοποιήθηκε για την μελέτη αποχρωματισμού διαλύματος χρωστικής και τον προσδιορισμό της κινητικής της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης καθώς και για τον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος των φωτοκαταλυτών.

6.3. Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δράσης

Η μελέτη φωτοκαταλυτικής ικανότητας των συντιθέμενων υλικών πραγματοποιήθηκε με τρεις βασικούς τρόπους:

- προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος,
- αποχρωματισμός πορτοκαλί του μεθυλίου σε διάλυμα,
- αποχρωματισμός σταγόνας πορτοκαλί του μεθυλίου σε δοκίμια.

6.3.1. Προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος

Η φασματομετρία υπεριώδους- ορατού αξιοποιήθηκε και σε στερεά δείγματα φωτοκαταλυτών προκειμένου να προσδιοριστεί το ενεργειακό χάσμα αυτών. Το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση Kubelka-Munk.

Όταν η ακτινοβολία προσπίπτει πάνω σε ένα υλικό μπορεί να απορροφηθεί, να ανακλαστεί ή να διαθλαστεί. Σε ένα σύστημα Lambert-Beer, το δείγμα που δέχεται την ακτινοβολία την απορροφά χωρίς να τη σκεδάζει. Η ακτινοβολία, δηλαδή, διέρχεται από το εσωτερικό του δείγματος και η ένταση της μειώνεται όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο.

Σε ένα σύστημα Kubelka-Munk, η ακτινοβολία όχι μόνο απορροφάται, αλλά ταυτόχρονα σκεδάζεται από το δείγμα. Σε αυτή τη περίπτωση ισχύει η εξίσωση Kubelka-Munk:

$$\frac{\varepsilon}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} = F(R) \quad 6.3-1$$

όπου:

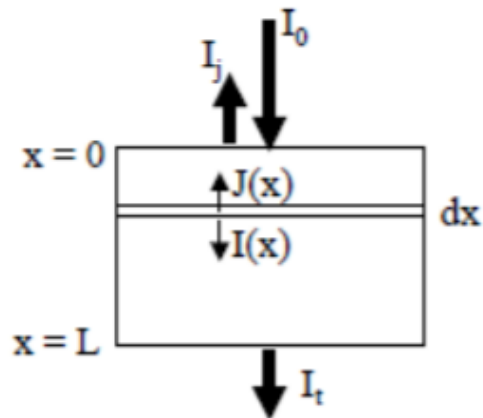
R: ανακλαστικότητα, λόγος ανακλώμενης ακτινοβολίας προς προσπίπτουσα

$$R = \frac{I_R}{I_o} \quad 6.3-2$$

ε: συντελεστής απορρόφησης (cm^{-1})

S: συντελεστής σκέδασης (cm^{-1})

R: ανακλαστικότητα για άπειρο πάχος



Εικόνα 36: Σύστημα Kubelka-Munk. Το $J(x)$ είναι η ένταση της ακτινοβολίας που κατευθύνεται αντίθετα από την εισερχόμενη λόγω εσωτερικής σκέδασης. I_j είναι η συνολική εξερχόμενη ακτινοβολία από την επιφάνεια εισόδου και I_t από την επιφάνεια εξόδου.

Η παραπάνω συνάρτηση μπορεί να αξιοποιηθεί για την μελέτη του ενεργειακού χάσματος ενός δείγματος μέσα από την φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους ορατού, μέσα από την γραφική παράσταση του μεγέθους: $[F(R) * \frac{hc}{\lambda}]^n$ ως προς την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

όπου:

h: σταθερά Plank ($h=4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$)

c: ταχύτητα του φωτός ($c=2.998 \cdot 10^{17} \text{ nm/s}$)

n: παράγοντας που σχετίζεται με το είδος των μεταβάσεων από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας

→ $n=2$ για άμεση μετάβαση - άμεσο ενεργειακό χάσμα

→ $n=1/2$ για έμμεση μετάβαση- έμμεσο ενεργειακό χάσμα

Προκειμένου να προσδιοριστεί εάν το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού είναι άμεσο ή έμμεσο, πειραματικά χρησιμοποιείται η γραφική παράσταση T_{auc} . Σε αυτήν απεικονίζεται η τιμή $(ah\nu)^n$ † ως προς $h\nu$, δοκιμάζοντας τις δύο τιμές του n. Εάν στο γράφημα εμφανίζεται μια γραμμική περιοχή τότε ο ημιαγωγός χαρακτηρίζεται από μεταβάσεις που σχετίζονται με το n που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία του γραφήματος.

Για κάθε μετρούμενη ανακλαστικότητα που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος λ κατασκευάζεται η γραφική παράσταση και το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται ως το σημείο τομής της εφαπτομένης ευθείας με τον άξονα X [98] [99].

Οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος πραγματοποιήθηκαν με το όργανο Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer της εταιρίας Agilent Technologies στο εργαστήριο Δομημένου Περιβάλλοντος και Διαχείρισης Ενέργειας της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος

† α: συντελεστής απορρόφησης.

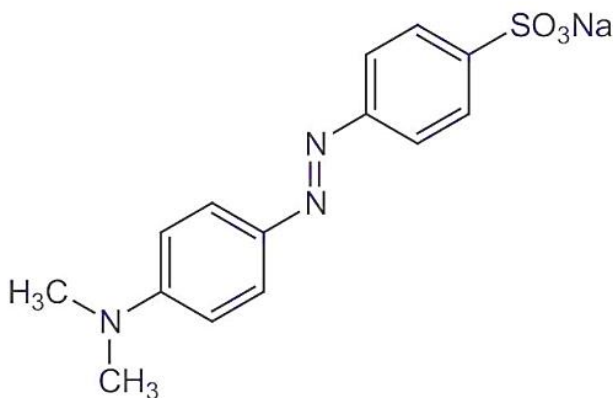
του Πολυτεχνείου Κρήτης. με σάρωση από 200 έως 2500 nm και 4 scans/sec και δειγματοφορέα που αντιστοιχεί σε συντελεστή απορρόφησης 0,203.



Εικόνα 37: Cary 500 UV-Vis-NIR Spectrophotometer

6.3.2. Αποχρωματισμός διαλύματος χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου και προσδιορισμός κινητικής αποικοδόμησης

Η επιλογή της χρωστικής που προσομοιάζει τον ρύπο, επηρεάζει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής δράσης του καταλύτη. Το πορτοκαλί του μεθυλίου ή ηλιανθίνη (methyl orange-MO) χρησιμοποιείται ευρέως ως δείκτης φωτοκαταλυτικής απόδοσης εξαιτίας της εύκολης φωτομετρικής ανίχνευσης του οργανικού υποστρώματος. Ανήκει στις αζωενώσεις ή αζωχρώματα και η συχνότερη χρήση του είναι ως δείκτης σε ογκομετρήσεις ασθενών βάσεων από ισχυρά οξέα. Στα πλεονεκτήματά της συγκαταλέγονται η υψηλή διαλυτότητα και η πολύ μικρή απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες φως, το οποίο προκαλεί την διέγερση του φωτοκαταλύτη.

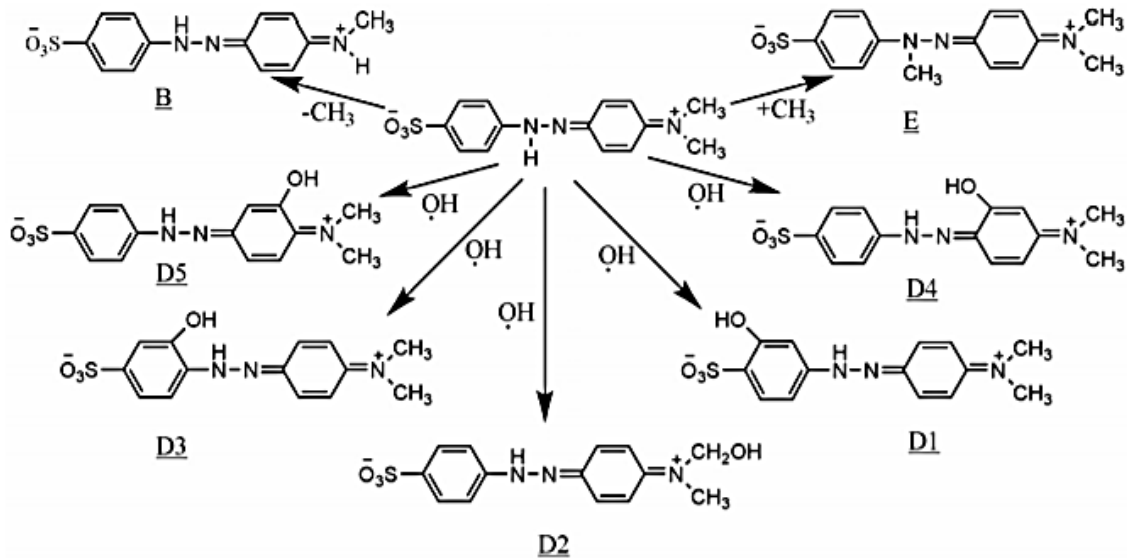
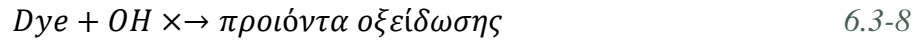
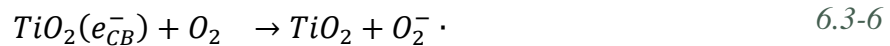
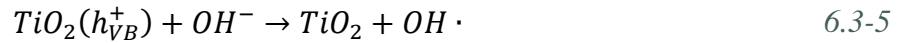
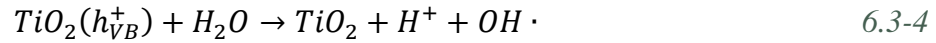
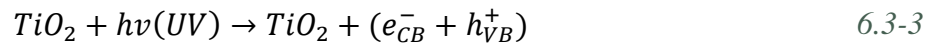


Εικόνα 38: Πορτοκαλί του μεθυλίου.

Το πορτοκαλί του μεθυλίου είναι πορτοκαλί όταν βρίσκεται σε βασικό περιβάλλον ενώ σε πιο όξινο είναι κόκκινο. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της δυνατότητας πρωτονίωσης ενός ατόμου αζώτου της αζωμάδας (N=N) λόγω του υπάρχοντος ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίου. Όταν βρίσκεται διαλυμένο σε νερό το φάσμα του κατά την φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού εμφανίζει δύο κορυφές, μια στα 270 nm και μια στα 460 nm. [100]

6.3.2.1. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης στο υπεριώδες

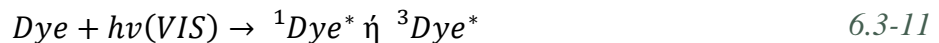
Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της χρωστικής βασίζεται κυρίως στην αντίδραση της χρωστικής με τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών αλλά και με τις δραστικές ρίζες που παράγονται κατά την διέγερση του φωτοκαταλύτη με υπεριώδη ακτινοβολία. Τα ηλεκτρόνια ανάγουν τη χρωστική ή αντιδρούν με δότες ηλεκτρονίων όπως O₂ που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη ή βρίσκονται διαλυμένοι στο διάλυμα, προς σχηματισμό ανιονικών ριζών υπεροξειδίων O₂⁻. Οι οπές, από την άλλη, οξειδώνουν τα οργανικά μόρια ή αντιδρούν με το νερό ή OH⁻ προς σχηματισμό ριζών OH[·]. Σχηματίζονται ακόμη και άλλα δραστικά οξειδωτικά είδη όπως ρίζες περοξειδίων οι οποίες διασπούν τις χρωστικές. Συνοπτικά, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη κατά την αποδόμηση των χρωστικών είναι οι εξής:

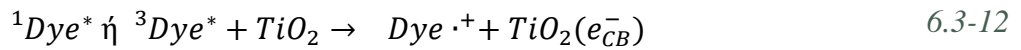


Εικόνα 39: Πιθανές αντιδράσεις κατά την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής [101].

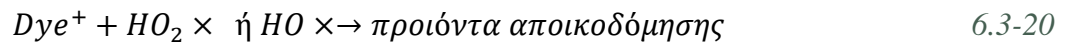
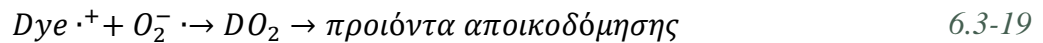
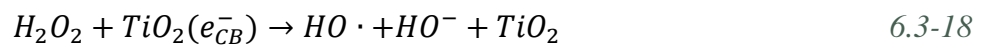
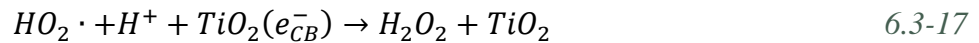
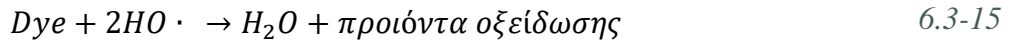
6.3.2.2. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης στο ορατό

Κατά την φωτοκατάλυση της χρωστικής στο ορατό πέρα από τον μηχανισμό της φωτοοξειδωσης που περιεγράφηκε για το υπεριώδες λαμβάνει χώρα και η φωτοευαισθητοποιημένη οξείδωση (photosensitized oxidation). Ο μηχανισμός της φωτοευαισθητοποιημένης οξείδωσης (ή φωτοεπαγόμενης) θεωρείται ότι δρα σε συνέργεια με το μηχανισμό της φωτοοξειδωσης βελτιώνοντας την απόδοση της αποικοδόμησης της χρωστικής. Σε αυτή τη περίπτωση, οι χρωστικές διεγείρονται από την ορατή ακτινοβολία σε τριπλές ή απλές καταστάσεις (triplet and singlet states), οδηγώντας έτσι στη μεταφορά ηλεκτρονίων από τις διεγερμένες χρωστικές στην ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη, και στη μετατροπή της χρωστικής σε κατιονικές ρίζες χρωστικής. [102]





Οι κατιονικές ρίζες στη συνέχεια αντιδρούν με ιόντα υδροξυλίου ή με ρίζες $O_2^- \cdot$, $HO_2 \cdot$, $HO \cdot$ προς σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών και τελικά διοξειδίου του άνθρακα.



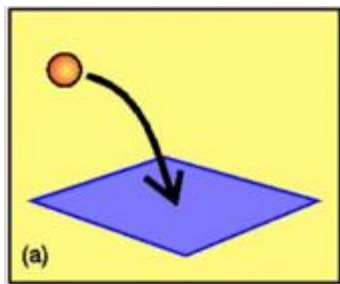
6.3.2.3. Διερεύνηση κινητικής φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης χρωστικής

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, όπως έχει ήδη αναφερθεί, περιλαμβάνει τα εξής κύρια μέρη:

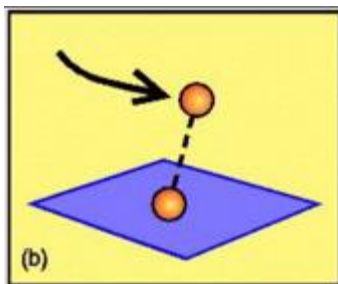
- i. Διάχυση αντιδρώντων
- ii. Προσρόφηση
- iii. Επιφανειακή διάχυση
- iv. Αντίδραση
- v. Εκρόφηση
- vi. Διάχυση προϊόντων

Τα επικρατέστερα μοντέλα για την περιγραφή του φαινομένου, ειδικά κιόλας της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης χρωστικών είναι το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood και το μοντέλο Eley-Rideal. Η βασική διαφορά των δύο μοντέλων έγκειται στο αν τα αντιδρώντα μόρια είναι προσροφήμενα ή μη.

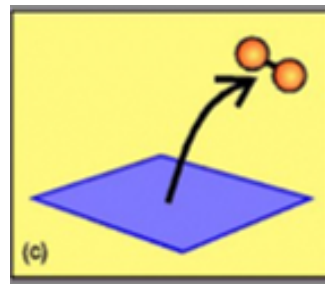
Μηχανισμός Eley-Rideal



Ένα άτομο προσροφάται στην επιφάνεια.



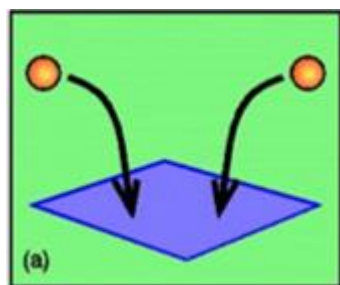
Ένα άτομο περνάει και αλληλεπιδρά με το προσροφημένο στην επιφάνεια άτομο.



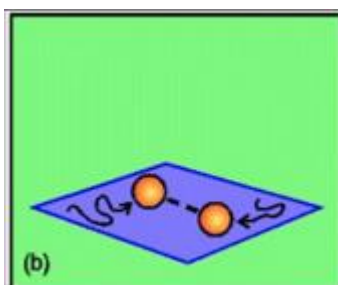
Δημιουργείται ένα μόριο και εκροφάται από την επιφάνεια.

Εικόνα 40: Μηχανισμός Eley-Rideal [103].

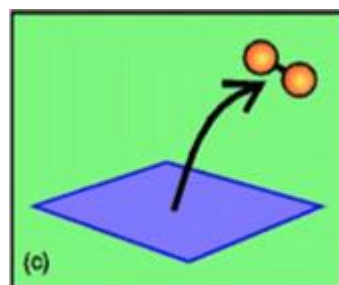
Μηχανισμός Langmuir -Hinshelwood



Δύο άτομα προσροφούνται στην επιφάνεια.



Διαχέονται στην επιφάνεια και αλληλεπιδρούν όταν έρχονται κοντά.



Ένα μόριο δημιουργείται και εκροφάται από την επιφάνεια.

Εικόνα 41: Μηχανισμός Langmuir- Hinshelwood [103].

Το **μοντέλο ER** αφορά κυρίως αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα:

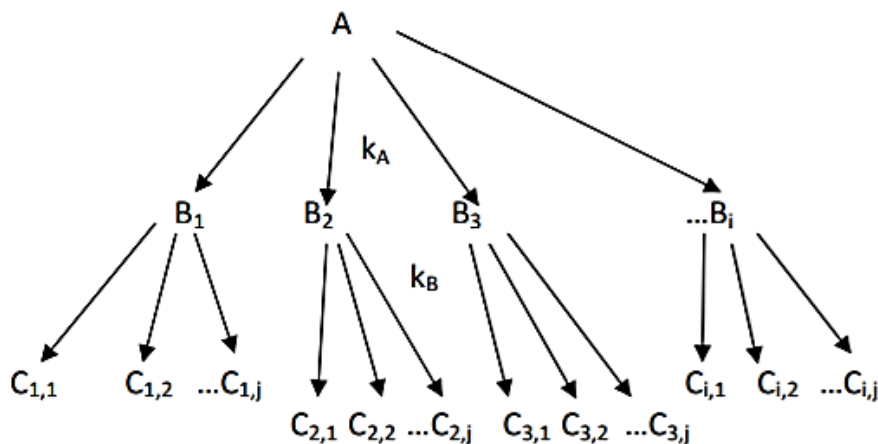
- μεταξύ των προσροφημένων δραστικών ειδών και του οργανικού υποστρώματος στο διάλυμα,
- μεταξύ του προσροφημένου οργανικού υποστρώματος στον καταλύτη και των δραστικών ειδών στο διάλυμα.

Συνοπτικά, περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου με τις ατέλειες της επιφάνειας του καταλύτη, που οδηγεί στον σχηματισμό ενεργών επιφανειακών κέντρων. Τα ενεργά επιφανειακά κέντρα αντιδρούν με τα οργανικά υποστρώματα προς σχηματισμό φωτοκαταλυτικών προϊόντων.

Διάφορες πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι στην περίπτωση του διοξειδίου του τιτανίου ως φωτοκαταλύτη για την αποδόμηση οργανικών ρύπων το μοντέλο που περιγράφει με αποτελεσματικότερο τρόπο την κινητική του μηχανισμού είναι το μοντέλο **LH**. Σε αυτό το μοντέλο οι φωτοεπαγόμενες οπές και ηλεκτρόνια δεσμεύονται από τα προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη οργανικά μόρια, με αποτέλεσμα τη δημιουργία προσροφημένων δραστικών ριζών. Οι προσροφημένες δραστικές ρίζες μπορούν είτε να αντιδράσουν προς

σχηματισμό φωτοκαταλυτικών προϊόντων είτε να απενεργοποιηθούν από αντίθετου φορτίου φορείς.

Όπως έχει σχολιαστεί εκτενώς, στον μηχανισμό της φωτοκατάλυσης υπάρχουν πολυάριθμοι οδοί που μπορούν να ακολουθήσουν οι εμπλεκόμενες ουσίες. Οι διάφορες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του καταλύτη, του διαλύματος, των ρύπων μεταξύ τους αλλά και με τα φωτόνια της ακτινοβολίας δυσχεραίνει την αποσαφήνιση του μηχανισμού. Έτσι, η κινητική της φωτοκατάλυσης θα πρέπει να θεωρείται ως φαινόμενη. Το απλούστερο μοντέλο για την περιγραφή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης οργανικών μορίων είναι αυτό των φαινομενικών διαδοχικών και παράλληλων αντιδράσεων.



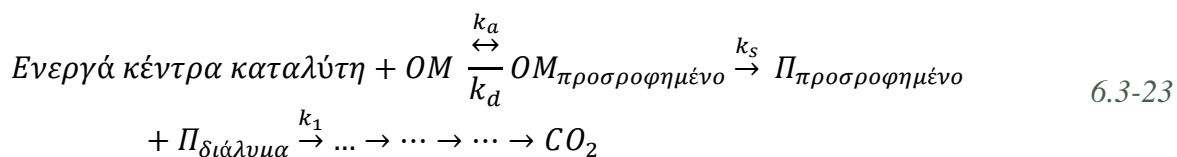
Εικόνα 42: Μοντέλο διαδοχικών αντιδράσεων για την περιγραφή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

Στο παραπάνω σχήμα η σταθερά k_A εκφράζει το άθροισμα των επιμέρους αντιδράσεων μετατροπής του A στις αντίστοιχες B_i , όπου i ο αριθμός των πιθανών διαθέσιμων κέντρων της ένωσης A από όπου προκύπτουν τα i ενδιάμεσα προϊόντα. Η μετατροπή του A στα ενδιάμεσα προϊόντα είναι αποτέλεσμα της προσβολής του από τα πρωτογενώς παραγόμενα οξειδωτικά είδη. Η σταθερά k_B εκφράζει τη μακροσκοπική σταθερά ταχύτητας των διαδοχικών και παράλληλων αντιδράσεων αποδόμησης των ενδιάμεσα παραγόμενων προϊόντων. Ο ρυθμός, εν τέλει, μετατροπής του A δίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$[A(t)] = [A_{(o)}]e^{-k_A t} \quad 6.3-21$$

$$[B_{i(t)}] = \frac{k_A [A_o]}{k_B - k_A} * (e^{-k_A t} - e^{-k_B t}) \quad 6.3-22$$

Ακόμη, η πορεία της αποικοδόμησης του οργανικού ρύπου μπορεί να περιγράψει συνοπτικά με την παρακάτω εξίσωση:



όπου:

k_a, k_d : οι σταθερές ταχύτητας προσρόφησης και εκρόφησης των οργανικών μορίων (OM) στα ενεργά κέντρα του καταλύτη

k_s : σταθερά ίση με το άθροισμα των σταθερών σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων που είναι είτε προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη ($\Pi_{\text{προσροφημένο}}$) είτε στο διάλυμα ($\Pi_{\text{διάλυμα}}$)

k_l : το άθροισμα των σταθερών ταχύτητας διάσπασης των ενδιάμεσων

Σύμφωνα με τα παραπάνω η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από την εξίσωση:

$$\text{ταχύτητα} = \frac{k_s K_s N_s [OM]}{1 + \alpha K_s [OM]} \quad 6.3-24$$

όπου:

[OM]: συγκέντρωση του οργανικού υποστρώματος

$$\alpha = \frac{(k_s + k_l)}{k_l}$$

$K_s = \frac{k_a}{k_d + k_s}$: συντελεστής φωτοπροσρόφησης για διάφορα υποστρώματα

N_s : αριθμός ενεργών κέντρων οξειδωσης

Η παραπάνω εξίσωση έχει ανάλογη μορφή με την εξίσωση του μοντέλου Langmuir για την κινητική ετερογενούς κατάλυσης:

$$\text{ταχύτητα} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad 6.3-25$$

όπου:

k : σταθερά ταχύτητας διάσπασης

K : σταθερά ταχύτητας προσρόφησης αντιδρώντος στην επιφάνεια του καταλύτη

C : συγκέντρωση αντιδρώντος

Εμπλουτίζοντας την παραπάνω εξίσωση προκειμένου να περιλαμβάνει και άλλους παράγοντες που επιδρούν στην κινητική της διάσπασης και αφορούν την απόδοση σχηματισμού ριζών υδροξυλίου, την επίδραση του νερού, των ενδιάμεσων προϊόντων και ανιόντων και κατιόντων καθώς και την προσρόφηση του διαλυμένου οξυγόνου στον καταλύτη, προκύπτει η εξίσωση Langmuir-Hinselwood:

$$\text{ταχύτητα} = \frac{k_2 K_A C_A K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_A C_A + K_{O_2} C_{O_2})^2} \quad 6.3-26$$

όπου:

C_A : συγκέντρωση οργανικού αντιδρώντος

K_A : σταθερά προσρόφησης οργανικού αντιδρώντος

C_{O_2} : συγκέντρωση οξυγόνου

K_{O_2} : σταθερά προσρόφησης οξυγόνου

Το μοντέλο της εξίσωσης 6.3-24 ακολουθείται στις περιπτώσεις που:

- i. και τα δύο είδη αντιδρώντων είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη,
- ii. οι ελεύθερες ρίζες αντιδρούν με προσροφημένα οργανικά μόρια στην επιφάνεια του καταλύτη,
- iii. οι επιφανειακά προσδεμένες ρίζες αντιδρούν με οργανικά μόρια στο διάλυμα.

Σημειώνεται βέβαια ότι το συγκεκριμένο μοντέλο δεν μπορεί να δώσει πληροφορίες για την λειτουργία και τον μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής διεργασίας όμως είναι το επικρατέστερο για φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις αποχρωματισμού διαλυμάτων χρωστικών σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Στην περίπτωση που η οργανική ένωση έχει σχετικά μικρή συγκέντρωση, η εξίσωση 6.3-24 απλοποιείται σε μια φαινομενική εξίσωση πρώτης τάξης:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kKt = k_{app}t$$

6.3-27

όπου:

k_{app} : φαινόμενη σταθερά ρυθμού αντίδρασης

C_0 : αρχική συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στο διάλυμα

C : συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στο διάλυμα σε χρόνο t

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση 6.3-25 είναι δυνατός ο προσδιορισμός της σταθεράς ρυθμού φωτοκαταλυτικής αντίδρασης μέσα από την γραφική παράσταση του $\ln \frac{C_0}{C}$ συναρτήσει του t [104] [105] [106] [107] [108] [109] [102] [101] [110] [100] [103] [111] [112] [113].

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης με το φασματοφωτόμετρο UV-Vis, Varian Cary 1E διπλής δέσμης.



Εικόνα 43: Spectrophotometer UV-Vis Varian Cary 1E.

6.3.3. Αποχρωματισμός σταγόνας πορτοκαλί του μεθυλίου σε στερεά δοκίμια υμενίων-Χρωματομετρία

Μια ακόμη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των στερεωτικών με προσμίξεις φωτοκαταλυτών ήταν ο προσδιορισμός της χρωματικής μεταβολής σταγόνων χρωστικής που εφαρμόστηκαν πάνω σε στερεά δοκίμια.

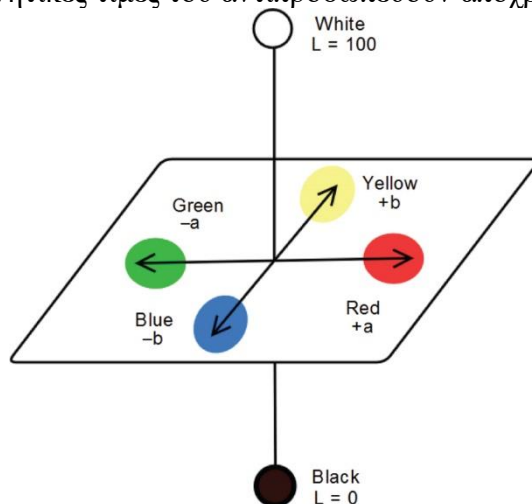
Η χρωματομετρία πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτόμετρο ανακλάσεως ορατής ακτινοβολίας. Με το φασματοφωτόμετρο προσδιορίζεται η φυσική παράμετρος του συντελεστή φασματικής ανάκλασης R , πού όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο είναι ο λόγος της ανακλώμενης ακτινοβολίας σε σχέση με την προσπίπτουσα ανά μήκος κύματος του ορατού φάσματος. Ο συντελεστής ανάκλασης εξαρτάται κυρίως από την ύπαρξη διαφορετικών ουσιών στην επιφάνεια -χρωστικών- την γεωμετρία, την υφή της επιφάνειας και τη γεωμετρία φωτισμού- παρατήρησης.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η χρωματική διαφορά μεταξύ δύο αντικειμένων χρησιμοποιείται η σχέση του συστήματος CIELAB:

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad 6.3-28$$

Στο χρωματικό μοντέλο CIELAB οι συντεταγμένες ή χρωματικού παράγοντες a^* , L^* , b^* δημιουργούν ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο ο οποίος προσομοιάζει στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. Οι παράμετροι μπορούν να απεικονιστούν σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων και καθεμιά από αυτές αντιπροσωπεύει χώρους χρωματικών πληροφοριών. Συγκεκριμένα, οι παράμετροι έχουν ως εξής:

- L^* : αποθηκεύει την πληροφορία της φωτεινότητας παίρνοντας τιμές από 0, που αντιστοιχεί στο μαύρο, έως 100, που αντιστοιχεί στο λευκό.
- a^* : δεν έχει αριθμητικό όριο όμως οι θετικές τιμές του αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου, ενώ οι αρνητικές τιμές του αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου.
- b^* : δεν έχει αριθμητικό όριο όμως οι θετικές τιμές του αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου, ενώ οι αρνητικές τιμές του αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε [114] [115].



Εικόνα 44: Αναπαράσταση του χρωματικού χώρου CIE $L^* a^* b^*$ [116].

Έτσι, με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου αρχικά προκύπτει το φάσμα του συντελεστή ανάκλασης για κάθε μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Έπειτα το φάσμα

μετατρέπεται σε χρωματικές συντεταγμένες στο σύστημα CIELAB με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η μέτρηση του ΔE_{ab}^* .

Οι μετρήσεις χρωματικών διαφορών πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Υλικών Πολιτισμικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης της σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης με το φορητό φασματοφωτόμετρο CM-2600d της εταιρείας Konica Minolta.



Εικόνα 45: Φασματοφωτόμετρο CM-2600d.

6.4. Έλεγχος φωτοκαταλυτικής απολύμανσης

Ο έλεγχος της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης των συντιθέμενων φωτοκαταλυτών προσδιορίζεται με την χρήση τριών βιοδεικτών. Οι βιοδείκτες που επιλέχθηκαν είναι τρία βακτηριακά στελέχη που προμηθευτήκαν από το μικροβιολογικό εργαστήριο του Νοσοκομείου Χανίων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν στελέχη των:

- *Klebsiella Pneumoniae*
- *Staphylococcus Aureus*
- *Acinetobacter Baumanni*

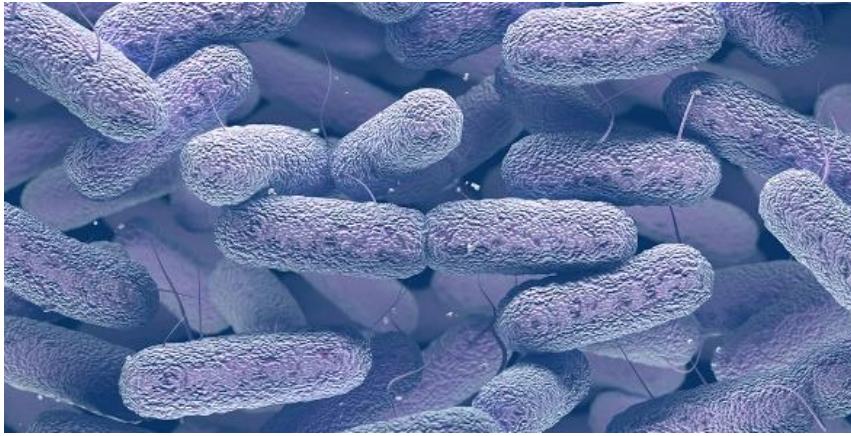
Τα παραπάνω βακτήρια επιλέχθηκαν καθώς η παρουσία τους είναι αρκετά συχνή σε νοσοκομειακά περιβάλλοντα και η επικινδυνότητά τους για την ανθρώπινη υγεία καθιστά απαραίτητη τη μελέτη τους.

6.4.1. *Klebsiella Pneumoniae*

Η *Klebsiella* είναι ένας εντερικός, αρνητικός κατά gram βάκιλος, μη σπορογόνος και προαιρετικά αναερόβιο που ανήκει στην οικογένεια των *Enterobacteriaceae*. Αναπτύσσει βλενώδεις αποικίες με την βοήθεια του πολυσακχαριτικού ελύτρου που διαθέτει. Στον άνθρωπο αποικίζει τον ρινοφάρυγγα και τον γαστρεντερικό σωλήνα ενώ μπορεί να αποικίσει και τον στοματοφάρυγγα. Αποτελεί ένα από τα αίτια της βακτηριακής πνευμονίας και έχει υψηλό ποσοστό θνητότητας αν δεν αντιμετωπιστεί έγκαιρα.

Η πλειοψηφία των λοιμώξεων από το βακτήριο παρατηρείται στα νοσοκομειακά περιβάλλοντα και αποτελεί ένα βασικό αίτιο των ενδονοσοκομειακών λοιμώξεων. Ως ευκαιριακός παθογόνος μικροοργανισμός, η *Klebsiella* πλήττει ανοσοκατεσταλμένα άτομα που νοσηλεύονται για μακρό χρονικό διάστημα και πάσχουν από σοβαρά υποκείμενα νοσήματα. Οι νοσοκομειακές λοιμώξεις που πολλές φορές καταλήγουν σε νοσοκομειακές επιδημίες, από *Klebsiella* οφείλονται κυρίως στο είδος *Klebsiella Pneumoniae* το οποίο μπορεί να προκαλέσει ουρολοιμώξεις, πνευμονία, σηψαιμία και λοιμώξεις μαλακών μορίων. Οι κύριοι οδοί μετάδοσης του μικροοργανισμού είναι ο ιατρικός εξοπλισμός, ο γαστρεντερικός σωλήνας των ασθενών και τα χέρια του υγειονομικού προσωπικού.

Τα τελευταία χρόνια έχουν παρατηρηθεί νοσοκομειακές λοιμώξεις από στελέχη του βακτηρίου που είναι ανθεκτικά σε πολλά αντιβιοτικά στελέχη (multi-drug resistant). Τέτοια στελέχη παράγουν ουσίες όπως ευρέως φάσματος β-λακταμάσες και καρβαπανεμάσες, οι οποίες καταστρέφουν ορισμένα από τα περισσότερο διαδεδομένα αντιβιοτικά. Τα συγκεκριμένα στελέχη εξαιτίας της αντοχής τους τόσο στο νοσοκομειακό περιβάλλον όσο και στις μεθόδους αντιμετώπισης τους είναι τα πιο επικίνδυνα για ευαίσθητες ομάδες του πληθυσμού και ανοσοκατασταλμένους ασθενείς. Η *Klebsiella Pneumoniae* συγκαταλέγεται, δηλαδή, στα πιο μολυσματικά και παθογόνα μικρόβια που εντοπίζονται στις νοσοκομειακές εγκαταστάσεις [117] [118] [119] [120].



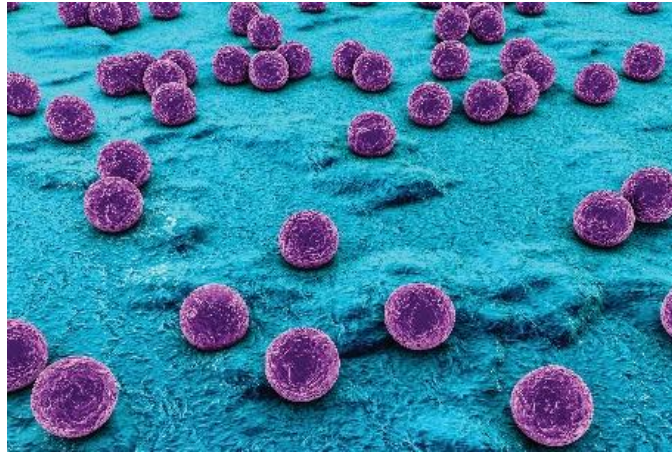
Εικόνα 46: Klebsiella Pneumoniae [121].

6.4.2. Staphylococcus Aureus

Ο χρυσίζων σταφυλόκοκκος είναι ένα θετικός κατά gram κόκκος που ανήκει στην οικογένεια Staphylococcaceae. Από το σύνολο των κόκκων θεωρείται το πιο επικίνδυνο στέλεχος ενώ οι νοσοκομειακές λοιμώξεις που σχετίζονται με αυτόν έχουν αυξηθεί δραματικά τα τελευταία χρόνια σε παγκόσμιο επίπεδο. Η ικανότητα του μικροοργανισμού να αναπτύσσει σχετικά γρήγορα αντοχή σε πληθώρα αντιμικροβιακών ουσιών το καθιστά επικίνδυνο όχι μόνο για βαριά ασθενείς που νοσηλεύονται σε Μονάδες Εντατικής Θεραπείας αλλά και σε υγιή περιπατητικά άτομα.

Ο Staphylococcus Aureus στις νοσοκομειακές εγκαταστάσεις εντοπίζεται σε συνήθεις επιφάνειες όπως πατώματα και χερούλια ακόμη και μετά την απολύμανση αυτών και μπορεί να μεταδοθεί έμμεσα μέσω μικροβιοφόρων εστιών ή μολυσμένων αντικειμένων προκαλώντας λοιμώξεις. Οι μικροβιοφόρες εστίες αποτελούνται από πορώδεις ή μη επιφάνειες ή άψυχα αντικείμενα τα οποία όταν μολυνθούν από ένα παθογόνο μικροοργανισμό μπορούν να τον μεταφέρουν σε ένα ξενιστή λειτουργώντας ως μεταφορείς μετάδοσης. Περίπου το 40% των νοσοκομειακών λοιμώξεων από Staphylococcus Aureus αποδίδονται σε μετάδοση του μικροοργανισμού μέσω των χεριών του νοσοκομειακού προσωπικού, το οποίο έχει μολυνθεί είτε με άμεση επαφή με ασθενή είτε με μολυσμένες επιφάνειες. Στηθοσκόπια, ιατρικές ρόμπες, τρίχες, δερματικά κύτταρα, στυλό και κλινοσκεπάσματα αποτελούν τις πιο κοινές πηγές παθογόνων μικροοργανισμών.

Ο Staphylococcus Aureus ευθύνεται για σοβαρές, συστηματικές λοιμώξεις του δέρματος και των μαλακών μορίων, του κατώτερου αναπνευστικού, του ουροποιητικού και του Κεντρικού Νευρικού συστήματος καθώς και για βακτηραιμία- ενδοκαρδίτιδα. Το στέλεχος που παρουσιάζει την μεγαλύτερη επικινδυνότητα τα τελευταία χρόνια είναι αυτό που εμφανίζει αντοχή στη μεθικιλίνη, εξαιτίας της περιορισμένης δυνατότητας θεραπείας του. Συνεπώς, ο περιορισμός του μικροοργανισμού στο ενδονοσοκομειακό περιβάλλον είναι υψίστης σημασίας για την διασφάλιση της υγείας των νοσηλευόμενων αλλά και του ίδιου του υγειονομικού προσωπικού [122] [123] [124].



Εικόνα 47: *Staphylococcus Aureus* [125].

6.4.3. *Acinetobacter Baumannii*

Τα βακτήρια του γένους *Acinetobacter* είναι βραχέα, στρογγυλά, κατά gram αρνητικά, αυστηρά αναερόβια κοκκοβακτηρίδια που συνήθως σχηματίζουν λείες, σπάνια βλενώδεις, υποκίτρινες έως γκριζόλευκες αποικίες. Πολλές μελέτες υποστηρίζουν ότι από το γένος αυτό το είδος *Acinetobacter Baumannii* είναι αυτό που ευθύνεται κυρίως για νοσοκομειακές λοιμώξεις.

Στις λοιμώξεις που οφείλονται στο *Acinetobacter Baumannii* συγκαταλέγονται η πνευμονία, η σηψαιμία, ουρολοιμώξεις, ενδοκαρδίτιδα και μηνιγγίτιδα. Στον άνθρωπο αποικίζει το δέρμα και ιδιαίτερα τις υγρές περιοχές όπως οι μασχάλες, η βουβωνική χώρα και η μεταξύ των δακτύλων των ποδιών περιοχή. Ωστόσο σε περιπτώσεις ανοσοκαταστολής ή μετεγχειρητικά μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές λοιμώξεις. Οι κύριοι τρόποι μεταδόσεις του εντός του νοσοκομειακού περιβάλλοντος είναι το υγειονομικό προσωπικό και ο ιατρικός εξοπλισμός. Τα χέρια του νοσοκομειακού προσωπικού, αναπνευστήρες και λοιπά άμεσα σχετιζόμενα με τους ασθενείς αντικείμενα ακόμα και τα σωματίδια σκόνης φαίνεται να αποτελούν ικανά μέσα διασποράς του μικροοργανισμού.

Η ύπαρξη, τα τελευταία χρόνια, πολυανθεκτικών στελεχών (multi drug resistant) *Acinetobacter Baumannii* απειλεί τα νοσοκομειακά περιβάλλοντα και αυξάνει την ανάγκη για τον έλεγχο και την αντιμετώπιση του μικροοργανισμού [126] [127] [128] [129].



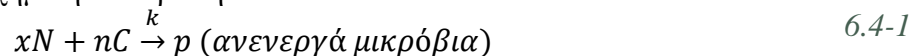
Εικόνα 48: *Acinetobacter Baumannii* [121].

6.4.4. Κινητική φωτοκαταλυτικής απολύμανσης

Ο μηχανισμός την απολύμανσης έχει σχολιαστεί στην ενότητα 5.2. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τον μηχανισμό είναι:

- * ο χρόνος επαφής,
- * η συγκέντρωση του απολυμαντικού μέσου ,
- * η ένταση και φύση του μέσου,
- * η θερμοκρασία,
- * οι τύποι των μικροοργανισμών ,
- * η φύση του υγρού διαλυτικού μέσου.

Από τα παραπάνω, ο χρόνος επαφής και η συγκέντρωση του απολυμαντικού μέσου, εν προκειμένω του φωτοκαταλύτη είναι σπουδαιότερης σημασίας. Η αντίδραση μεταξύ του βακτηριακού πληθυσμού και του φωτοκαταλύτη μπορεί να περιγράψει κατά αντιστοιχία με μια στοιχειακή βιο-μοριακή χημική αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή μπορεί να περιγραφεί από την σχέση:

$$\frac{dN}{dt} = -kN^x C^n \text{ (ανενεργά μικρόβια)}^p \quad 6.4-2$$

όπου:

$\frac{dN}{dt}$: ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών συναρτήσει του χρόνου

k: σταθερά ταχύτητας αδρανοποίησης μικροοργανισμών

C: συγκέντρωση του απολυμαντικού

N: αριθμός μικροοργανισμών σε χρόνο t

t: χρόνος

Ο συντελεστής αραίωσης του απολυμαντικού καθορίζει την επίδραση της συγκέντρωσης του στην κινητική με τους εξής τρόπους:

- * $n > 1$: η συγκέντρωση του απολυμαντικού είναι πιο σημαντική από το χρόνο επαφής
- * $n = 1$: η συγκέντρωση και ο χρόνος έχουν την ίδια βαρύτητα
- * $n < 1$: ο χρόνος είναι πιο σημαντικός από την συγκέντρωση

Θεωρώντας ότι το n και x είναι ίσο με ένα, υποθέτοντας ότι ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται σε περίσσεια και η αντίδραση είναι μη αντιστρεπτή. η σχέση παίρνει τη μορφή του νόμου που διατύπωσε η βρετανίδα ερευνήτρια Harriette Chick:

$$\frac{dN_t}{dt} = -kN_t \quad 6.4-3$$

Ο δεύτερος σημαντικότερος παράγοντας, αυτός της συγκέντρωσης του φωτοκαταλυτικού απολυμαντικού μέσου εκφράζεται μέσω του νόμου Watson. Αυτός αναφέρει ότι η σταθερά του ρυθμού αδρανοποίησης σχετίζεται με το γινόμενο της συγκέντρωσης του μέσου και με τη σταθερά θανάτωσης των μικροοργανισμών.

$$k = k' C^n \quad 6.4-4$$

όπου:

k: σταθερά ταχύτητας αδρανοποίησης μικροοργανισμών

k': σταθερά θανάτωσης μικροοργανισμών

n: συντελεστής αραίωσης

Έτσι η κύρια θεώρηση της απολύμανσης προκύπτει από τον συνδυασμό των δύο παραπάνω εκφράσεων των Chick και Watson και εκφράζει το ρυθμό αδρανοποίησης των μικροοργανισμών με μια πρώτης τάξης χημική κινητική :

$$\frac{dN}{dt} = -k' C^n N \quad 6.4-5$$

Με ολοκλήρωση της προηγούμενης σχέσης και θεωρώντας N_0 ο αριθμός των μικροοργανισμών για $t=0$ προκύπτει:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -k' C t \quad 6.4-6$$

όπου η σταθερά της ταχύτητας αδρανοποίησης των βακτηρίων, αν υποθέσουμε σταθερή συγκέντρωση απολυμαντικού μέσου ισούται με $k=k' C$. Συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί ως κινητική πρώτης τάξης [130] [131] [132] [108].

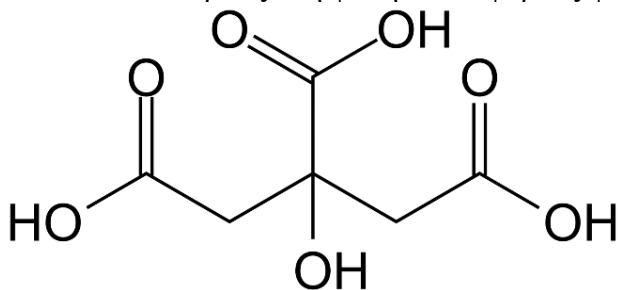
Κεφάλαιο 7: Πειραματική διαδικασία

7.1.Σύνθεση φωτοκαταλυτών

7.1.1. Σύνθεση τελειών άνθρακα

Οι τελείες άνθρακα συντίθενται με μια απλή, πράσινη σύνθεση χρησιμοποιώντας ως πρόδρομα μόρια μη τοξικές και χαμηλού κόστους ενώσεις. Η υδροθερμική σύνθεση τους βασίστηκε σε μια ήδη δημοσιευμένη μέθοδο πραγματοποιώντας ορισμένες αλλαγές [133]. Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν το κιτρικό οξύ και η υδροξυλαμίνη.

Το **κιτρικό οξύ** είναι ασθενές οργανικό τρικαρβοξυλικό οξύ, γνωστό ως 2-υδροξυ-προπανο-1,2,3-τρικαρβοξυλικό οξύ, ενώ συναντάται ευρέως στη φύση σε διάφορους φυτικούς οργανισμούς.

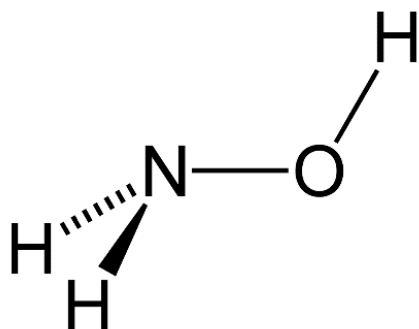


Εικόνα 49: Κιτρικό οξύ.

Σε κρυσταλλική μορφή συναντάται με τη μορφή άχρωμων ημιδιάφανων κρυστάλλων ή λευκής κρυσταλλικής σκόνης αλλά μπορεί να βρεθεί και ένυδρο περιέχοντας ένα μόριο νερού για κάθε μόριο κιτρικού οξέος. Είναι ευδιάλυτο στην αλκοόλη, τον αιθέρα αλλά και το νερό και το σημείο τήξης του είναι στους 135 °C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (≥ 175 °C) αποσυντίθεται προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό [134].

Το κιτρικό οξύ χρησιμοποιείται ευρέως στη σύνθεση τελειών άνθρακα καθώς έχει αποδειχθεί η επιτυχής σύνθεση φθοριζόντων νανοδομών άνθρακα μέσω της πυρόλυσης ή της ανθράκωσής του. Είναι μια σημαντική πρόδρομη ένωση, καθώς η μέθοδος είναι απλή και οδηγεί σε τελείες άνθρακα με υψηλή κβαντική απόδοση [135].

Η **υδροξυλαμίνη** είναι μια ανόργανη ένωση που απαρτίζεται από άζωτο, οξυγόνο και υδρογόνο. Συναντάται σε κρυσταλλική μορφή, ως ένα ασταθές, λευκό, υγροσκοπικό στερεό.



Εικόνα 50: Υδροξυλαμίνη.

Είναι ευδιάλυτη στο νερό ενώ το σημείο τήξης είναι στους 33 °C. Η βασική της χρήση είναι ως αναγωγικό μέσο σε πληθώρα οργανικών και ανόργανων αντιδράσεων, όπως η μετατροπή της κυκλοεξανόνης σε καπρολακτάμη. Στη σύνθεση τελειών άνθρακα η υδροξυλαμίνη χρησιμοποιείται ως πηγή αζώτου [136].

Για την σύνθεση των τελειών άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν:

- σφαιρική φιάλη
- ζυγός ακρίβειας
- σπαθίδα
- πυραντήριο
- διηθητικό χαρτί
- υπερκάθαρο νερό

Αρχικά, η υδροξυλαμίνη και το κιτρικό οξύ διαλύονται με μοριακή αναλογία 3:1 σε 5 mL υπερκάθαρου νερού. Το διάλυμα τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη των 50 mL, προκειμένου η εξάτμιση του νερού να είναι πιο ελεγχόμενη. Η φιάλη τοποθετείται σε προθερμασμένο πυραντήριο στους 200 °C για περίπου πέντε λεπτά. Κατά την θέρμανση, το άχρωμο διάλυμα αρχίζει να βράζει γρήγορα και εξατμίζεται αφήνοντας στο πυθμένα της φιάλης ένα σκούρο καφέ στερεό. Αφού απομακρυνθεί από το πυραντήριο, προστίθεται στη φιάλη αρκετή ποσότητα υπερκάθαρου νερού προκειμένου να δημιουργηθεί ένα υποκίτρινο διάλυμα. Το διάλυμα, εν συνεχεία, διηθείται με χρήση διηθητικού φίλτρου των 0,2 μm, προκειμένου να απομακρυνθούν τα συσσωματώματα και το υπερκείμενο υγρό συλλέγεται.



Εικόνα 51: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης τελειών άνθρακα.



Εικόνα 52: Η σφαιρική φιάλη τοποθετείται στο πυραντήριο (αριστερά). Κατά τη θέρμανση αρχίζει να σχηματίζεται ένα σκούρο καφέ στερεό (κέντρο). Οι τελείες άνθρακα έπειτα από διήθηση (δεξιά).

7.1.2. Σύνθεση νανο-τιτανίας ενισχυμένης με τελείες άνθρακα

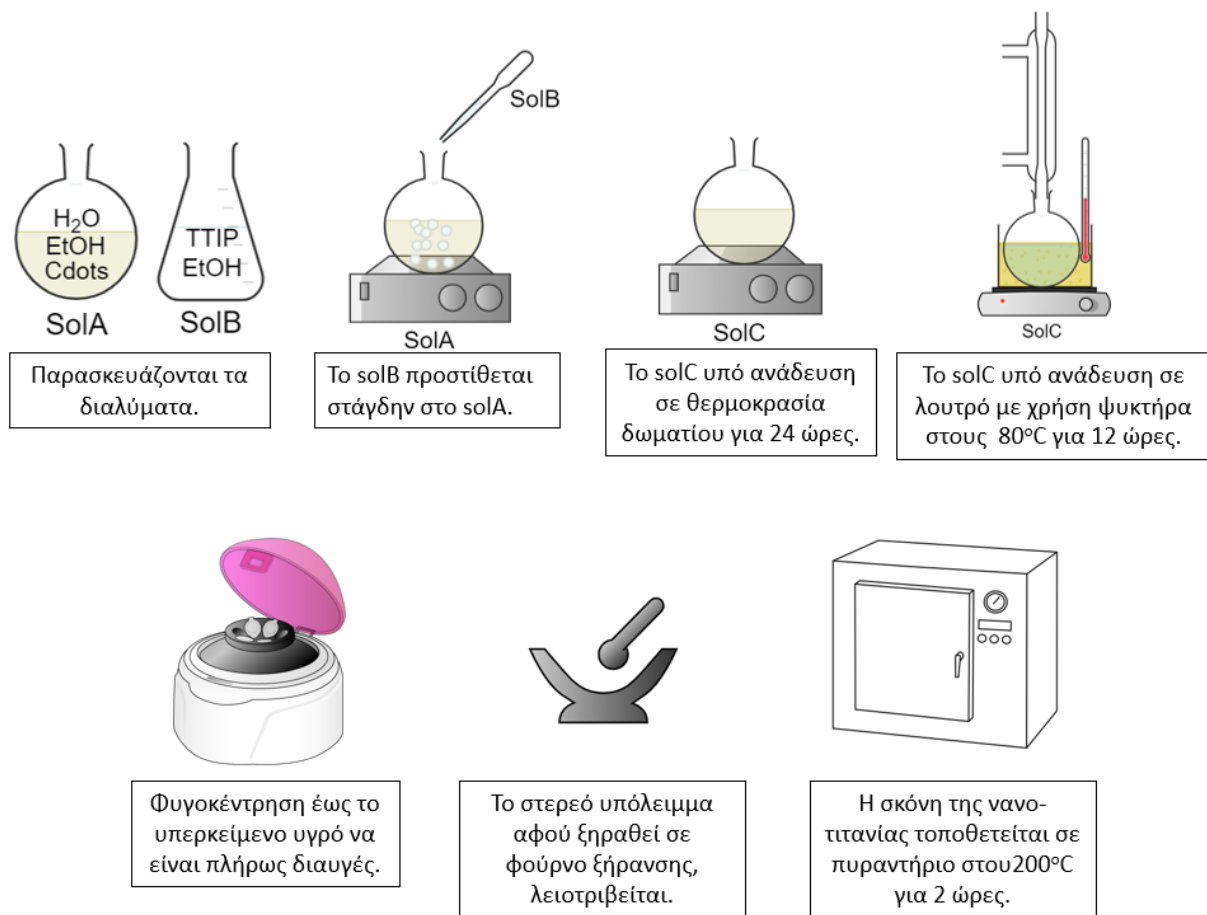
Για τη σύνθεση των φωτοκαταλυτών χρησιμοποιήθηκαν:

- κωνική φιάλη
- σφαιρική
- πιπέτες
- ζυγός ακριβείας
- μαγνητικός αναδευτήρας
- θερμαινόμενη πλάκα με μαγνητική ανάδευση
- λουτρό
- θερμόμετρο
- ψυκτήρας
- φυγόκεντρος
- φούρνος ξήρανσης
- γουδί αχάτη
- πυραντήριο

Για την σύνθεση των φωτοκαταλυτών νανο-τιτανίας με προσθήκη τελειών άνθρακα, αρχικά δημιουργείται ένα διάλυμα A (solA) **αιθανόλης** και υπερκάθαρου νερού σε μοριακή αναλογία 1:1 σε κωνική φιάλη. Σε αυτό το διάλυμα προστίθενται διάφορες ποσότητες διαλύματος τελειών άνθρακα. Το pH του solA ρυθμίζεται με χρήση θεικού οξέος ώστε να είναι κοντά στη τιμή 2,5 και να εξασφαλιστεί η όξινα καταλυόμενη αντίδραση. Ακόμη, κατασκευάζεται το διάλυμα B (solB) προσθέτοντας 4,5 mL **ισοπροποξειδίου του τιτανίου** (TTIP) σε 20 mL αιθανόλης σε σφαιρική φιάλη. Στη συνέχεια, το solA προστίθεται στάγδην στο υπό ανάδευση solB προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης. Το προκύπτον διάλυμα (solC) αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες στο σκοτάδι. Μετά το πέρας των 24 ωρών η φιάλη τοποθετείται εντός ελαιόλουτρου, παρουσία ψυκτήρα και ρυθμίζεται ώστε να βρίσκεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 80 °C για 12 ώρες.

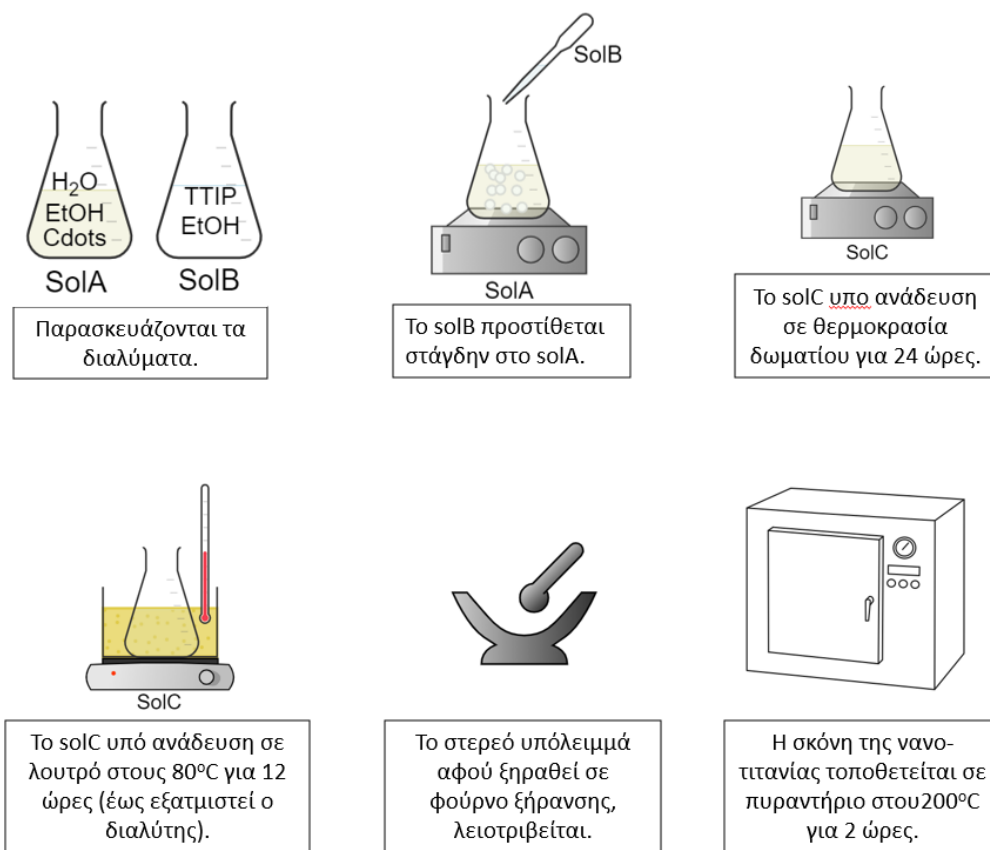
Στη συνέχεια, το προκύπτον σύστημα, φυγοκεντρείται στις 3000 στροφές/λεπτό για 10 λεπτά, εκπλένεται με υπερκάθαρο νερό και επαναφυγοκεντρείται έως ότου το υπερκείμενο νερό να είναι εντελώς διαυγές. Το ίζημα, έπειτα τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης ρυθμισμένο στους 60 °C για τουλάχιστον 12 ώρες προκειμένου να επέλθει η ξήρανση του. Τα δείγματα που περιέχουν τελείες άνθρακα, όσο αυξάνεται η ποσότητα τους σε αυτές τόσο πιο σκούρο καφέ χρώμα εμφανίζουν.

Τα προϊόντα της ξήρανσης, λειοτριβούνται και τοποθετούνται σε πυραντήριο και θερμαίνονται στους 200 °C για τρεις ώρες. Τα τελικά προϊόντα συλλέγονται, χαρακτηρίζονται και μελετώνται ως προς την φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα. Κατά την θερμική επεξεργασία του υλικού επιτυγχάνεται η καύση των οργανικών υπολειμμάτων του διαλύτη και της πρόδρομης ένωσης. Ακόμη, σε αυτό το στάδιο λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη της κρυσταλλικής φάσης του διοξειδίου του τιτανίου, που όπως έχει αναφερθεί αποτελεί σημαντική παράμετρο των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων. Πραγματοποιείται, ταυτόχρονα, η πυροσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων με σύζευξη γειτονικών κρυσταλλιτών [84].



Εικόνα 53: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης φωτοκαταλυτών με την μέθοδο A.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε ακόμη μια σύνθεση φωτοκαταλυτών κατά την οποία η απομάκρυνση του διαλύτη δεν επιτυγχάνεται με φυγοκέντρηση αλλά με εξάτμιση. Σε αυτή τη περίπτωση το προκύπτον διάλυμα solC αφήνεται στη θερμοκρασία 80 °C εκτός ψυκτήρα με αποτέλεσμα ο διαλύτης να απομακρύνεται με τη θέρμανση του διαλύματος. Για τον διαχωρισμό των πειραματικών παρασκευών η πειραματική διαδικασία κατά την οποία ο διαλύτης απομακρύνεται με φυγοκέντρηση θα καλείται στο εξής **μέθοδος A**, ενώ εκείνη κατά την οποία ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση θα καλείται **μέθοδος B**.



Εικόνα 54: Σχηματική αναπαράσταση φωτοκαταλυτών με τη μέθοδο B.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη ποσότητα τελειών άνθρακα για την φωτοευαισθητοποίηση του κατά τη σύνθεση του διοξειδίου του τιτανίου στο solA προστέθηκαν τρεις διαφορετικές ποσότητες τελειών άνθρακα και η διαδικασία της σύνθεσης με τη μέθοδο A ακολουθήθηκε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συνθέσεις των φωτοκαταλυτών που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 4: Δείγματα φωτοκαταλυτών που συντέθηκαν με τη μέθοδο A.

Δείγμα	%Cdots
TiO ₂ _A	0
TiO ₂ -Cdots_A15	15%
TiO ₂ -Cdots_A25	25%
TiO ₂ -Cdots_A40	40%

Με την μέθοδο B συντέθηκαν δείγματα νανο-τιτανίας και νανο-τιτανίας ενισχυμένης με 25% τελειών άνθρακα, όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5: Δείγματα φωτοκαταλυτών που συντέθηκαν με τη μέθοδο B.

Δείγμα	%Cdots
TiO ₂ _B	0
TiO ₂ -Cdots_B25	25%

Στο εξής ο όρος τιτανία θα αναφέρεται στη συντιθέμενη νανο-τιτανία.

7.2. Σύνθεση υμενίων

Για την σύνθεση των προστατευτικών υμενίων χρησιμοποιήθηκαν:

- ζυγός ακριβείας
- ποτήρια ζέσεως
- πιπέτες
- μαγνητικός αναδευτήρας
- συσκευή υπερήχων

Η σύνθεση των υδροφοβών προστατευτικών υμενίων micSDS6 και mic34 αναπτύχθηκε στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος “INNOVACONCRETE: Innovative materials and technics for the conservation of the 20th century concrete-based cultural heritage 2018-2020”. Η σύνθεση των υμενίων είναι ακόμη υπό δημοσίευση επομένως παρουσιάζεται συνοπτικά η μεθοδολογία και οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν.

7.2.1. Υμένια micSDS6

Για την σύνθεση του micSDS6 χρησιμοποιείται το αλκοξυσιλάνιο TEOS ως βασική πρόδρομη ένωση του πυριτικού δικτύου και ως υδροφοβικός παράγοντας το PDMS. Ακόμη, προκειμένου να ενισχυθεί η στερεωτική δράση του υλικού, προστίθενται υδροξείδιο του ασβεστίου και οξαλικό οξύ προκειμένου να σχηματιστεί οξαλικό ασβέστιο, το οποίο αποτελεί βασικό συστατικό της πατίνας που εντοπίζεται σε πλήθος αρχιτεκτονικών επιφανειών. Το οξαλικό οξύ παράλληλα, λειτουργεί και ως καταλύτης υδρόλυσης του αλκοξυσιλάνιου. Προκειμένου να ελεγχθεί το πορώδες του συντιθέμενου στερεωτικού, χρησιμοποιείται θεικό δωδεκύλιο νάτριο ή λαουροθειικό νάτριο (Sodium Dodecyl Sulfate -SDS). Το SDS δρα ως επιφανειοδραστική ουσία. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες κατά την σύνθεση υλικών με τη μέθοδο λύματος-πηκτής δίνουν τη δυνατότητα ελέγχου του πορώδους του σχηματιζόμενου υλικού. Η διαδικασία με την οποία πραγματοποιείται ο σχηματισμός του πολυμερικού δικτύου κατά την χρήση ανιονικών επιφανειοδραστικών μορίων όπως το SDS μπορεί να περιγράψει με τον μηχανισμό της συνεργατικής αυτοσυνάθροισης (cooperative self assembly). Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, τα ανιονικά μόρια της επιφανειοδραστικής ουσίας αλληλοεπιδρούν μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb με κατιονικά πυριτικά είδη. Με την απομάκρυνση των μορίων της επιφανειοδραστικής ουσίας δημιουργείται η μεσοπορώδης επιθυμητή δομή. Οι διαλύτες που επιλέγονται για την συγκεκριμένη σύνθεση είναι η ισοπροπανόλη και το διμεθυλοσουλφοξείδιο (Dimethyl Sulfoxide –DMSO). Συγκεκριμένα, ο DMSO είναι πολικός απρωτικός διαλύτης που εξαιτίας του υψηλού σημείου βρασμού του εξατμίζεται πολύ αργά, βοηθώντας έτσι στην αποτροπή δημιουργίας ρωγμών στο τελικό προϊόν. Η σύνθεση του στερεωτικού είναι απλή, οικονομική, ενεργειακά αποδοτική και αρκετά γρήγορη.

7.2.2. Υμένια mic34

Στην σύνθεση του mic34 οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι το αλκοξυσιλάνιο TEOS και το υδροφοβικό εμπορικό προϊόν mem0347G που αποτελείται από PDMS με υδροξυλιομένα άκρα. Ακόμη, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή συμβατότητα με τις αρχιτεκτονικές επιφάνειες, χρησιμοποιείται υδροξείδιο του ασβεστίου και οξαλικό οξύ για τον σχηματισμό οξαλικού ασβεστίου. Ως διαλύτες χρησιμοποιείται η ισοπροπανόλη και το DMSO, όπως στην προηγούμενη σύνθεση, ενώ δεν γίνεται χρήση κάποιας επιφανειοδραστικής ουσίας. Πρόκειται για μια πολύ απλή σύνθεση ενός δοχείου (one pot synthesis), με μικρές ενεργειακές, οικονομικές και χρονικές απαιτήσεις. Το υμένιο που σχηματίζεται μετά την απομάκρυνση των διαλυτών είναι διαφανές και πολύ μικρού πάχους.

7.2.3. Ενσωμάτωση φωτοκαταλυτών σε υμένια

Αρχικά, κατασκευάστηκαν δείγματα του micSDS6 με διάφορες ποσότητες φωτοκαταλυτών TiO₂-Cdots_B25. Διάφορες ποσότητες στερεού καταλύτη προστίθενται στο λύμα micSDS6 και αναδεύονται με μαγνητική ανάδευση για αρκετή ώρα.

Αντίστοιχα, κατασκευάστηκαν δείγματα με βάση το mic34 ενσωματώνοντας τη μικρότερη ποσότητα φωτοκαταλυτών TiO₂_B και TiO₂-Cdots_B25.

Έτσι παρασκευάστηκαν τα εξής δείγματα:

Πίνακας 6: Συντιθέμενα δείγματα υμενίων.

Όνομα	Φωτοκαταλύτης (%)
micSDS6_T	3,3
micSDS6_TC3	3,3
micSDS6_TC6	6,6
micSDS6_TC16	16
micSDS6_TC33	33
mic34_T	3,3
mic34_TC	3,3

7.3. Έλεγχος φωτοκαταλυτικής απόδοσης

7.3.1. Προσδιορισμός κινητικής αποικοδόμησης πορτοκαλί του μεθυλίου

Ο έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δράσης με αποικοδόμηση της χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου πραγματοποιήθηκε τόσο για τους καταλύτες όσο και για τα δείγματα των στερεωτικών στα οποία είχε γίνει ενσωμάτωση φωτοκαταλυτών.

Για τον προσδιορισμό της κινητικής αποικοδόμησης χρησιμοποιήθηκαν:

- πορτοκαλί του μεθυλίου
- σπαθίδα
- αναλυτικός ζυγός
- μαγνητικός αναδευτήρας
- πιπέτες
- ποτήρια ζέσεως
- θάλαμος UV και ορατής ακτινοβολίας

Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα πορτοκαλί του μεθυλίου 5 ppm το οποίο αφήνεται υπό ανάδευση στο σκοτάδι για μία ημέρα προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία ρόφησης-εκρόφησης. Προκειμένου να διαπιστωθεί η παρουσία του φαινομένου της φωτόλυσης της χρωστικής από την ακτινοβολία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα χωρίς την χρήση καταλύτη σε θάλαμο υπεριώδους ακτινοβολίας και ορατής ακτινοβολίας.

Για τους φωτοκαταλύτες 0,040 gr σκόνης δείγματος διαλύονται σε 50 mL διαλύματος 5ppm πορτοκαλί του μεθυλίου (συγκέντρωση καταλύτη 0,8 mg/L). Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση στο σκοτάδι για μία ώρα ώστε να επιτευχθεί η ισορροπία ρόφησης-εκρόφησης. Στη συνέχεια, το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα σε θάλαμο υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. Γίνεται λήψη δείγματος ανάλογα με το δείγμα ανά 15 λεπτά, ανά μία ώρα ή ανά 2 ώρες.[§]

Στη περίπτωση των στερεωτικών, το πείραμα της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης πραγματοποιήθηκε μόνο για τα δείγματα στερεωτικού με 3% φωτοκαταλύτη, τιτανίας και τιτανίας με τελείες άνθρακα. Προκειμένου να επιτευχθεί η συγκέντρωση των 0,8 mg/L, ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα, 1,24 gr στερεωτικού τοποθετούνται σε καπάκι και αφήνονται να στερεοποιηθούν. Έπειτα κονιοποιούνται και προστίθενται σε 50 mL διαλύματος 5 ppm πορτοκαλί του μεθυλίου, και επαναλαμβάνεται το πείραμα όπως στην περίπτωση των φωτοκαταλυτών.

Οι συνθήκες των πειραμάτων συνοψίζονται παρακάτω:

- λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας: Blacklight Blue Lamp Sylvania 15W,
- λάμπα ορατής ακτινοβολίας: Luminux^R Cool Daylight Osram 15W,
- απόσταση δοκιμίου από λάμπα: 15 cm.

[§] Πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικά πειράματα προκειμένου να προσδιοριστεί ο χρόνος αποχρωματισμού και δειγματοληψιών.

7.3.2. Αποχρωματισμός σταγόνας πορτοκαλί του μεθυλίου πάνω σε στερεά δοκίμια υμενίων

Η δοκιμασία αυτή πραγματοποιήθηκε αρχικά στα δείγματα micSDS6_TC3, micSDS6_TC6, micSDS6_TC16, micSDS6_TC33. Με τη χρήση πιπέτας 2 mL από το συντιθέμενο διάλυμα του υμενίου τοποθετούνται σε δισκία και αφήνονται μία μέρα ώστε να στερεοποιηθούν. Έπειτα, με τη χρήση πιπέτας τοποθετείται στο καθένα μία σταγόνα διαλύματος πορτοκαλί του μεθυλίου συγκέντρωσης 10 ppm. Τα δείγματα τοποθετούνται σε θάλαμο υπεριώδους ακτινοβολίας. Στη συνέχεια, ανά τακτά χρονικά διαστήματα μετριέται με φασματοφωτόμετρο η κηλίδα του ρύπου επάνω στα δοκίμια και προσδιορίζεται η αποδόμηση του μέσω της μέτρησης της χρωματικής της διαφοράς των δοκιμίων στη πάροδο του χρόνου.

7.4. Έλεγχος φωτοκαταλυτικής απολύμανσης

Οι μικροβιακές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με τους τρόπους που παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα για κάθε ένα από τους μικροοργανισμούς στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα πειράματα του μικροοργανισμού χωρίς παρουσία καταλύτη σε ηλιακή ακτινοβολία πραγματοποιούνται προκειμένου να διευκρινιστεί η επίδραση της στο μικροοργανισμό. Αντίστοιχα, τα πειράματα παρουσίας καταλύτη χωρίς ακτινοβολία πραγματοποιούνται προκειμένου να αποδειχθεί ένα ο φωτοκαταλύτης είναι εν γένει τοξικός για τον εκάστοτε μικροοργανισμό. Ο φωτοκαταλύτης που επιλέχθηκε για τα πειράματα απολύμανσης είναι ο TiO₂-Cdots_B25, που στις προηγούμενες δοκιμασίες έχει εμφανίσει τα καλύτερα αποτελέσματα.

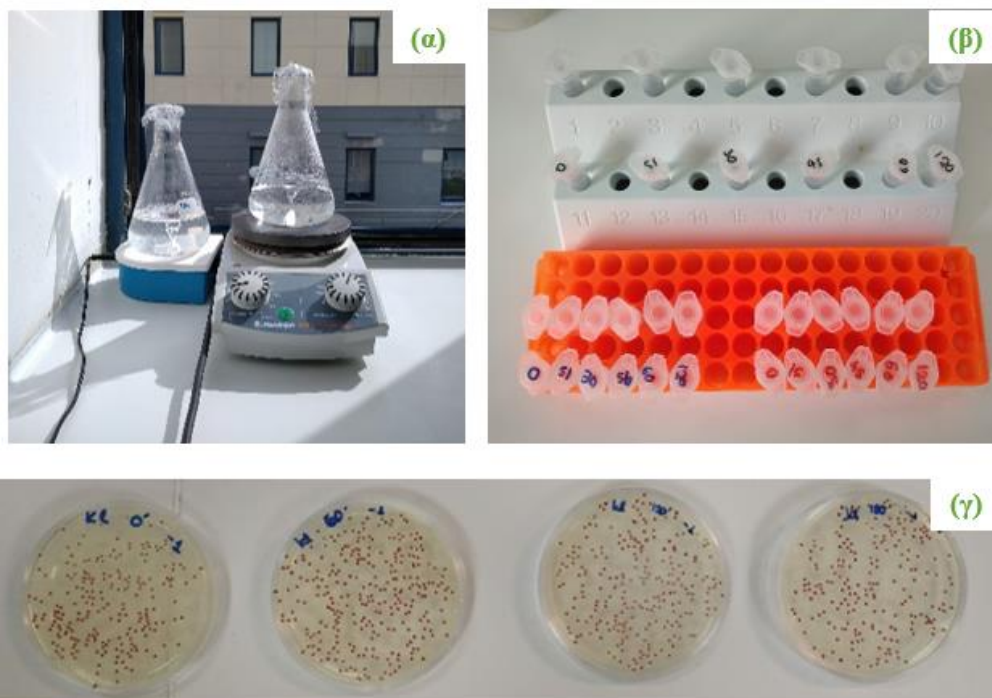
Πίνακας 7: Σχεδιασμός πειραμάτων αντιμικροβιακής δράσης.

Πείραμα	Μικροοργανισμός	Συγκέντρωση μικροοργανισμού	Φωτοκαταλύτης	Συγκέντρωση καταλύτη	Ακτινοβολία
K_CS	Klebsiella Pneumoniae	10 ⁴ cfu/mL	-	-	Ηλιακή Ακτινοβολία
K_TC_CD	>>	10 ⁴ cfu/mL	TiO ₂ -Cdots_B25	35 mg/L	Χωρίς ακτινοβολία
K_TC_S	>>	10 ⁴ cfu/mL	TiO ₂ -Cdots_B25	35 mg/L	Ηλιακή Ακτινοβολία
S_CS	Staphylococcus Aureus	10 ⁴ cfu/mL	-	-	Ηλιακή Ακτινοβολία
S_TC_CD	>>	10 ⁴ cfu/mL	TiO ₂ -Cdots_B25	35 mg/L	Χωρίς ακτινοβολία
S_TC_S	>>	10 ⁴ cfu/mL	TiO ₂ -Cdots_B25	35 mg/L	Ηλιακή ανά μια ώρα
A_CS	Acinetobacter Baumannii	10 ⁴ cfu/mL	-	-	Ηλιακή Ακτινοβολία
A_TC_CD	>>	10 ⁴ cfu/mL	TiO ₂ -Cdots_B25	35 mg/L	Χωρίς Ακτινοβολία
A_TC_S	>>	10 ⁴ cfu/mL	TiO ₂ -Cdots_B25	35 mg/L	Ηλιακή Ακτινοβολία

Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής:

- * Σε κωνική φιάλη των 500 mL προστίθενται 300 mL διαλύματος χλωριούχου νατρίου 0,8% w/w.
- * Στη περίπτωση πραγματοποίησης πειράματος με καταλύτη, στο διάλυμα προστίθενται 10,6 mg φωτοκαταλύτη και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση στο σκοτάδι για τουλάχιστον 20 λεπτά.
- * Ταυτόχρονα, τριβλία με θρεπτικό υλικό Nutrient Agar τοποθετούνται στο ξηραντήρα στους 30 °C, που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία ανάπτυξης των βακτηριακών δεικτών.
- * Κατασκευάζεται εναιώρημα συγκέντρωσης 10^4 cfu/mL μικροοργανισμού διαλυμένου σε χλωριούχο νάτριο 0,8% w/w με τη μέθοδο της φωτομέτρησης:
 - ο Διάλυμα μικροοργανισμών φασματοφωτομετρείται έως ότου να επιτευχθεί ένταση 0,1 που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση μικροοργανισμών 10^8 cfu/mL.
 - ο Με διαδοχικές αραιώσεις κατασκευάζεται εναιώρημα της επιθυμητής συγκέντρωσης.
- * Προστίθεται διάλυμα μικροοργανισμών στη κωνική και αφήνεται υπό ανάδευση ανάλογα με το πείραμα είτε στο παράθυρο, εκτεθειμένο στην ηλιακή ακτινοβολία, είτε σε εσωτερικό χώρο καλυμμένο με αλουμινοχαρτό.
- * Ανά 15 λεπτά λαμβάνεται 1 mL δείγματος από τη κωνική.
- * Μετά από κατάλληλες αραιώσεις ποσότητα δείγματος μεταφέρεται σε τριβλία.
- * Αφού αφεθούν για 20 λεπτά τα τριβλία να απορροφήσουν το διάλυμα, τοποθετούνται σε κλίβανο επώασης των 30 °C.
- * Την επόμενη μέρα, γίνεται καταμέτρηση των αποικιών των τριβλίων με οπτική παρατήρηση.

Σημειώνεται ότι τα πειράματα πραγματοποιούνταν 10-1 π.μ., ώστε η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας να είναι η μέγιστη δυνατή. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τους μήνες του Οκτωβρίου, Νοεμβρίου και Φεβρουαρίου και ημέρες εντονότερης ηλιοφάνειας.



Εικόνα 55: (α) Έκθεση διαλυμάτων φωτοκαταλύτη-μικροοργανισμού σε φυσική ηλιακή ακτινοβολία. (β) Δειγματοληψίες. (γ) Αποικίες σε τριβλίο με θρεπτικό υλικό.

Ενότητα Γ: Συζήτηση αποτελεσμάτων

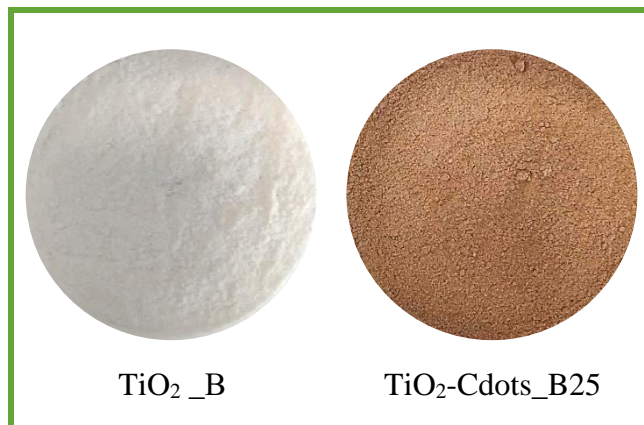
Κεφάλαιο 8: Μακροσκοπική παρατήρηση

8.1. Δείγματα φωτοκαταλυτών

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα δείγματα φωτοκαταλυτών που κατασκευάστηκαν με την μέθοδο A (Εικόνα 56) και τη μέθοδο B (Εικόνα 57).



Εικόνα 56: Νανοδομημένα φωτοκαταλυτών σύνθεσης A.



Εικόνα 57: Νανοδομημένα φωτοκαταλυτών σύνθεσης B.

Από τις παραπάνω εικόνες είναι φανερό πως η προσθήκη τελειών άνθρακα προσδίδει ελαφρώς καφέ χρώμα στα νανοδομημένα καταλυτών. Μάλιστα, παρατηρώντας τα δείγματα της σύνθεσης A, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα αυτών σε τελείες άνθρακα τόσο πιο σκουρόχρωμος είναι ο καταλύτης. Στην περίπτωση της σύνθεσης B, το δείγμα ενισχυμένης τιτανίας παρουσιάζει αρκετά πιο σκούρο χρώμα από όλα τα δείγματα που συντέθηκαν παρότι δεν περιέχει την μεγαλύτερη ποσότητα σε τελείες άνθρακα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι κατά την πειραματική διαδικασία της μεθόδου A, ο διαλύτης απομακρύνεται με φυγοκέντρηση με αποτέλεσμα να υπάρχει πιθανότητα τελείες άνθρακα που δεν έχουν ενσωματωθεί στο δίκτυο του διοξειδίου του τιτανίου να απομακρύνονται μαζί με τον διαλύτη. Έτσι, τα δείγματα της μεθόδου A, είναι πιθανό να περιέχουν εν τέλει μικρότερο ποσοστό τελειών άνθρακα από το προβλεπόμενο και για αυτό να εμφανίζουν πιο ανοιχτό χρώμα. Αντίθετα, στην μέθοδο B, ο διαλύτης εξατμίζεται και οι τελείες άνθρακα που δεν έχουν ενσωματωθεί στη τιτανία δεν απομακρύνονται αλλά παραμένουν στο δείγμα.

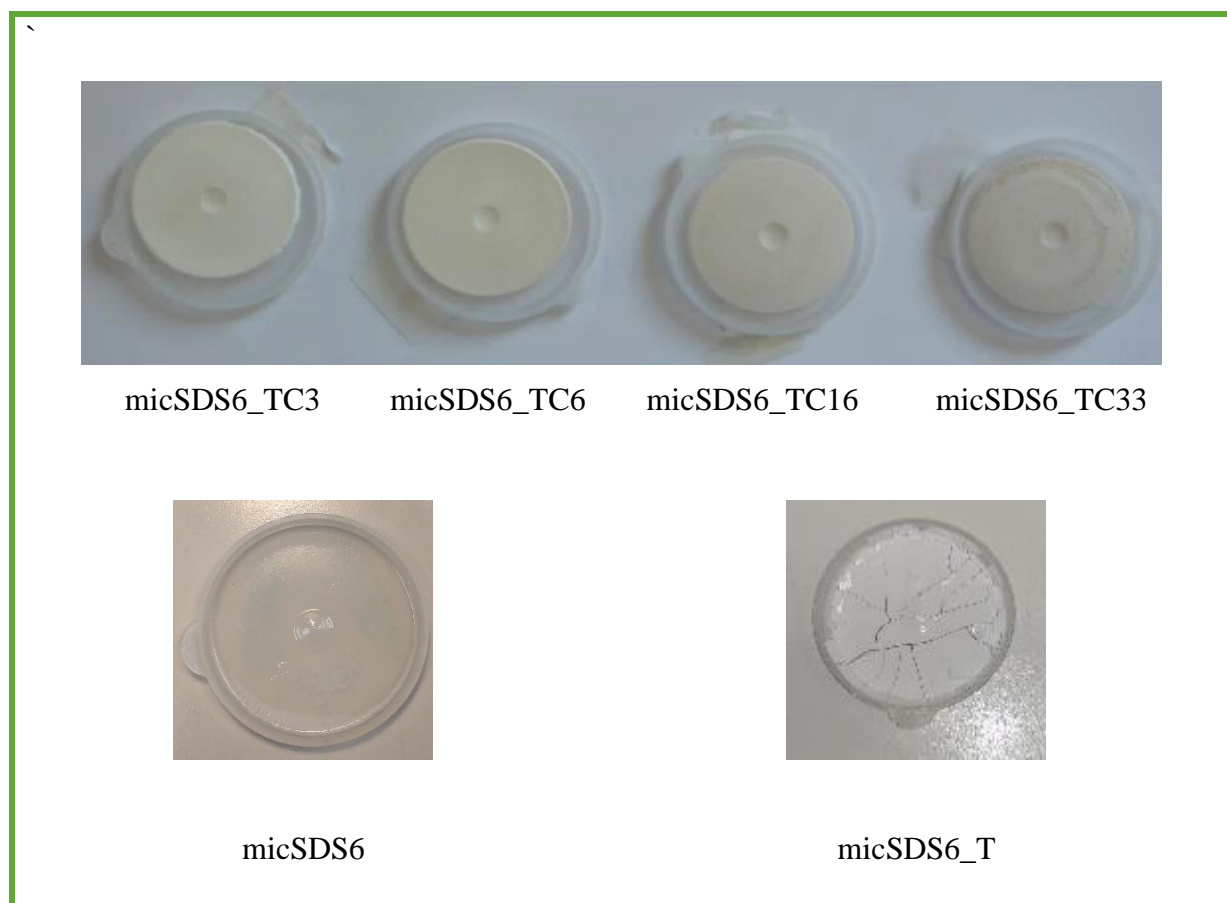
8.2. Δείγματα ενισχυμένων προστατευτικών υμενίων

Οι διαστάσεις των υμενίων που δημιουργήθηκαν είναι παρόμοιες για τα δείγματα που αντιστοιχούν στο ίδιο στερεωτικό. Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται η μέση διάμετρος, και το μέσο πάχος των υμενίων για τα δείγματα των στερεωτικών.

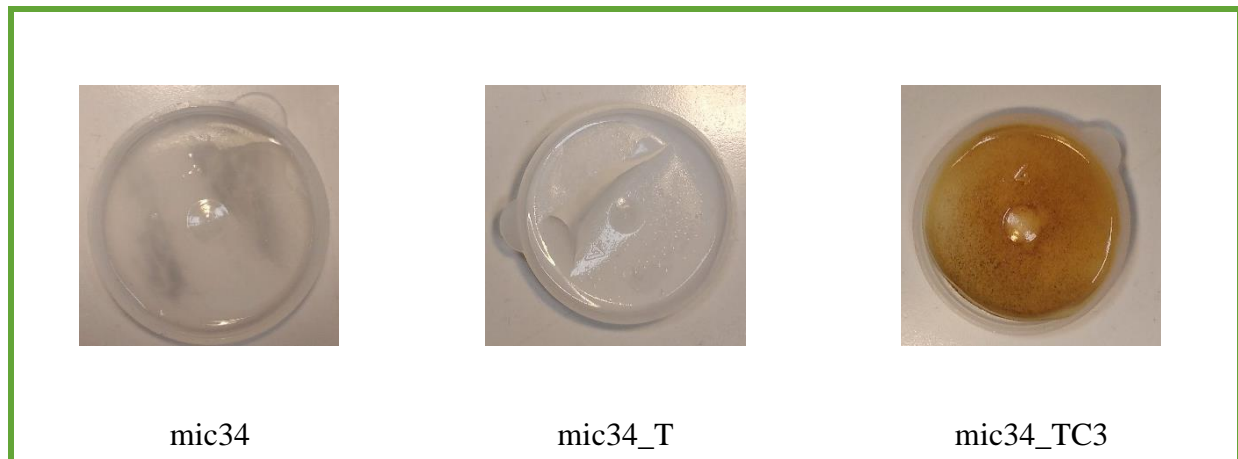
Πίνακας 8: Μέση διάμετρος και πάχος δειγμάτων υμενίων.

Δείγμα	Διάμετρος (mm)	Πάχος (mm)
Δείγματα στερεωτικών micSDS6	30,49	1,21
Δείγματα στερεωτικών mic34	29,77	0,69

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα δείγματα των υμενίων micSDS6 (Εικόνα 58) και mic34 (Εικόνα 59).



Εικόνα 58: Τα δείγματα micSDS6 με διάφορες ποσότητες καταλυτών.



Εικόνα 59: Τα δείγματα mic34 με 3% w/w ποσότητα καταλυτών.

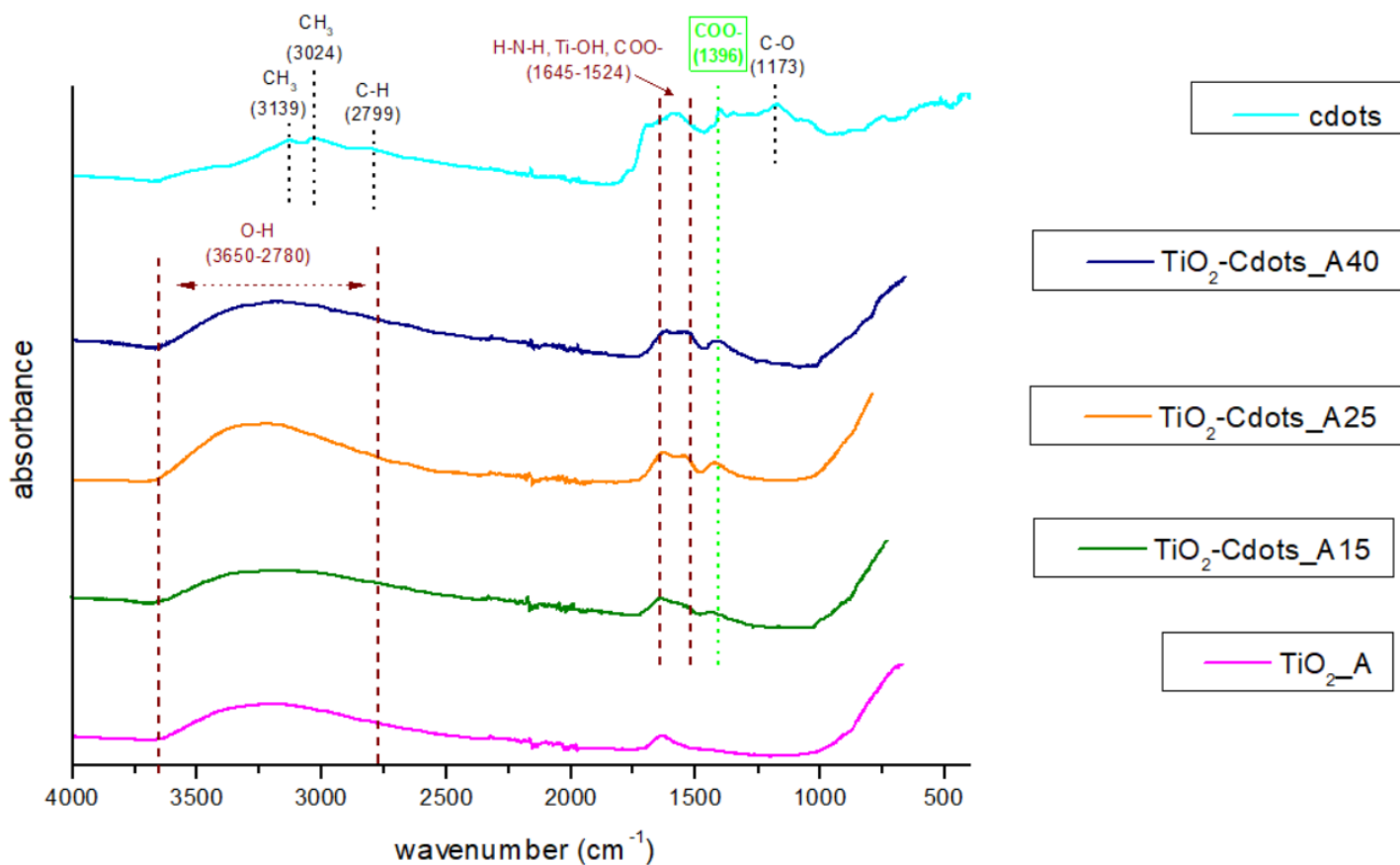
Σύμφωνα με τις παραπάνω εικόνες, τα προστατευτικά υμένια που παρασκευάστηκαν είναι διαφανή στην βασική τους μορφή αλλά η προσθήκη καταλυτών επηρεάζει αισθητά το χρώμα τους. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη τιτανίας και στα δύο υμένια προσδίδει λευκό χρώμα στα δείγματα ενώ η προσθήκη ενισχυμένης τιτανίας με τελείες άνθρακα καφέ. Στην περίπτωση του υμενίου mic34 η προσθήκη του καταλύτη ενισχυμένης τιτανίας φαίνεται να επιδρά αρκετά περισσότερο στο χρώμα του τελικού υμενίου σε σχέση με τα δείγματα του micSDS6.

Κεφάλαιο 9: Χαρακτηρισμός

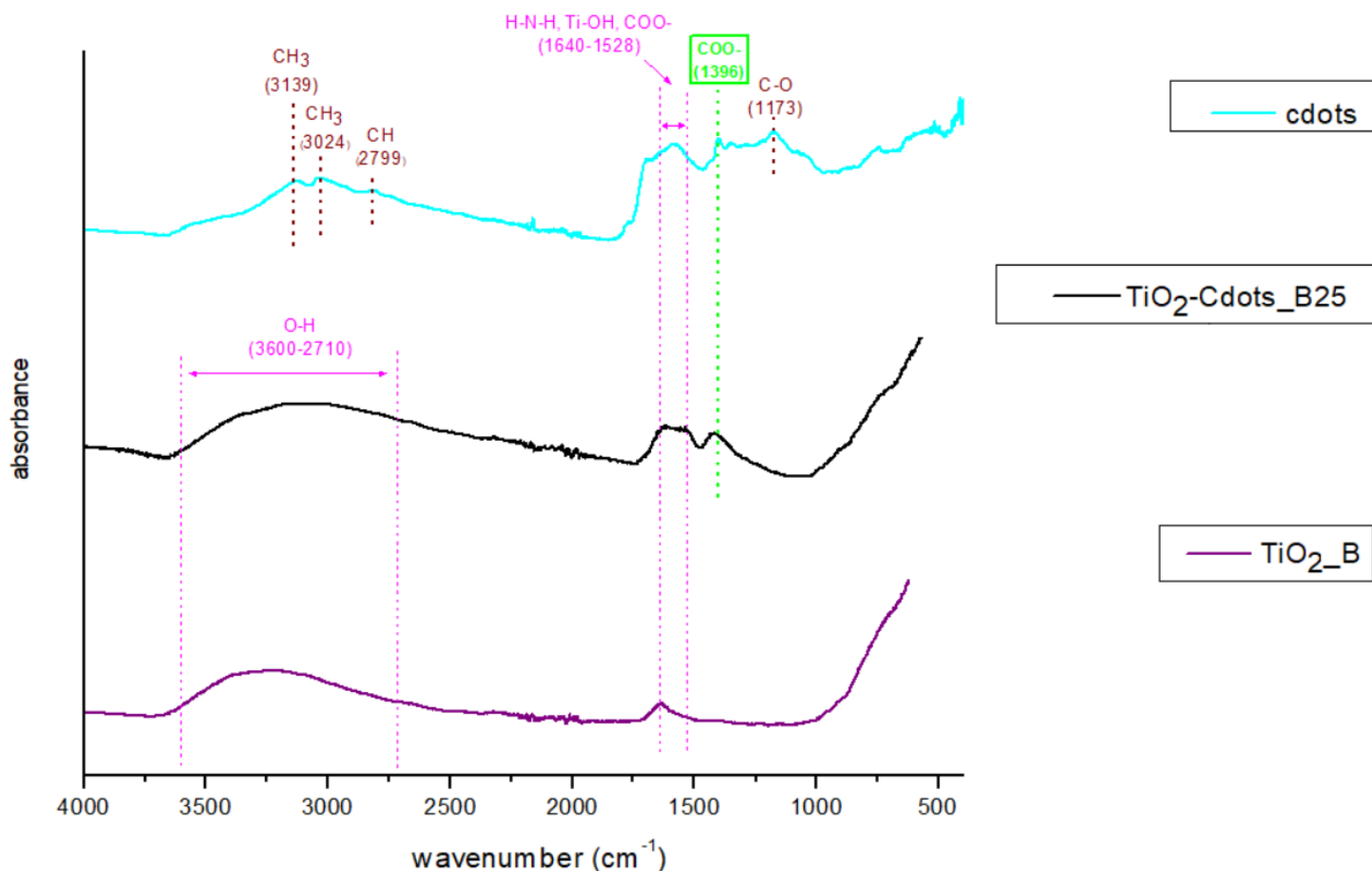
9.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου FTIR χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να διερευνηθεί η σύσταση των δειγμάτων και οι χημικοί δεσμοί που αναπτύσσονται κατά την σύνθεση τόσο των φωτοκαταλυτών όσο και των στερεωτικών με την μέθοδο λύματος-πηκτής.

Στα Διάγραμμα 1 και Διάγραμμα 2 παρουσιάζονται τα φάσματα των στερεών τελειών άνθρακα, του διοξειδίου του τιτανίου και του διοξειδίου του τιτανίου με ενσωματωμένες τελείες άνθρακα, προκειμένου να εξακριβωθεί η επιτυχής σύνθεση των τελειών και του ημιαγωγού, αλλά και η επιτυχής ενσωμάτωση των πρώτων στο δεύτερο για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο σύνθεσης A και τη μέθοδο σύνθεσης B αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1: Φάσματα FTIR νανοσωματιδίων τιτανίας με τελείες άνθρακα σύνθεσης A.



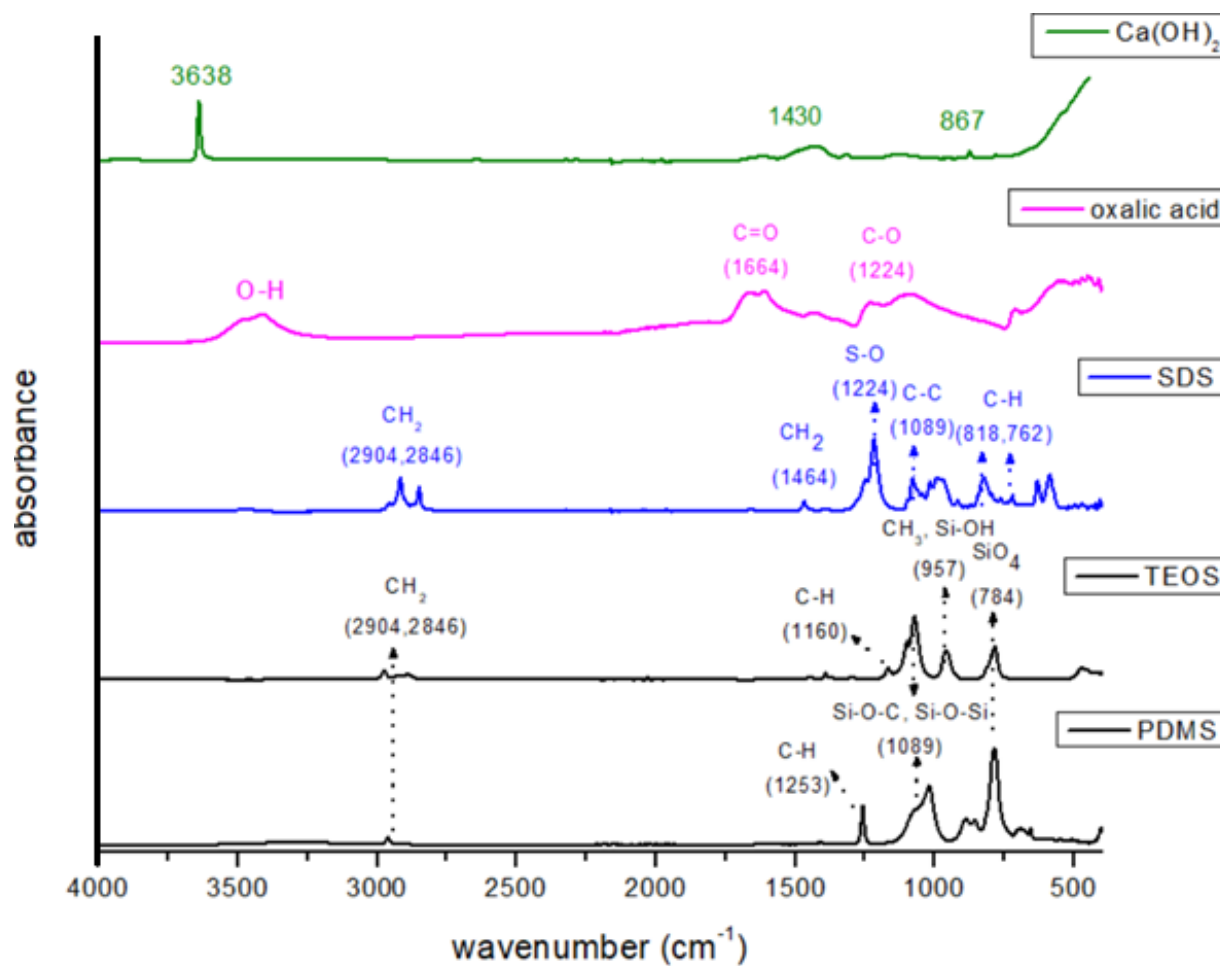
Διάγραμμα 2: Φάσματα FTIR νανοσωματιδίων τιτανίας με τελείες άνθρακα σύνθεσης B.

Όπως φαίνεται παραπάνω, στο φάσμα των Cdots εξακριβώνεται η παρουσία αμιδικών και καρβοξυλικών λειτουργικών ομάδων. Συγκεκριμένα, η κορυφή στα 1173 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού C-O των καρβοξυλικών ομάδων. Η κορυφή στα 1396 cm^{-1} και η ευρεία κορυφή στα 1572 cm^{-1} αποδίδονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσης του δεσμού COO- αντίστοιχα. Η ευρεία κορυφή προκύπτει από την επικάλυψη των κορυφών του COO- με κορυφές που αντιστοιχούν σε δονήσεις δεσμών N-H-N, αποδεικνύοντας έτσι την ύπαρξη αμιδικών ομάδων στα Cdots. Μικρότερης έντασης είναι η κορυφή στα 2799 cm^{-1} που σχετίζεται με δονήσεις τάσης δεσμών C-H (αλκίλια). Οι κορυφές στα 3024 και 3139 cm^{-1} αποδίδονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες, αντίστοιχα, δονήσεις τάσεων του CH₃.

Στα φάσματα του TiO₂_A και TiO₂_B διακρίνεται η κορυφή στα 1640 cm^{-1} που μπορεί να αποδοθεί σε δεσμούς -OH και Ti-OH. Οι πρώτοι οφείλονται στην περίσσεια υδροξυλομάδων στην επιφάνεια των ημιαγωγών και οι δεύτεροι αποδεικνύουν την επιτυχή σύνθεσή τους.

Στα φάσματα των φωτοκαταλυτών TiO₂-Cdots, η επιτυχής ενσωμάτωση των τελειών άνθρακα στο διοξειδίο του τιτανίου επιβεβαιώνεται από την κορυφή στα 1396 cm^{-1} και την ευρεία κορυφή στα $1640-1528 \text{ cm}^{-1}$. Η πρώτη, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του COO-, που εντοπίζεται στις καρβοξυλικές λειτουργικές ομάδα της επιφάνειας των τελειών άνθρακα. Η κορυφή αυτή απουσιάζει από τα φάσματα των δειγμάτων σκέτης τιτανίας, καταδεικνύοντας έτσι την επιτυχή ενσωμάτωση των τελειών άνθρακα στους ενισχυμένους φωτοκαταλύτες. Στην δεύτερη και ευρεία κορυφή, αλληλεπικαλύπτονται κορυφές που αντιστοιχούν σε ασύμμετρες δονήσεις του δεσμού COO-, δονήσεις δεσμών N-H-N και Ti-OH, επιβεβαιώνοντας έτσι την επιτυχή σύνθεση του ημιαγωγού και την ενσωμάτωση των τελειών.

Είναι εμφανές ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα των τελειών άνθρακα στον φωτοκαταλύτη, τόσο ευκρινέστερες είναι οι παραπάνω κορυφές στα φάσματα των φωτοκαταλυτών. Τέλος, το πλατό που εμφανίζεται στα φάσματα όλων των δειγμάτων TiO_2 και $\text{TiO}_2\text{-Cdots}$ στα $2710\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε δονήσεις εκτάσεως του δεσμού O-H και αποδίδεται στην ύπαρξη υγρασίας, ή σε υπόλειμμα υδροξυλομάδων από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην σύνθεση των φωτοκαταλυτών. Μια ακόμη ερμηνεία του πλατό είναι η αλληλοεπικάλυψη κορυφών δεσμών O-H με τις κορυφές δονήσεις δεσμών τάσεων C-H αλκινίων και συμμετρικών και ασύμμετρων δονήσεων τάσεως του CH_3 (όπως σχολιάστηκαν και στο φάσμα των Cdots). Η ύπαρξη των ενώσεων αυτών στα δείγματα σχετίζεται με τη πρόδρομη ένωση του TTIP που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση του διοξειδίου του τιτανίου και υποδηλώνει ότι δεν υδρολύθηκε πλήρως. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με το γεγονός ότι σχεδόν σε όλα τα δείγματα η ποσότητα των νανοσωματιδίων που αποκτήθηκε ήταν μικρότερη της αναμενόμενης.



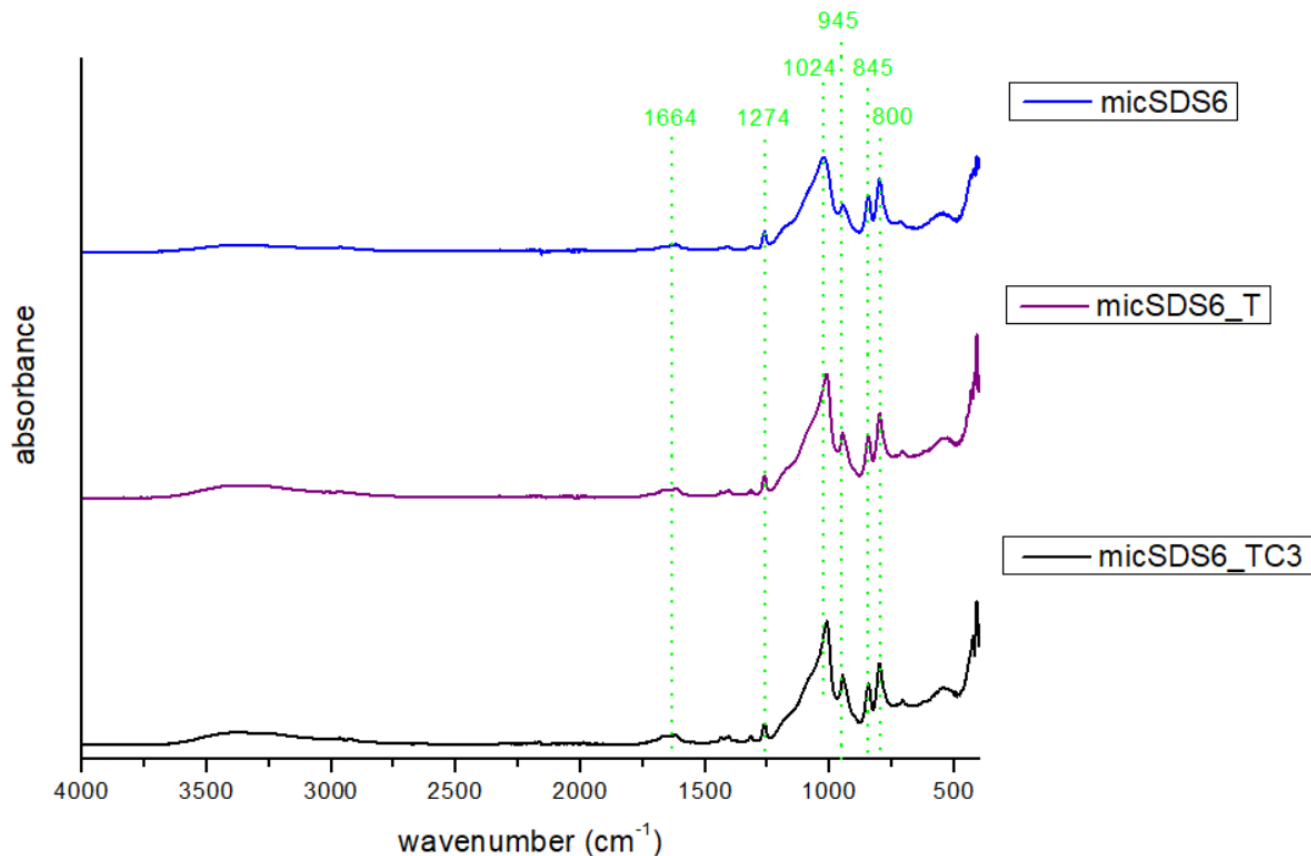
Διάγραμμα 3: Φάσματα FTIR πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση του υμενίου *micSDS6*.

Τα φάσματα των πρώτων υλών χρησιμοποιούνται προκειμένου να εκτιμηθεί η πορεία της σύνθεσης των προστατευτικών υμενίων και η επιτυχής ενσωμάτωση των υδροφοβικών παραγόντων και των φωτοκαταλυτών.

Στο πρώτο φάσμα εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του υδροξειδίου του ασβεστίου, το οποίο αντιδρά με το οξαλικό οξύ προς σχηματισμό οξαλικού ασβεστίου. Στο οξαλικό οξύ εμφανείς είναι οι κορυφές στα 1664 cm^{-1} και 1224 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δονήσεις εκτάσεων των δεσμών C=O και C-O. Οι κορυφές αυτές συναντώνται και στο οξαλικό ασβέστιο, σύμφωνα με την χημική δομή του, συνεπώς ο εντοπισμός τους στα φάσματα των στερεωτικών μπορεί να σχετιστεί είτε με περίσσεια οξαλικού οξέος είτε με την παρουσία οξαλικού ασβεστίου.

Στο φάσμα της επιφανειοδραστικής ουσίας SDS κυριαρχεί η κορυφή στα 1224 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης του δεσμού S-O. Η κορυφή στα 1089 cm^{-1} αποδίδεται σε δεσμούς κάμψης C-C ενώ οι κορυφές στα $818, 762\text{ cm}^{-1}$ σχετίζονται με την ομάδα CH_2 και δονήσεις του δεσμού C-H. Στα 2904 και 2846 cm^{-1} εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές δονήσεων κάμψης και τάσης αντίστοιχα του CH_2 .

Το PDMS εμφανίζει σχεδόν όμοιες κορυφές με αυτές του TEOS εξαιτίας της παρόμοιας χημικής τους μορφής. Και στα δύο φάσματα ξεχωρίζει η κορυφή στα 784 cm^{-1} που αποδίδεται στο τετράεδρο SiO_4 και εκείνη στα 957 cm^{-1} που αποδίδεται από τη μία σε δονήσεις κάμψης της ομάδας $-\text{CH}_3$ και από την άλλη σε δονήσεις έκτασης του δεσμού Si-OH. Η κορυφή στα 1089 cm^{-1} που είναι επίσης κοινή για τις δύο πρώτες ύλες σχετίζονται με δονήσεις έκτασης των δεσμών Si-O-Si και Si-O-C. Στο φάσμα του PDMS ξεχωρίζει ακόμη η κορυφή στα 1253 cm^{-1} των δονήσεων κάμψης του δεσμού C-H που εντοπίζεται στην ομάδα Si- CH_3 .

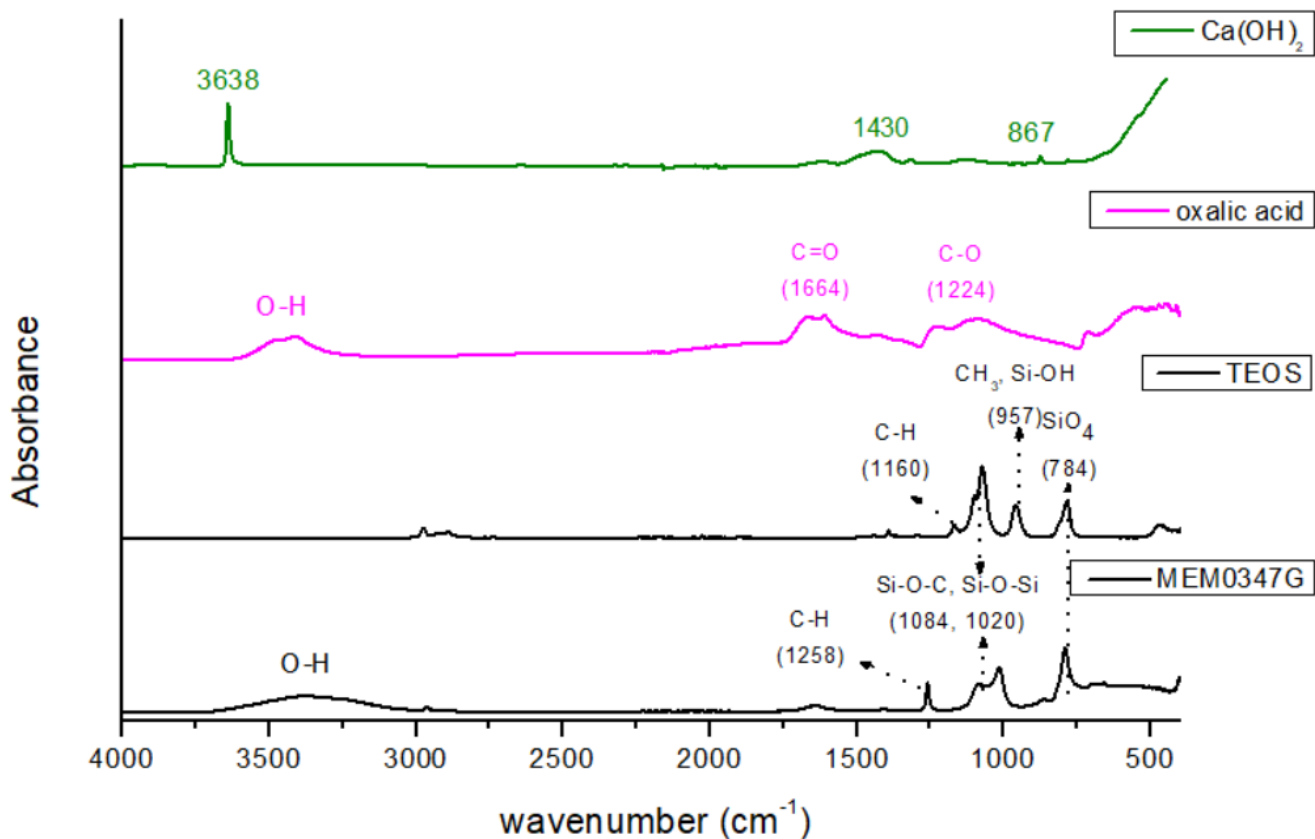


Διάγραμμα 4: Φάσματα FTIR υμενίων micSDS6 με φωτοκαταλύτες.

Όπως είναι εμφανές από το Διάγραμμα 4 η προσθήκη φωτοκαταλυτών στο micSDS6 δεν αποτυπώνεται στο φάσμα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας καθώς η τιτανία δεν δίνει ιδιαίτερο φάσμα, και η ποσότητα της στο υμένιο είναι μικρή. Επομένως, οι κυριότερες κορυφές και στα τρία δείγματα είναι κοινές.

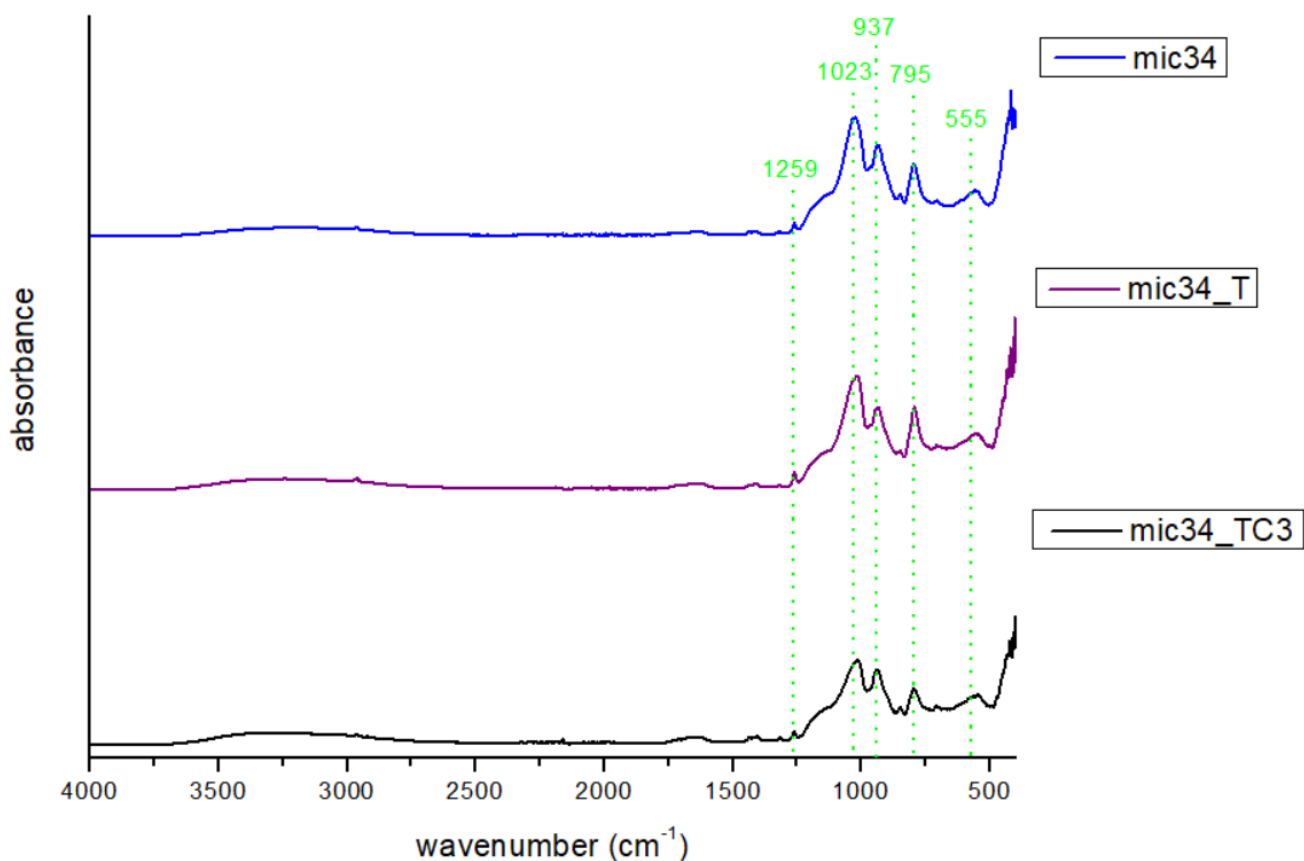
Η κορυφή στα 800 cm^{-1} θεωρείται πως προκύπτει από την μετατόπιση και αλληλοεπικάλυψη της κορυφής που αντιστοιχεί στις δονήσεις του τετραέδρου SiO_4 στα 784 cm^{-1} , με την κορυφή ασύμμετρων δονήσεων δεσμών Si-O-Si στα 790 cm^{-1} . Αυτό αποδίδεται στην μερική υδρόλυση του TEOS και τον σχηματισμό νέων δεσμών Si-O-Si κατά την πορεία της σύνθεσης. Ο σχηματισμός των δεσμών Si-O-Si μπορεί να επιβεβαιωθεί επίσης από την αύξηση της έντασης της κορυφής στα 1024 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O στο πυριτικό δίκτυο που σχηματίζεται από το πολυμερισμό του TEOS. Το παραπάνω, σε συνδυασμό με την κορυφή στα 845 cm^{-1} η οποία βιβλιογραφικά ([137] [138]) σχετίζεται με τον συμπολυμερισμό του TEOS με το PDMS αποδεικνύουν τον επιτυχή σχηματισμό του πυριτικού δικτύου και την ενσωμάτωση του υδροφοβικού παράγοντα. Η τελευταία επιβεβαιώνεται ακόμη από την μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης του C-H στο Si-CH_3 από τα 1253 στα 1274 cm^{-1} η οποία αποδίδεται και αυτή στην αντίδραση συμπολυμερισμού και την επιτυχία της σύνθεσης. Η ασθενέστερη κορυφή στα 1660 cm^{-1} του δεσμού C=O όπως σχολιάστηκε αποδίδεται είτε σε περίσσεια οξαλικού οξέος είτε στο οξαλικό ασβέστιο, βασικό συστατικό του υμενίου. Ακόμη, η κορυφή στα 945 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις του δεσμού Si-O που εμφανίζονται σε χαρακτηριστικά φάσματα silica gel και πυριτικών υάλων. Επιπρόσθετα, παρατηρείται στο φάσμα η απουσία της κορυφής του δεσμού S-O στα 1224 cm^{-1} στο φάσμα του υμενίου αποδεικνύοντας, έτσι, την απομάκρυνση της επιφανειοδραστικής ουσίας μετά το τέλος του σχηματισμού του. Τέλος, η απουσία των κορυφών 1089 και 1160 cm^{-1} του TEOS (βλ. Διάγραμμα 3) από τα φάσματα των υμενίων επιβεβαιώνει την επιτυχή υδρόλυση του TEOS.

Συμπερασματικά από τα φάσματα των υμενίων τεκμηριώνεται η υδρόλυση του TEOS και η ενσωμάτωση του PDMS στο πυριτικό δίκτυο. Συνίσταται η παραπάνω μελέτη προκειμένου να επιβεβαιωθεί η ενσωμάτωση ή και ο εγκλωβισμός των φωτοκαταλυτών στο υβριδικό νανοϋλικό.



Διάγραμμα 5: Φάσματα πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του υμενίου mic34.

Οι βασικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση του υμενίου mic34 είναι όμοιες με εκείνες του micSDS6 με την διαφορά, ότι δε χρησιμοποιείται η επιφανειοδραστική ένωση του SDS και ότι σαν παράγοντας υδροφοβικότητας χρησιμοποιείται το εμπορικό υλικό mem0347G. Από το Διάγραμμα 5 αξίζει να σχολιαστεί περαιτέρω το φάσμα του mem0347G το οποίο υπενθυμίζεται ότι αποτελείται κυρίως από PDMS με υδροξυλιωμένα άκρα. Αυτό εμφανίζει την χαρακτηριστική κορυφή δονήσεων του τετραέδρου SiO_4 στα 784 cm^{-1} και των δονήσεων κάμψης του δεσμού C-H στα 1258 cm^{-1} που απαντώνται και στο φάσμα του PDMS. Χαρακτηριστική είναι επίσης η αλληλοεπικάλυψη των κορυφών στα 1084 και 1020 cm^{-1} που αποδίδονται σε δονήσεις των δεσμών Si-O-C και Si-O-Si αντίστοιχα. Το πλατό που εμφανίζεται μεταξύ των 3000 και 3600 cm^{-1} σχετίζεται με δονήσεις του δεσμού O-H που αποδίδονται τόσο στην ύπαρξη υγρασίας όσο και στα υδροξυλιωμένα άκρα του υδρόφοβου υλικού.

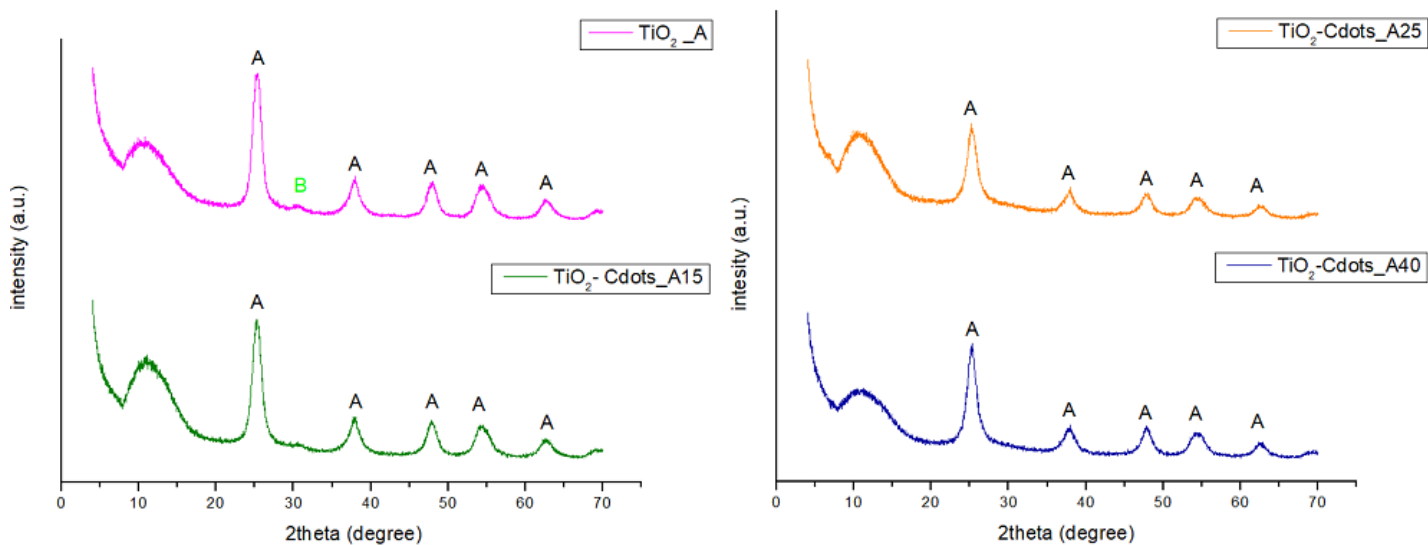


Διάγραμμα 6: Φάσματα FTIR υμενίου mic34 με φωτοκαταλύτες.

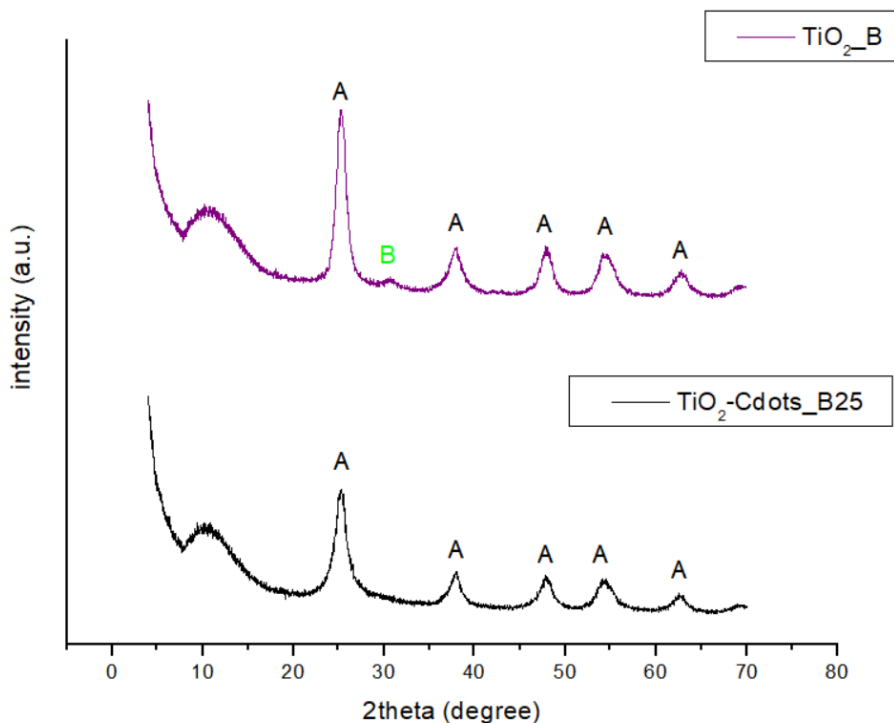
Και στην περίπτωση των φασμάτων του mic34, οι κορυφές για τα τρία δείγματα είναι κοινές και δεν μπορεί να προσδιοριστεί η ενσωμάτωση των ημιαγωγών σε αυτά για τους λόγους που ήδη έχουν αναφερθεί για το προηγούμενο υμένιο. Η κορυφή στα 795 cm^{-1} προκύπτει από μετατόπιση της κορυφής στα 790 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις δεσμών Si-O-Si εξαιτίας του συμπολυμερισμού του TEOS και του υδροφοβικού παράγοντα. Δύο ακόμη χαρακτηριστικές κορυφές πυριτικών δικτύων που εμφανίζονται και στα τρία φάσματα είναι αυτή στα 945 και 1023 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δονήσεις του δεσμού Si-O και επιβεβαιώνουν την επιτυχή σύνθεση του στερεωτικού. Τέλος, η κορυφή στα 1259 cm^{-1} αποδεικνύει την επιτυχή ενσωμάτωση του υδροφοβικού παράγοντα στο στερεωτικό αφού αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H που απαντώνται στο PDMS βασικό συστατικό του mem0347G.

9.2.Περιθλαση ακτίνων X (XRD)

Αρχικά μελετήθηκε η κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου και του διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένου με τελείες άνθρακα. Στα Διάγραμμα 7 και Διάγραμμα 8 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο.



Διάγραμμα 7: Περιθλασιογράμματα XRD των φωτοκαταλυτών σύνθεσης A.



Διάγραμμα 8: Περιθλασιογράμματα φωτοκαταλυτών σύνθεσης B.

Οι κορυφές συγκρίνονται με τις πρότυπες τιμές για τις κρυσταλλικές μορφές του διοξειδίου του τιτανίου που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 3.

Το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος υπολογίζεται με βάση την εξίσωση Scherrer (6.2-2) όπου $\kappa=0,92$ (σφαιρικά σωματίδια) και $\lambda=0,15418$ nm (ακτίνες X του περιθλασίμετρου), ενώ το πλάτος των κορυφών προσδιορίζεται από τα φάσματα.

Όσον αφορά το ποσοστό του ανατάση, εφόσον τα νανοσωματίδια δεν εμφανίζουν καθόλου μορφές ρουτυλίου, χρησιμοποιείται η εξίσωση που προτείνει ο Zanatta A.R [139] τροποποιημένη ώστε να λαμβάνει υπόψη το ποσοστό του μπρουκίτη. Έτσι, η εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$x_A = \frac{I_{A(101)}}{I_{A(101)} + I_{B(121)}} \quad 9-1$$

όπου x_A το ποσοστό του ανατάση, I_A η ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 1 0 1 του ανατάση και I_B η ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 1 2 1 του μπρουκίτη.

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές, τα κρυσταλλικά επίπεδα στα οποία αντιστοιχούν, το μέγεθος των νανοσωματιδίων και το ποσοστό τους στη κυρίαρχη κρυσταλλική μορφή του ανατάση.

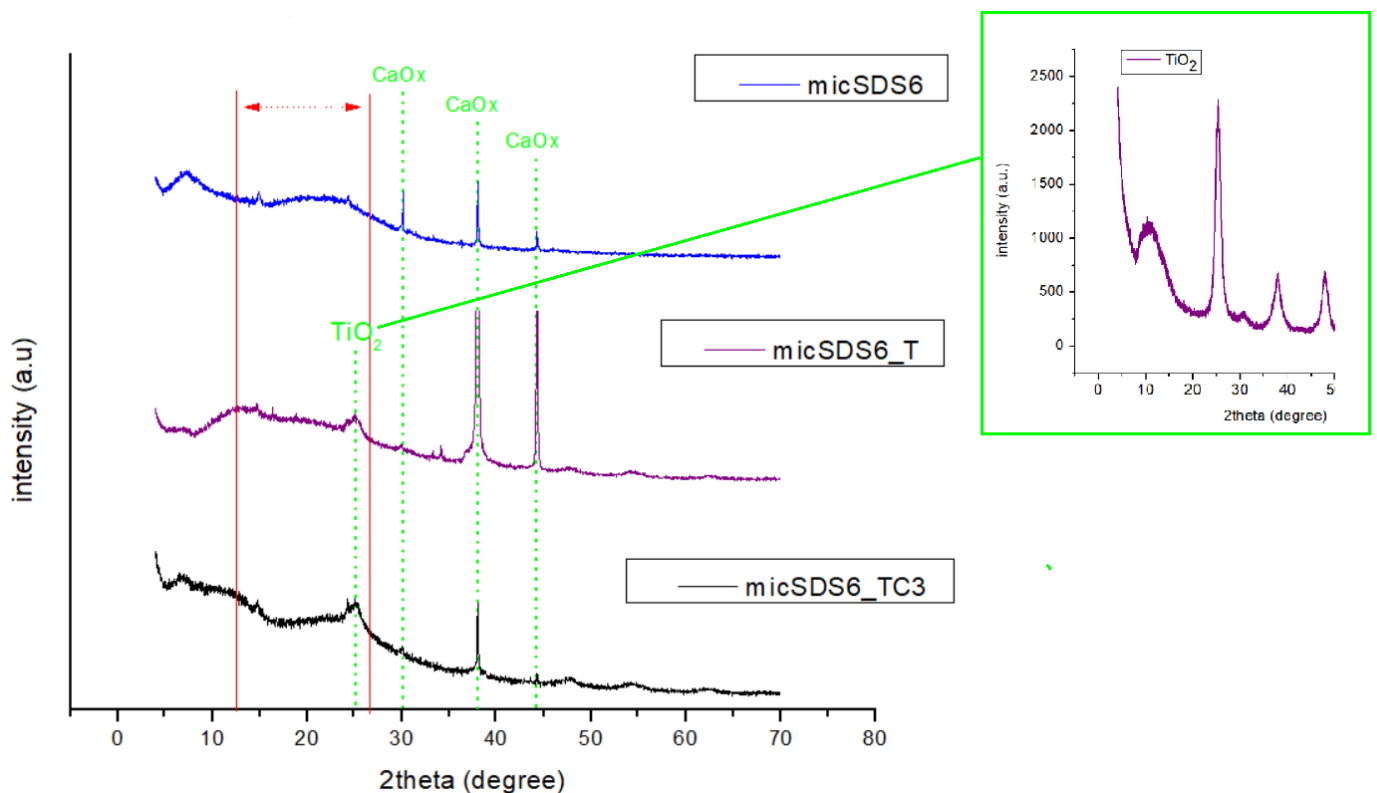
Πίνακας 9: Σύνοψη αποτελεσμάτων XRD. Κρυσταλλικές μορφές, κρυσταλλικά επίπεδα, μέγεθος νανοσωματιδίων.

Δείγμα	Γωνία 2θ (°) κορυφής	Κρυσταλλική δομή	Κρυσταλλικό επίπεδο	β ₀ (°)	D (nm)	Σύνοψη
TiO ₂ _A	25,31	Ανατάσης	1 0 1	1,44	25,00	D_{average}= 12,41 nm %Anatase = 91,5
	30,50	Μπρουκίτης	1 2 1	3,21	9,31	
	38,02	Ανατάσης	0 0 4	1,71	14,01	
	48,05	>>	2 0 0	1,68	11,29	
	54,96	>>	2 1 1	2,30	7,21	
	62,66	>>	2 0 4	1,90	7,65	
TiO ₂ - Cdots_A15	25,30	Ανατάσης	1 0 1	1,52	23,69	D_{average}= 12,82 nm %Anatase = 100
	37,94	>>	0 0 4	1,74	13,80	
	47,90	>>	2 0 0	1,65	11,53	
	54,93	>>	2 1 1	2,24	7,40	
	62,67	>>	2 0 4	1,89	7,69	
TiO ₂ - Cdots_A25	25,29	Ανατάσης	1 0 1	1,79	20,13	D_{average}= 11,29 nm %Anatase = 100
	37,93	>>	0 0 4	1,97	12,19	
	47,72	>>	2 0 0	1,83	10,43	
	54,92	>>	2 1 1	2,55	6,51	
	62,58	>>	2 0 4	2,03	7,17	
TiO ₂ - Cdots_A 40	25,29	Ανατάσης	1 0 1	1,60	22,52	D_{average}= 12,07 nm %Anatase = 100
	37,98	>>	0 0 4	2,09	11,48	
	47,82	>>	2 0 0	1,60	11,91	
	54,81	>>	2 1 1	2,41	6,90	
	62,59	>>	2 0 4	1,93	7,54	
TiO ₂ _B	25,29	Ανατάσης	1 0 1	1,37	26,19	D_{average}= 13,00 nm %Anatase = 91,5
	30,69	Μπρουκίτης	1 2 1	2,64	11,24	
	37,89	Ανατάσης	0 0 4	1,77	13,61	
	47,86	>>	2 0 0	1,61	11,80	
	54,45	>>	2 1 1	2,22	7,52	
	62,81	>>	2 0 4	1,90	7,62	
TiO ₂ -Cdots _B25	25,33	Ανατάσης	1 0 1	1,68	21,38	D_{average}= 12,51 nm %Anatase = 100
	37,98	>>	0 0 4	1,61	14,87	
	47,90	>>	2 0 0	1,70	11,19	
	54,22	>>	2 1 1	2,33	7,22	
	62,52	>>	2 0 4	1,84	7,91	

Όπως προκύπτει από τα περιθλασιογράμματα, η κυρίαρχη κρυσταλλική δομή όλων των δειγμάτων είναι αυτή του ανατάση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση των δειγμάτων τιτανίας χωρίς προσθήκη τελειών άνθρακα όπου και στις δύο μεθόδους σύνθεσης- $\text{TiO}_2\text{-A}$ και $\text{TiO}_2\text{-B}$ εμφανίζεται ακόμη μια ασθενής κορυφή στις $30,69^\circ$ που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 1 2 1 της κρυσταλλικής δομής του μπρουκίτη [140].

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών των φωτοκαταλυτών όπως προσδιορίστηκε από την εξίσωση Scherrer κυμαίνεται από 11,29 έως 13,00 nm. Δε φαίνεται να υπάρχει κάποια ακριβής εξάρτηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών από την ποσότητα των τελειών άνθρακα, όμως γενικά φαίνεται ότι η προσθήκη Cdots κατά τη σύνθεση του ημιαγωγού μπορεί να οδηγήσει σε σύνθεση κρυσταλλιτών μικρότερου μεγέθους.

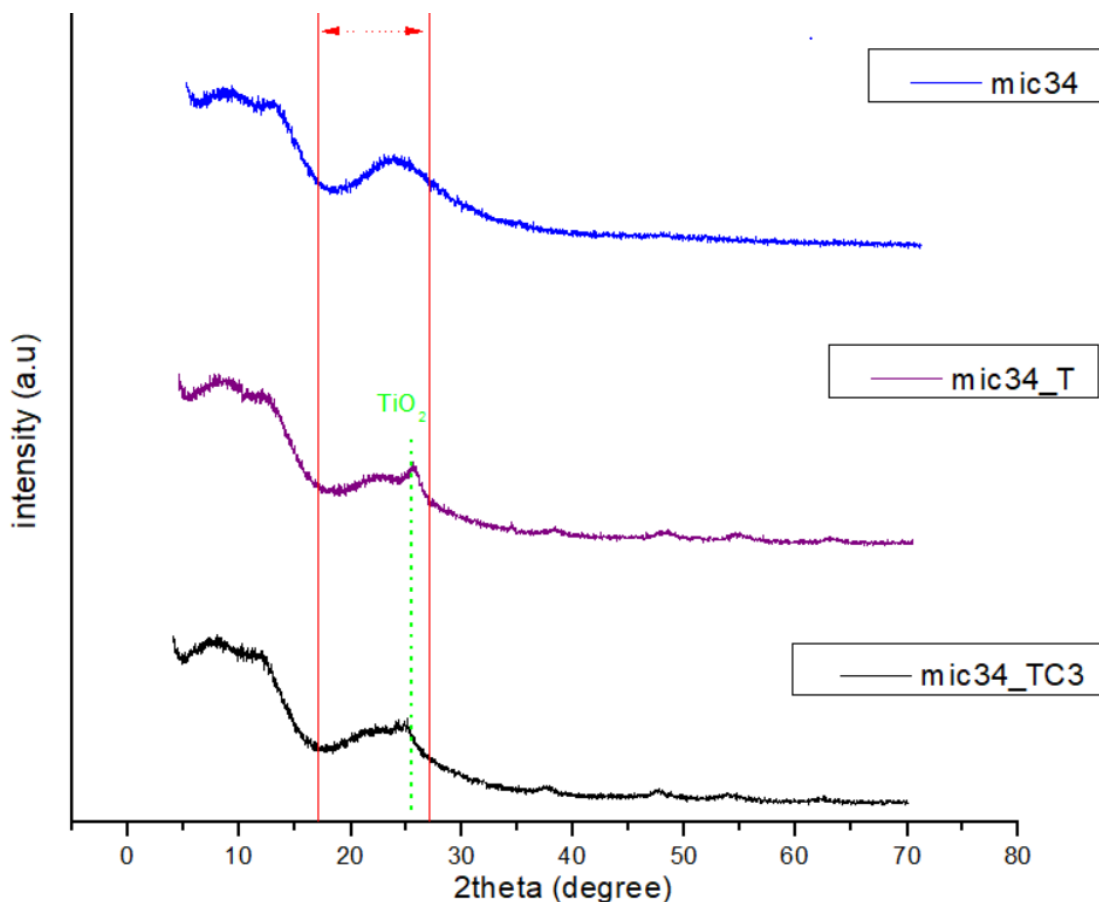
Στην συνέχεια, μελετήθηκαν με περιθλασιμετρία τα δείγματα προστατευτικών υμενίων με προσθήκη φωτοκαταλυτών. Στο Διάγραμμα 9 και το Διάγραμμα 10 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των ενισχυμένων micSDS6 και mic34 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 9: Περιθλασιόγραμμα XRD των δειγμάτων υμενίων micSDS6 χωρίς φωτοκαταλύτη, με διοξείδιο του τιτανίου και με διοξείδιο του τιτανίου ενισχυμένο με τελείες άνθρακα.

Στα παραπάνω φάσματα χαρακτηριστικές είναι οι κορυφές που αντιστοιχούν σε γωνίες 2θ $30,34^\circ$, $38,24^\circ$ και $44,42^\circ$, οι οποίες εμφανίζονται με διαφορετικές εντάσεις και στα τρία δείγματα. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία ([82]) σχετικών υλικών, οι κορυφές αυτές αποδίδονται σε διάφορες ένυδρες κρυσταλλικές μορφές του οξαλικού ασβεστίου. Το οξαλικό ασβέστιο (CaOx) αποτελεί το προϊόν της αντίδρασης του υδροξειδίου του ασβεστίου με οξαλικό οξύ κατά την σύνθεση του υμενίου. Το CaOx αποτελεί βασικό συστατικό της πατίνας των μαρμάρων, εξασφαλίζοντας έτσι τη συμβατότητα του υμενίου με πιθανές αρχιτεκτονικές επιφάνειες που μπορεί να εφαρμοστεί. Ακόμη, στα δείγματα micSDS6 και micSDS6_T εμφανίζεται ένα ελαφρό πλατό που αντιστοιχεί

στην άμορφη πυριτική μήτρα του στερεωτικού. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η κορυφή στις $25,30^\circ$ που εμφανίζεται μόνο στα φάσματα των micSDS6_T και micSDS6_TC3. Η κορυφή αυτή, όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα φάσματα, μπορεί να σχετιστεί με ένα κρυσταλλικό επίπεδο της μορφής του ανατάση του TiO_2 , επιβεβαιώνοντας έτσι την ενσωμάτωση των ημιαγωγών στα στερεωτικά. Βέβαια, στις ίδιες μοίρες εντοπίζεται και κορυφή του CaOx που η παρουσία του έχει επιβεβαιωθεί από προηγούμενες κορυφές, όμως η απουσία της κορυφής από το φάσμα του μη ενισχυμένου στερεωτικού micSDS6 μπορεί να επαληθεύσει την αρχική εκτίμηση της επιτυχούς ενσωμάτωσης των φωτοκαταλυτών στα δείγματα. Στο δείγμα micSDS6_T δεν παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή του μπρουκίτη πιθανόν εξαιτίας της μικρής έντασης που παρουσιάζει ακόμη και στα φάσματα του ίδιου του ημιαγωγού.

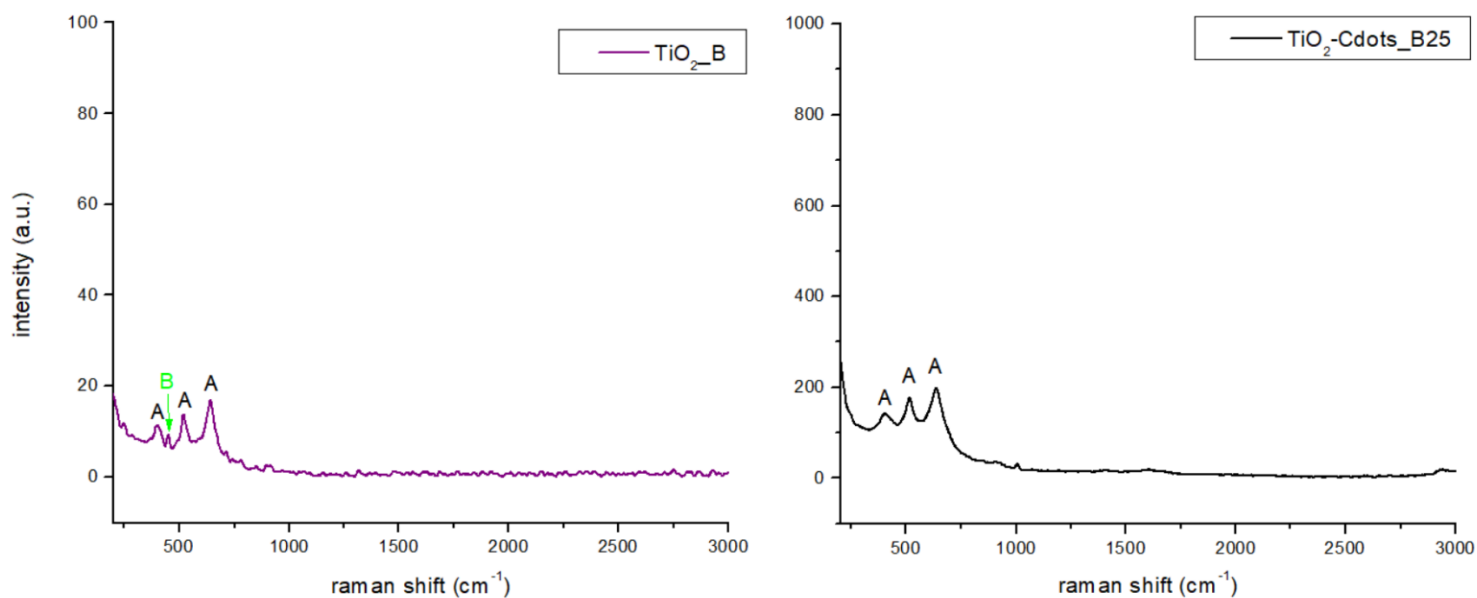


Διάγραμμα 10: Περιθλασιογράμματα XRD των δειγμάτων υμενίων mic34 χωρίς φωτοκαταλύτη, με διοξείδιο του τιτανίου και με διοξείδιο του τιτανίου ενισχυμένο με τελείες άνθρακα.

Στην περίπτωση του mic34 εμφανίζεται το χαρακτηριστικό πλατό μεταξύ των τιμών γωνιών 2θ 15-25°. Το πλατό αυτό όπως και στην προηγούμενη περίπτωση αποδίδεται στην άμορφη πυριτική φάση που κυριαρχεί στα στερεωτικά που προέρχονται από αλκοξυσιλάνια. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η απουσία κορυφών CaOx στα δείγματα, η οποία μπορεί να οφείλεται είτε στην παρουσία άμορφου CaOx στα δείγματα, είτε στην αποτυχία σύνθεσης της ένωσης κατά τη σύνθεση των υμενίων. Κατά αντιστοιχία με τα δείγματα του προηγούμενου υμενίου, στα φάσματα περιθλασιμετρίας των mic34_T και mic34_TC3 παρατηρείται η κορυφή στις $25,30^\circ$ που αποδίδεται στον ανατάση και επιβεβαιώνει την ενσωμάτωση των ημιαγωγών στα υμενία.

9.3. Φασματοσκοπία Raman

Η μελέτη των συντιθέμενων φωτοκαταλυτών με φασματοσκοπία RAMAN αποσκοπεί στην εξακρίβωση της κρυσταλλικής δομής του διοξειδίου του τιτανίου που επετεύχθη κατά την εργαστηριακή σύνθεση. Στο Διάγραμμα 11 παρουσιάζονται τα φάσματα διοξειδίου του τιτανίου και διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένου με τελείες άνθρακα αντίστοιχα που κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο σύνθεσης B. Τα δείγματα της A σύνθεσης δεν έδωσαν ευκρινή φάσματα στο συγκεκριμένο μήκος κύματος που χρησιμοποιήθηκε.



Διάγραμμα 11: Φάσμα RAMAN διοξειδίου του τιτανίου και διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένου με τελείες άνθρακα σύνθεσης B.

Στο δείγμα του TiO_2_B ξεχωρίζουν οι κορυφές $395, 514, 640 \text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στις κορυφές του ανατάση 395 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}) και 639 cm^{-1} (E_g) [141]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ασθενής κορυφή στα 449 cm^{-1} η οποία μπορεί να αποδοθεί στη κρυσταλλική μορφή του μπρουκίτη σύμφωνα με την βιβλιογραφία και στην κορυφή 449 cm^{-1} (B_{1g}), επιβεβαιώνοντας έτσι την πιθανή παρουσία της κρυσταλλικής μορφής στον καταλύτη και τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων X για το δείγμα [142] [143].

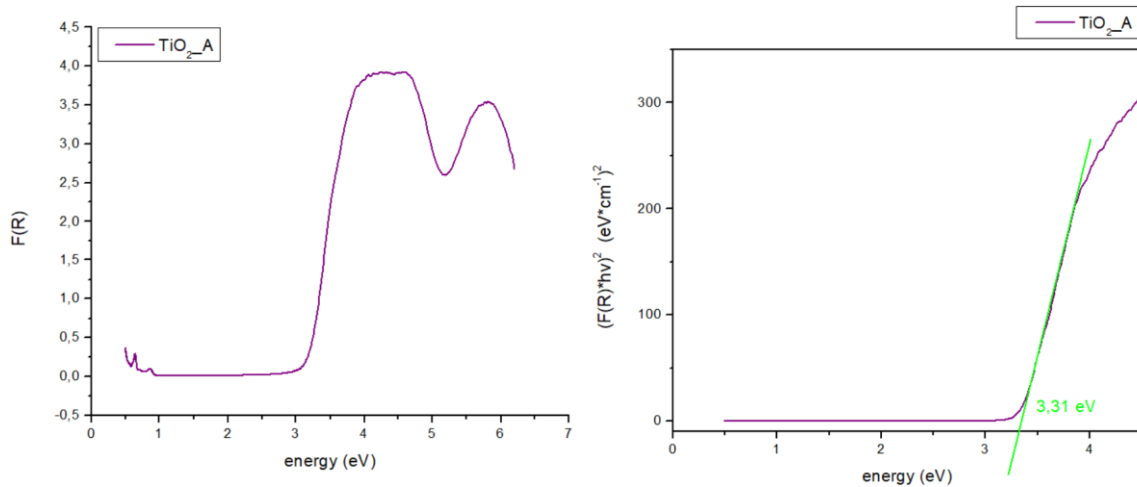
Στο φάσμα του δείγματος $\text{TiO}_2\text{-Cdots_B25}$ όλες οι κορυφές που εμφανίζονται ($395, 514, 638 \text{ cm}^{-1}$) αποδίδονται στην κρυσταλλική μορφή του ανατάση κατά αντιστοιχία με το προηγούμενο δείγμα.

Με φασματοσκοπία Raman δεν επετεύχθη η μελέτη των δειγμάτων των υμενίων με ενσωματωμένους φωτοκαταλύτες.

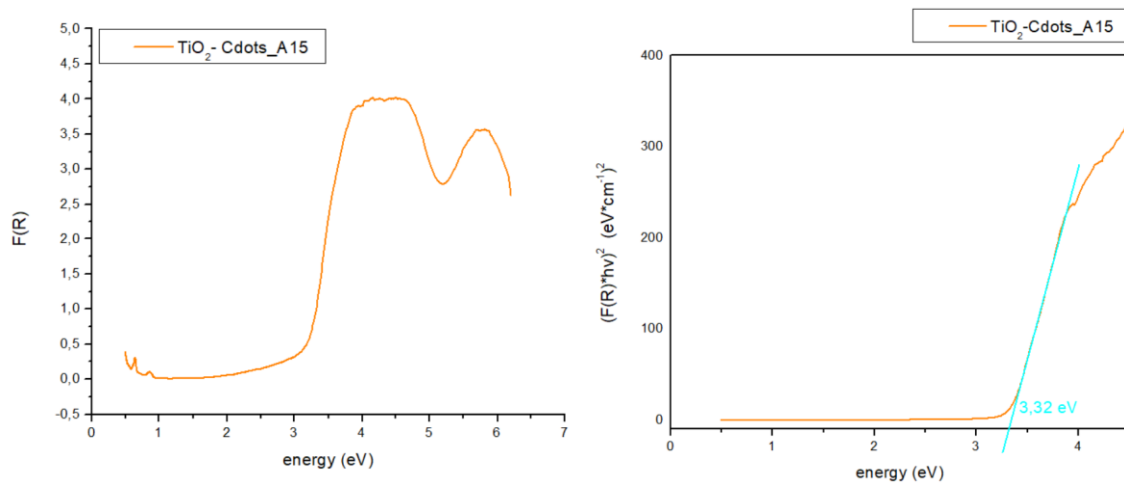
Κεφάλαιο 10: Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης

10.1. Προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος

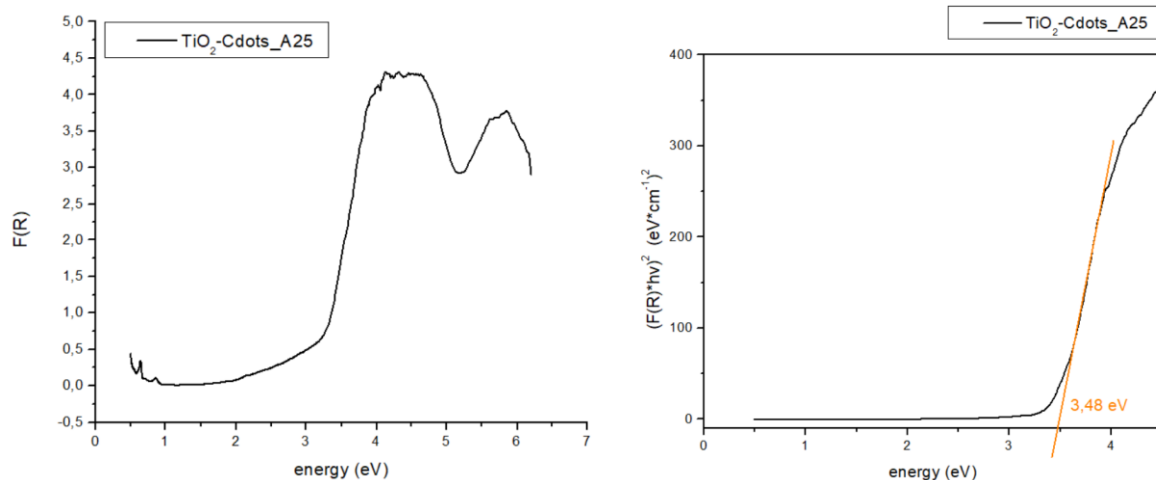
Ο προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος πραγματοποιήθηκε με τη διαδικασία που αναπτύχθηκε στην ενότητα [6.3.1](#) για τα δείγματα των καταλυτικών νανοσωματιδίων τιτανίας και τιτανίας ενισχυμένης με άνθρακα. Παρακάτω στον παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης καθώς και οι γραφικές παραστάσεις που οδήγησαν στην εξαγωγή των αποτελεσμάτων.



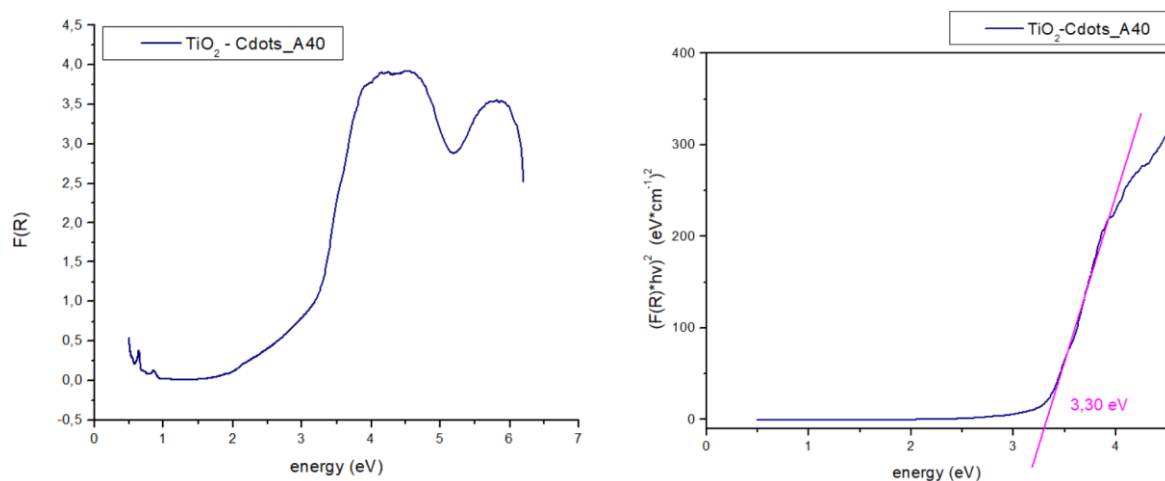
Διάγραμμα 12: Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος δείγματος $\text{TiO}_2\text{-A}$.



Διάγραμμα 13: Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος δείγματος $\text{TiO}_2\text{-Cdots_A15}$.



Διάγραμμα 14: Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος $\text{TiO}_2\text{-Cdots_A25}$.

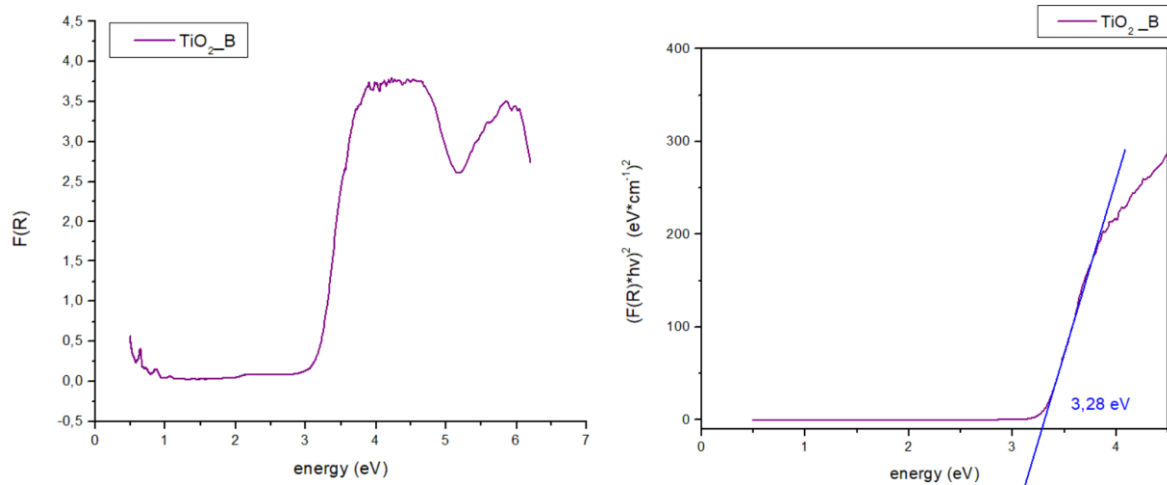


Διάγραμμα 15: Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος $\text{TiO}_2\text{-Cdots_A40}$.

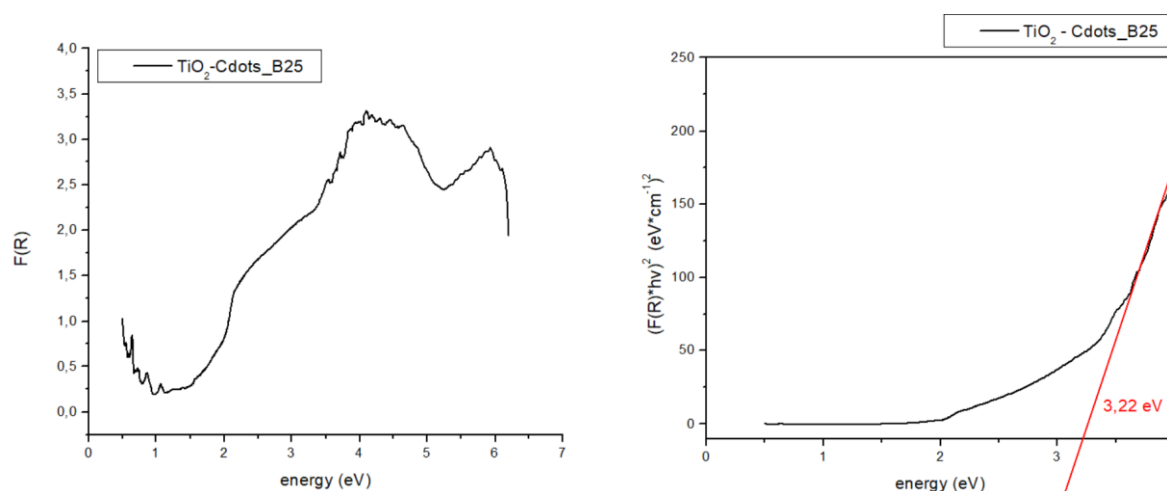
Πίνακας 10: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα φωτοκαταλυτών σύνθεσης A.

Δείγμα	Ενεργειακό Χάσμα (eV)	Ποσοστό Μεταβολής
$\text{TiO}_2\text{-A}$	3,31	-
$\text{TiO}_2\text{-Cdots_A15}$	3,32	+0,3%
$\text{TiO}_2\text{-Cdots_A25}$	3,48	+5,1%
$\text{TiO}_2\text{-Cdots_A40}$	3,30	-0,3%

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα η προσθήκη τελειών άνθρακα με την μέθοδο σύνθεσης A δεν επιτυγχάνει την αισθητή μείωση του ενεργειακού χάσματος του φωτοκαταλύτη. Μάλιστα, σε ορισμένες περιπτώσεις το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται αισθητά. Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος που υπολογίζονται είναι παραπλήσιες και κυμαίνονται στα όρια του λάθους, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να εξαχθούν σαφή αποτελέσματα για την μείωση του ενεργειακού χάσματος των καταλυτών με τη προσθήκη τελειών άνθρακα.



Διάγραμμα 16: Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος $\text{TiO}_2\text{-B}$.



Διάγραμμα 17: Γράφημα ανάκλασης και ενεργειακού χάσματος $\text{TiO}_2\text{-Cdots_B25}$.

Πίνακας 11: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα φωτοκαταλυτών σύνθεσης B.

Δείγμα	Ενεργειακό Χάσμα (eV)	Ποσοστό Μεταβολής
$\text{TiO}_2\text{-B}$	3,28	-
$\text{TiO}_2\text{-B25}$	3,22	-1,8%

Στην δεύτερη περίπτωση σύνθεσης, η προσθήκη τελειών άνθρακα οδηγεί σε αισθητή μείωση του ενεργειακού χάσματος και την δημιουργία ενός φωτοκαταλύτη που δύναται να ενεργοποιηθεί στην ορατή ακτινοβολία. Συγκριτικά με την προηγούμενη μέθοδο, το ενεργειακό χάσμα της τιτανίας $\text{TiO}_2\text{-B}$ είναι μικρότερο από εκείνο της τιτανίας $\text{TiO}_2\text{-A}$, ενώ το ενεργειακό χάσμα των 3,22 eV του δείγματος $\text{TiO}_2\text{-Cdots_25B}$ είναι το μικρότερο από όλα τα δείγματα και των δύο τρόπων σύνθεσης.

Επομένως, θεωρείται ότι η σύνθεση B μπορεί να οδηγήσει στην μείωση του ενεργειακού χάσματος της τιτανίας με την ενσωμάτωση τελειών άνθρακα, και μένει να επιβεβαιωθεί η ενεργοποίηση του καταλύτη στην ορατή ακτινοβολία.

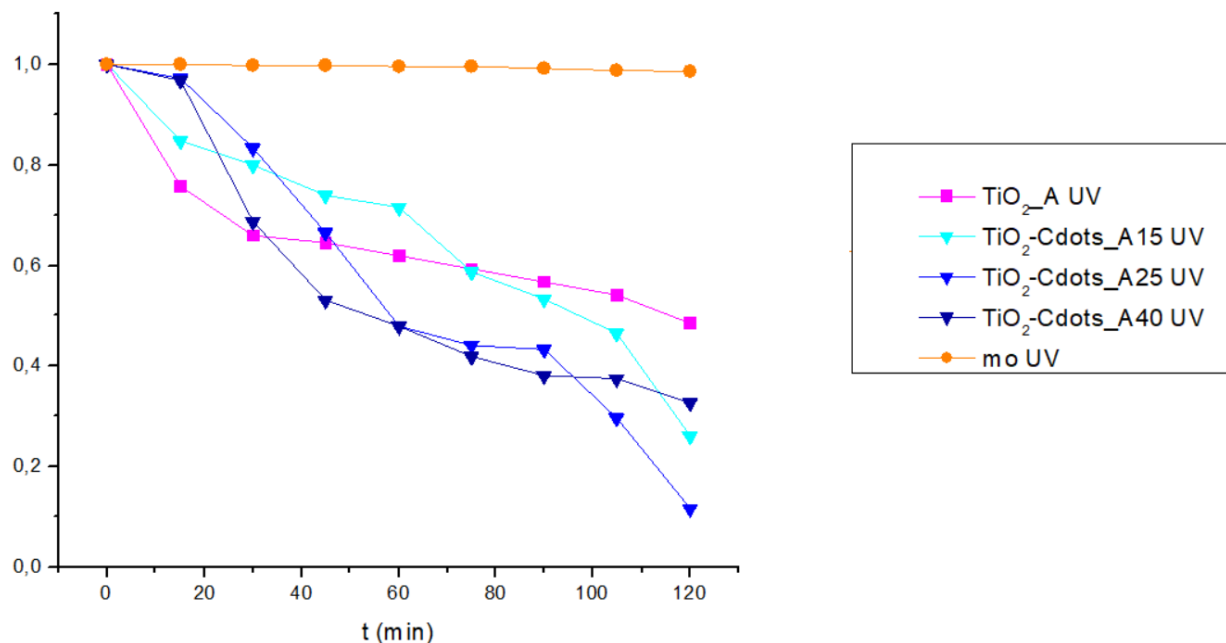
10.2. Αποχρωματισμός διαλύματος χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου και διερεύνηση κινητικής

10.2.1. Διερεύνηση αποχρωματισμού και κινητικής φωτοκαταλυτών

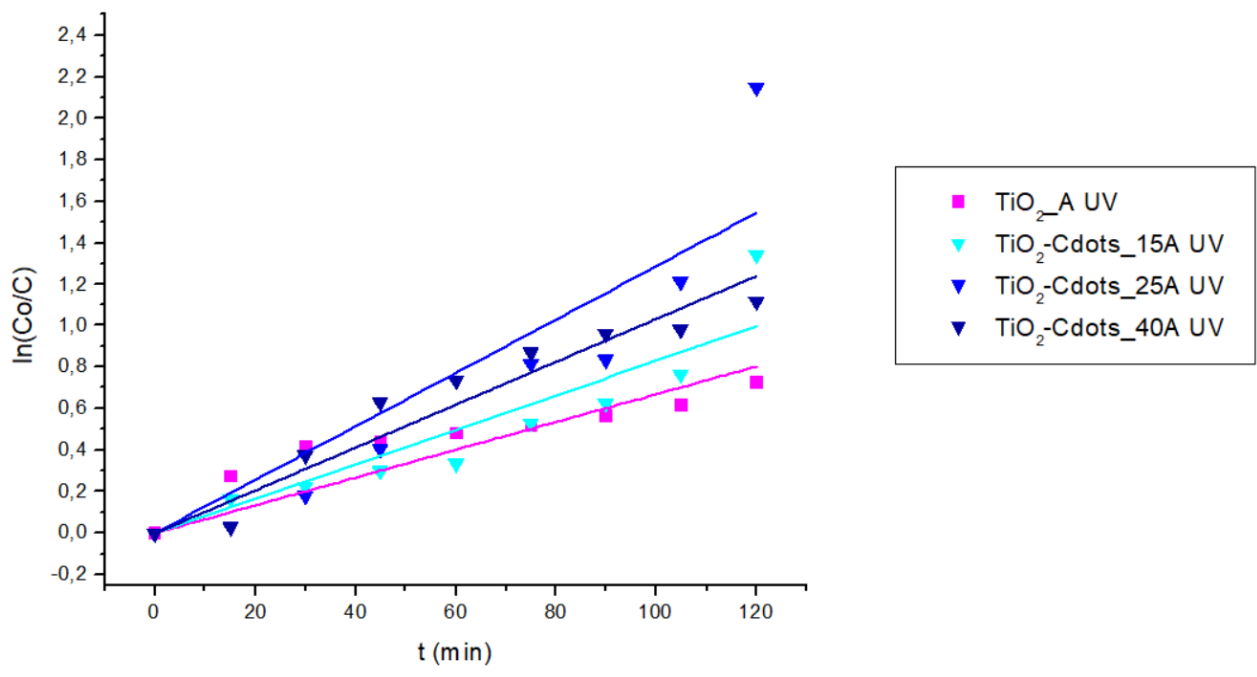
Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των συντιθέμενων νανοϋλικών και στερεωτικών μελετήθηκε μέσω της διάσπασης του πορτοκαλί του μεθυλίου (MO) τόσο σε υπεριώδη όσο και σε ορατή ακτινοβολία σύμφωνα με τον τρόπο που περιεγράφηκε στην ενότητα 7.3.1. Τα αποτελέσματα του αποχρωματισμού μελετήθηκαν ξεχωριστά για τους φωτοκαταλύτες αρχικά και έπειτα για τα στερεωτικά με ενσωματωμένους φωτοκαταλύτες. Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των καταλυτών πραγματοποιήθηκε σε βάθος χρόνου 2 ωρών με λήψη δείγματος ανά 15 λεπτά.

Στο Παράρτημα Α παρουσιάζεται φωτογραφικά η πορεία της δοκιμασίας αποχρωματισμού, σύμφωνα με τα δείγματα που ελήφθησαν.

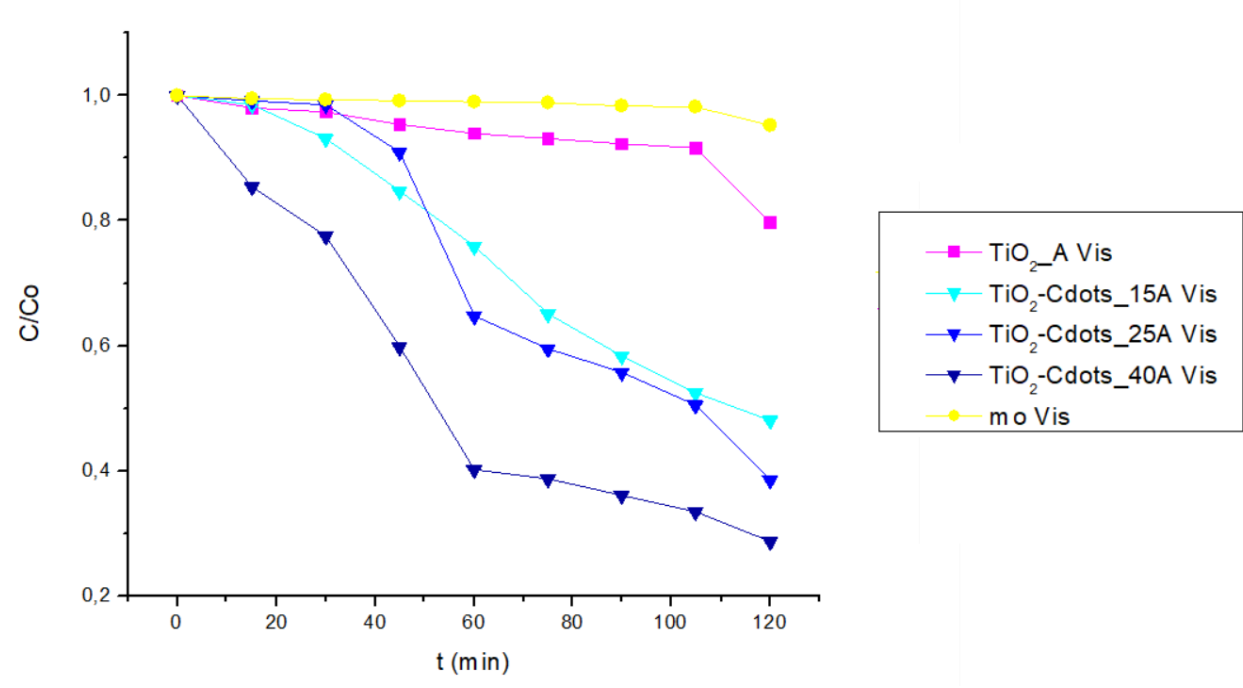
Αρχικά, μελετήθηκαν τα δείγματα σύνθεσης Α υπό την επίδραση ορατής (Διάγραμμα 18 και Διάγραμμα 19) και υπεριώδους (Διάγραμμα 20 και Διάγραμμα 21) ακτινοβολίας. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της δοκιμής παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.



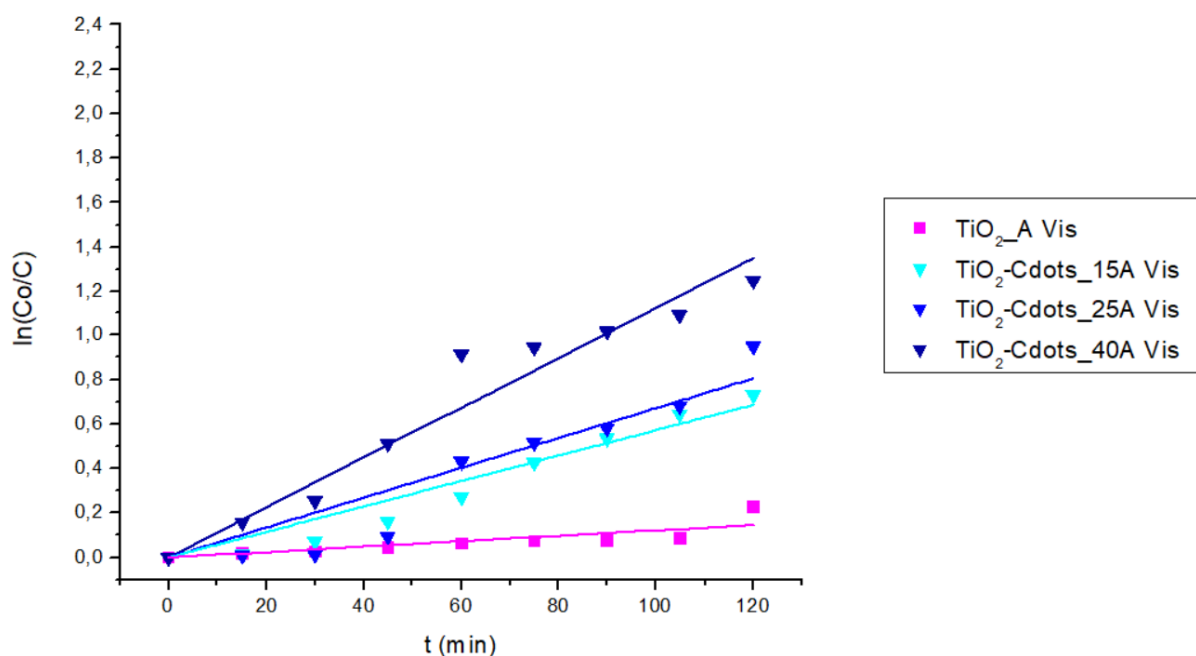
Διάγραμμα 18: Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένα με τελείες άνθρακα σύνθεσης Α συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη ακτινοβολία.



Διάγραμμα 19:Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα σύνθεσης A υπό υπεριώδη ακτινοβολία. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).



Διάγραμμα 20:Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένα με τελείες άνθρακα σύνθεσης A συναρτήσει του χρόνου υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.



Διάγραμμα 21: Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα σύνθεσης A υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).

Πίνακας 12: Ποσοστό αποχρωματισμού, σταθερά ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης και παράγοντας παλινδρόμησης R^2 για του φωτοκαταλύτες σύνθεσης A.

Δείγμα	$t_{1/2}^{**}$ (min)	% Αποχρωματισμού MO (120 min)	K_{app} (10^{-3} min^{-1})	Regression coefficient R^2
UV				
TiO ₂ _A	120	51,58	6,69	0,93859
TiO ₂ -Cdots_A15	105	73,89	8,30	0,93868
TiO ₂ -Cdots_A25	60	88,33	12,86	0,91656
TiO ₂ -Cdots_A40	60	67,25	10,32	0,97807
Vis				
TiO ₂ _A	-	20,27	1,22	0,86075
TiO ₂ -Cdots_A15	120	52,02	5,73	0,97566
TiO ₂ -Cdots_A25	105	61,47	6,72	0,94298
TiO ₂ -Cdots_A40	60	71,30	11,23	0,98229

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας το δείγμα που εμφανίζει την καλύτερη απόδοση είναι το TiO₂-Cdots_A25. Συγκεκριμένα, το δείγμα αποχρωματίζει το 50% του ρύπου σε μόλις μία ώρα ενώ σε διάστημα δύο ωρών έχει αποχρωματίσει το 88%. Από αυτό το ποσοστό, μόλις το 1,3% αποδίδεται στην αποικοδόμηση του ρύπου μόνο από τη δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας (φωτόλυση). Το δείγμα που εμφανίζει

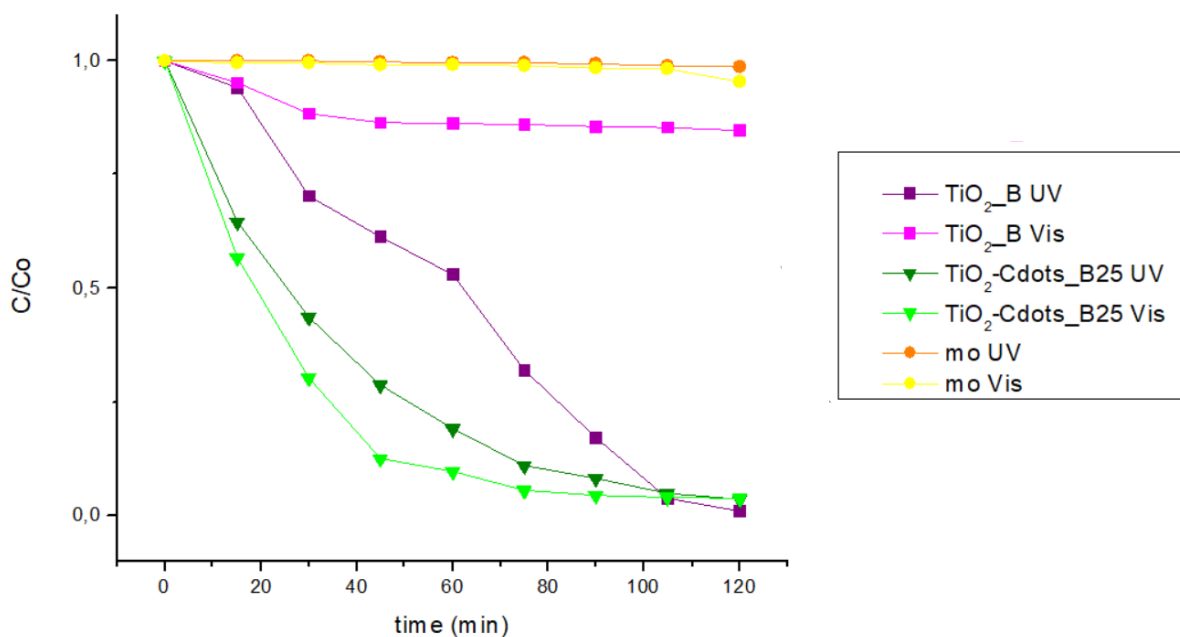
** Χρόνος στον οποίο η συγκέντρωση του MO έχει μειωθεί στο μισό.

την χειρότερη απόδοση είναι το δείγμα του TiO_2_A , το οποίο στο διάστημα των δύο ωρών αποικοδομεί το 52% του ρύπου. Αξιοσημείωτη είναι η απόδοση του δείγματος $\text{TiO}_2\text{-Cdots_A40}$ το οποίο αποχρωματίζει το 50% του ρύπου σε μία ώρα, όμως η φωτοκαταλυτική του απόδοση φαίνεται να μειώνεται έπειτα, καθώς με το πέρας των δύο ωρών έχει αποχρωματίσει το 67% του πορτοκαλί του μεθυλίου.

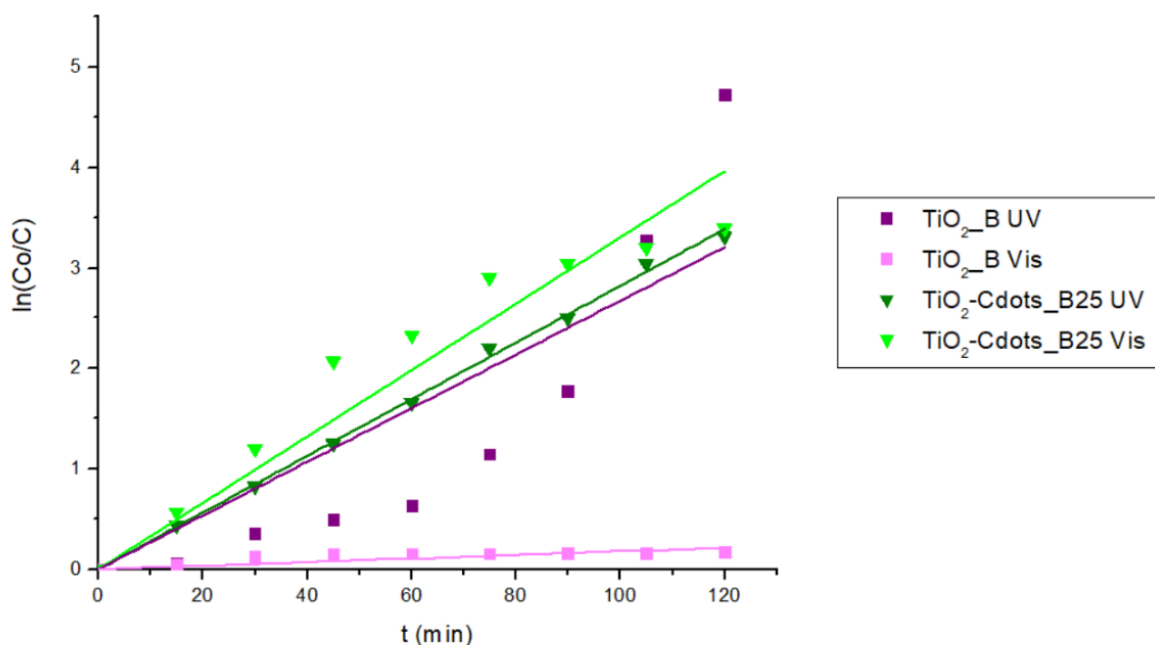
Από τις γραφικές παραστάσεις και τους παράγοντες παλινδρόμησης φαίνεται ότι τα πειράματα της υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσιάζουν ικανοποιητική προσαρμογή στην κινητική ψευδο-πρώτης τάξης.

Στην περίπτωση της ορατής ακτινοβολίας, το δείγμα με την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση με διαφορά είναι το $\text{TiO}_2\text{-Cdots_A40}$. Και σε αυτή τη περίπτωση, το δείγμα αποχρωματίζει στη μία ώρα το 50% του ρύπου ενώ, έπειτα η απόδοση του μειώνεται με αποτέλεσμα στις δύο ώρες να έχει αποικοδομηθεί το 71% αυτού. Από το ποσοστό αυτό, σχεδόν το 4% αποδίδεται στην φωτόλυση του ρύπου από την ηλιακή ακτινοβολία. Παρότι το δείγμα δεν αποχρωματίζει πλήρως το ρύπο, ο αποχρωματισμός που επιτυγχάνει είναι ο μεγαλύτερος από όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Την χειρότερη απόδοση, όπως ήταν αναμενόμενο παρουσιάζει το δείγμα TiO_2_A , αποχρωματίζοντας μόλις το 20% του ρύπου μετά το πέρας των δύο ωρών του πειράματος. Τα δείγματα $\text{TiO}_2\text{-Cdots_A15}$ και $\text{TiO}_2\text{-Cdots_A25}$ εμφανίζουν λίγο καλύτερη απόδοση αποχρωματίζοντας το 50 και 60% του ρύπου αντίστοιχα μετά το πέρας των δύο ωρών. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι υπό ακτινοβολία ορατού φωτός όσο αυξάνεται το ποσοστό των τελειών άνθρακα στον φωτοκαταλύτη, τόσο αυξάνεται η φωτοκαταλυτική του απόδοση.

Ακολούθως, μελετήθηκαν τα δείγματα που συντέθηκαν με την μέθοδο B και ελέγχθηκε η φωτοκαταλυτική τους δράση υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στα [Διάγραμμα 22](#), [Διάγραμμα 23](#) και στον [Πίνακα 13](#).



Διάγραμμα 22: Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένα με τελείες άνθρακα σύνθεσης B συναρτήσεως του χρόνου υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία.



Διάγραμμα 23:Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα σύνθεσης B υπό ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).

Πίνακας 13:Ποσοστό αποχρωματισμού, σταθερά ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης και παράγοντας παλινδρόμησης R^2 για του φωτοκαταλύτες σύνθεσης B.

Δείγμα	$t_{1/2}$ (min)	%Αποχρωματισμού MO (120min)	K_{app} (10^{-3} min^{-1})	Regression coefficient R^2
UV				
TiO ₂ _B UV	60	99,1	26,73	0,9262
TiO ₂ -Cdots_B25 UV	15	98,08	28,53	0,9996
Vis				
TiO ₂ _B Vis	-	15,43	1,79	0,9524
TiO ₂ -Cdots_B25 Vis	15	96,88	30,84	0,9845

Από το Διάγραμμα 22 είναι εμφανές ότι στην έκθεση στην ορατή ακτινοβολία στο δείγμα TiO₂_B η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής είναι σχεδόν αμελητέα. Αντίθετα, το δείγμα TiO₂-Cdots_B25 εμφανίζει εξέχουσα φωτοκαταλυτική απόδοση στο ορατό, επιβεβαιώνοντας την ενισχυτική δράση των τελειών άνθρακα στην φωτοεναισθητοποίηση του TiO₂.

Πιο συγκεκριμένα, το TiO₂_B όσο και το TiO₂-Cdots_B25 υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας αποικοδομούν πλήρως το ρύπο μετά το πέρας των 2 ωρών. Συγκεκριμένα το δείγμα σκέτης τιτανίας επιτυγχάνει 99% αποικοδόμηση του ρύπου ενώ το δείγμα με τελείες άνθρακα το 98% του ρύπου. Η μικρή αυτή διαφορά στο ποσοστό αποχρωματισμού οφείλεται ίσως στη κολλοειδή διασπορά των σωματιδίων TiO₂-Cdots_B25 στο διάλυμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 60 με αποτέλεσμα την εμφάνιση απορρόφησης κατά την φασματοφωτομετρία η οποία όμως δεν οφείλεται στην χρωστική.



Εικόνα 60: Δείγμα 120min κατά τη δοκιμασία αποχρωματισμού του δείγματος TiO₂-Cdots_B25.

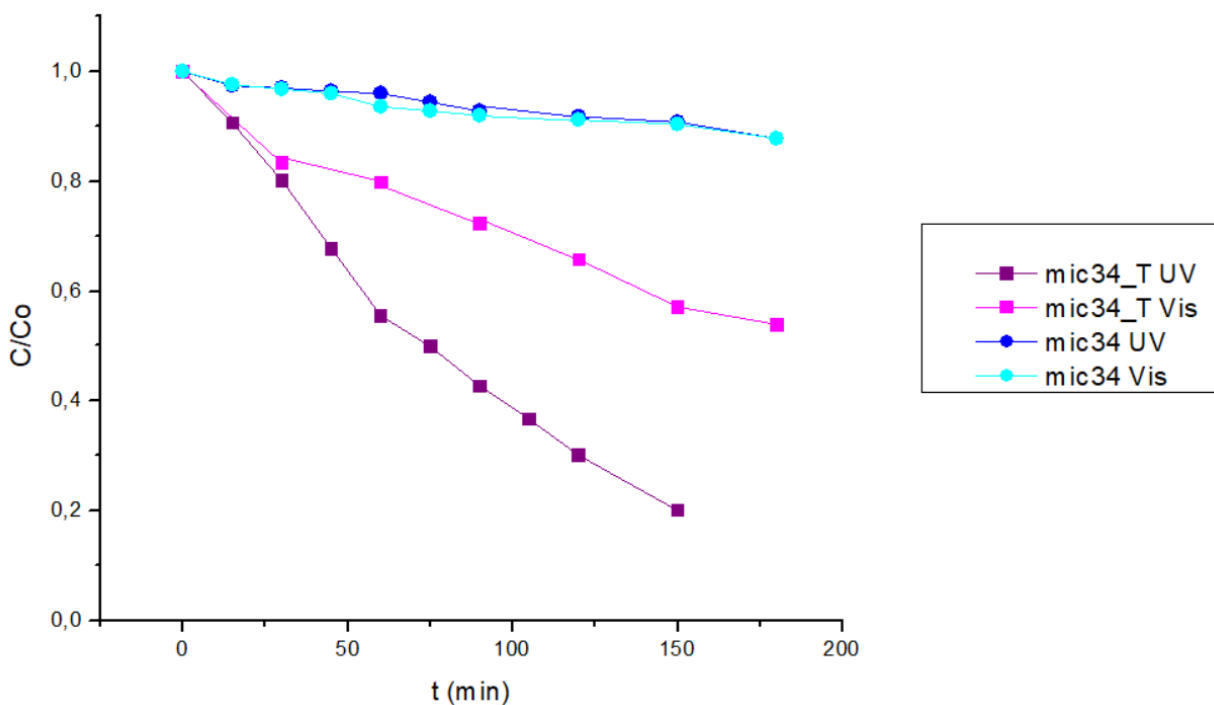
Βέβαια, φαίνεται ότι η προσθήκη τελειών άνθρακα αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης αφού ο χρόνος ημιζωής της χρωστικής στην περίπτωση του TiO₂_B είναι τα 60 λεπτά ενώ στην περίπτωση του TiO₂-Cdots_B25 είναι μόλις 15 λεπτά. Αντίστοιχα, η σταθερά ρυθμού του TiO₂-Cdots είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή του TiO₂.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα νανοσωματίδια TiO₂-Cdots_B25 υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερά ρυθμού σε σχέση με την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στις οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες των τελειών άνθρακα και χρήζει περαιτέρω μελέτης.

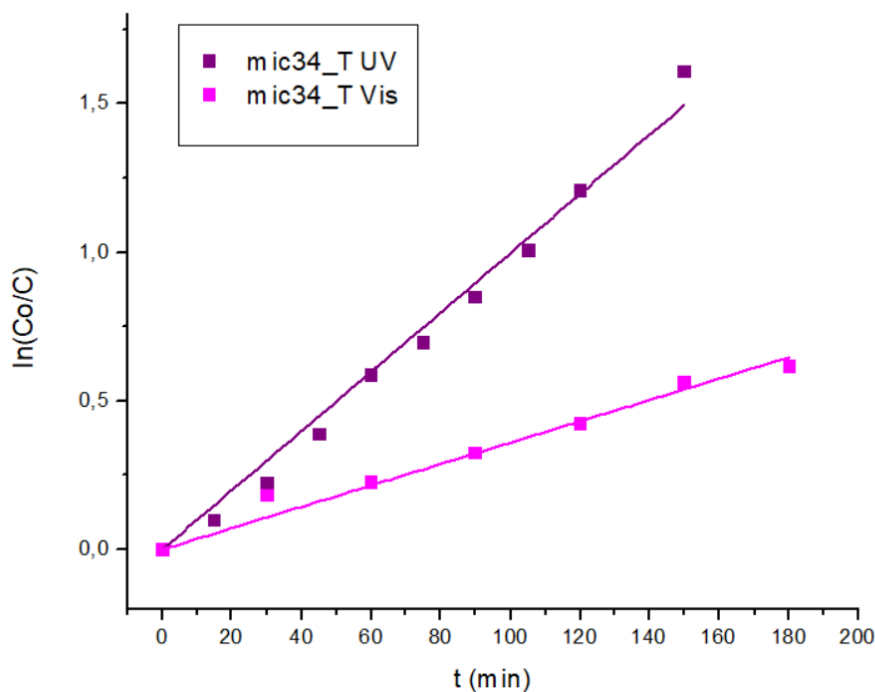
Τέλος οι τιμές του R² αποδεικνύουν ότι σε γενικές γραμμές το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood που επιλέχθηκε, περιγράφει επιτυχώς την διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης που λαμβάνει χώρα.

10.2.2. Διερεύνηση αποχρωματισμού και κινητικής ενισχυμένων προστατευτικών υμενίων

Στην περίπτωση των δειγμάτων mic34 με προσθήκη TiO₂ και TiO₂-Cdots πραγματοποιήθηκαν μελέτες για τα δείγματα ξεχωριστά καθώς ο χρόνος αποχρωματισμού διέφερε αρκετά. Συγκεκριμένα, τα δείγματα με TiO₂ μελετήθηκαν σε υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία με λήψη δείγματος ανά μισή ώρα για 3 ώρες ενώ τα δείγματα με TiO₂-Cdots μελετήθηκαν σε υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία με λήψη δείγματος ανά 2 ώρες σε διάστημα 8 ωρών. Σε αρχικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν διαπιστώθηκε ότι στις 4 ώρες τα δείγματα mic34_TC3 δεν επέτυγχαναν εμφανή αποικοδόμηση του ρύπου και στους δύο τύπους ακτινοβολιών. Έτσι, προκειμένου να διαπιστωθεί η φωτοκαταλυτική τους δράση αυξήθηκε ο χρόνος της πειραματικής διαδικασίας.



Διάγραμμα 24: Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για υμένιο mic34 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία.



Διάγραμμα 25: Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης υμενίου mic34 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).

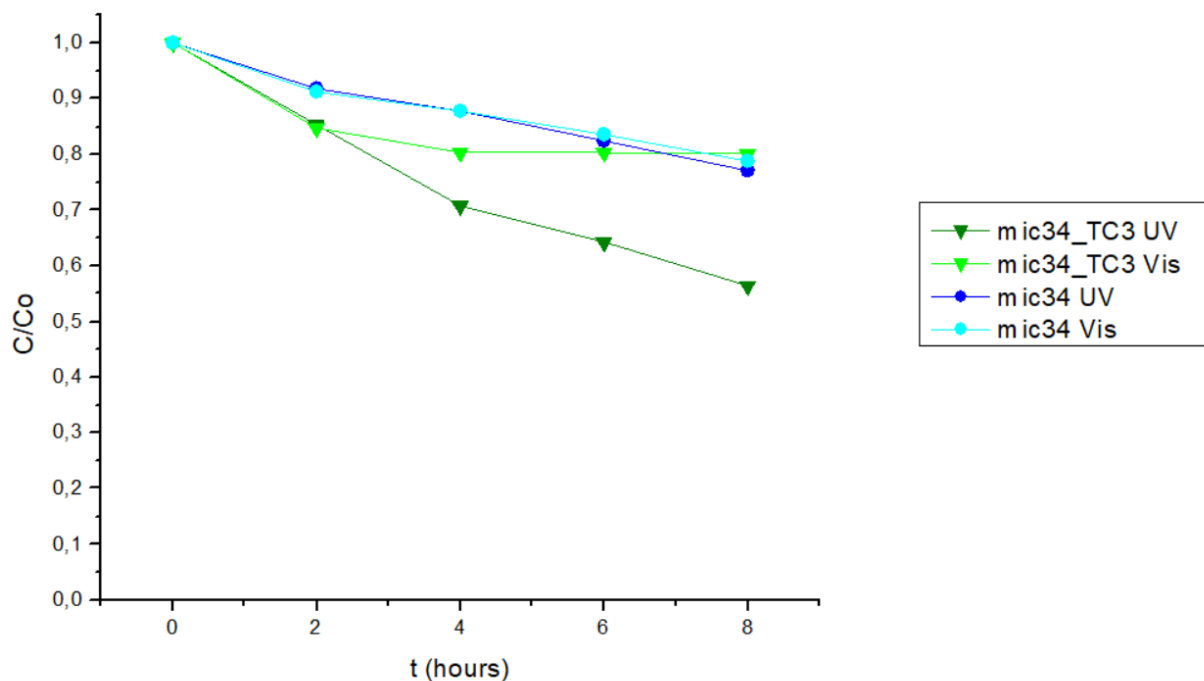
Πίνακας 14: Ποσοστό αποχρωματισμού, σταθερά ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης και παράγοντας παλινδρόμησης R^2 για τα δείγματα με καταλύτη TiO_2 σε υμένιο mic34.

Δείγμα	$t_{1/2}$ (min)	% Αποχρωματισμού MO (180 min)	kapp (10^{-3} min^{-1})	Regression coefficient R^2
mic34_T UV	120	79,97	9,96	0,9976
mic34_T Vis	-	46,05	3,59	0,9923

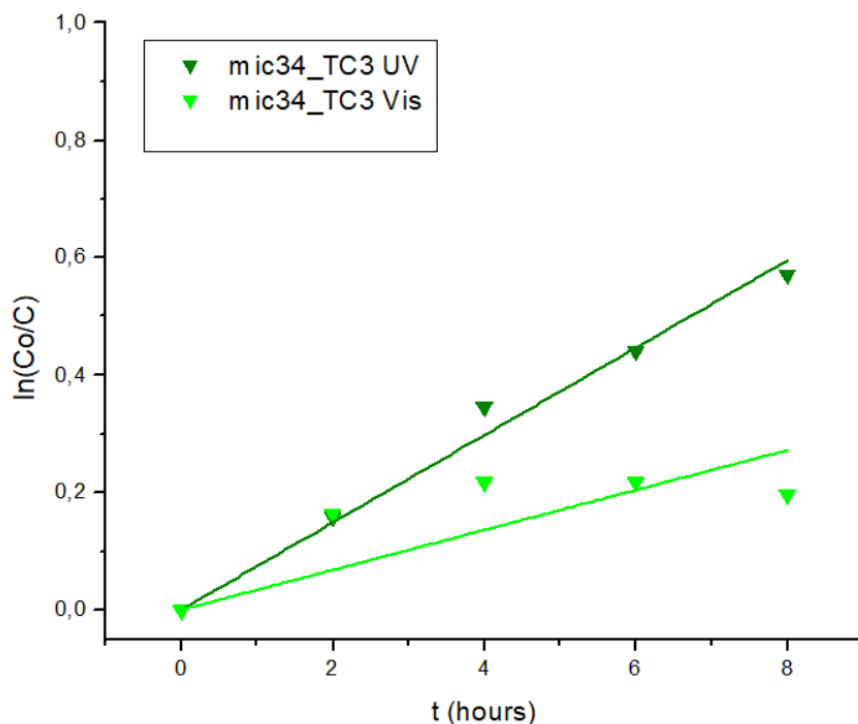
Όπως φαίνεται στο [Διάγραμμα 24](#) η αποικοδόμηση της χρωστικής από το δείγμα mic34_T εμφανίζει μεγαλύτερη απόδοση υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε σχέση με του ορατού. Στο διάστημα των 3 ωρών του πειράματος στο υπεριώδες φως αποχρωματίζεται το 80% του ρύπου, ενώ στο ορατό μόλις το 46%. Από τα ποσοστά αυτά το 12,27% και το 12,15% οφείλεται στην δράση μόνο της υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας αντίστοιχα. Το αρκετά σημαντικό αυτό ποσοστό αποχρωματισμού που παρατηρείται χωρίς τη παρουσία καταλυτών μπορεί να αποδοθεί σε υπολείμματα υδροξειδίου του ασβεστίου. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με το περιθλασιόγραμμα XRD (βλ. [Διάγραμμα 10](#)) στο mic34 δεν παρατηρείται η δημιουργία του οξαλικού ασβεστίου. Μπορεί να υποθεθεί, λοιπόν, ότι το υδροξείδιο του ασβεστίου που δεν αντέδρασε προς οξαλικό ασβέστιο αλλά περιέχεται στο υμένιο, ως βάση, μπορεί να αυξάνει το pH του διαλύματος με αποτέλεσμα το πορτοκαλί του μεθυλίου να πηγαίνει προς το κίτρινο, εμφανίζοντας παράλληλα μικρότερη απορρόφηση.

Η καλύτερη δράση του ενισχυμένου υμενίου στην υπεριώδη ακτινοβολία αποδεικνύεται και από σταθερές ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης που στην περίπτωση της υπεριώδους είναι τρεις φορές μεγαλύτερη όπως φαίνεται στον Πίνακα 14. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο αφού ο καταλύτης TiO_2 στο ορατό εν γένει εμφάνιζε μειωμένη απόδοση.

Στα Διάγραμμα 26 και Διάγραμμα 27 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το δείγμα mic34_TC3 που πραγματοποιήθηκαν σε βάθος 8 ωρών για τον προσδιορισμό της κινητικής ενώ παρατηρήθηκαν και έπειτα από 24 ώρες προκειμένου να διευκρινιστεί η πορεία της αντίδρασης.



Διάγραμμα 26: Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για υμένιο mic34 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία.



Διάγραμμα 27: Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης υμενίου mic34 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).

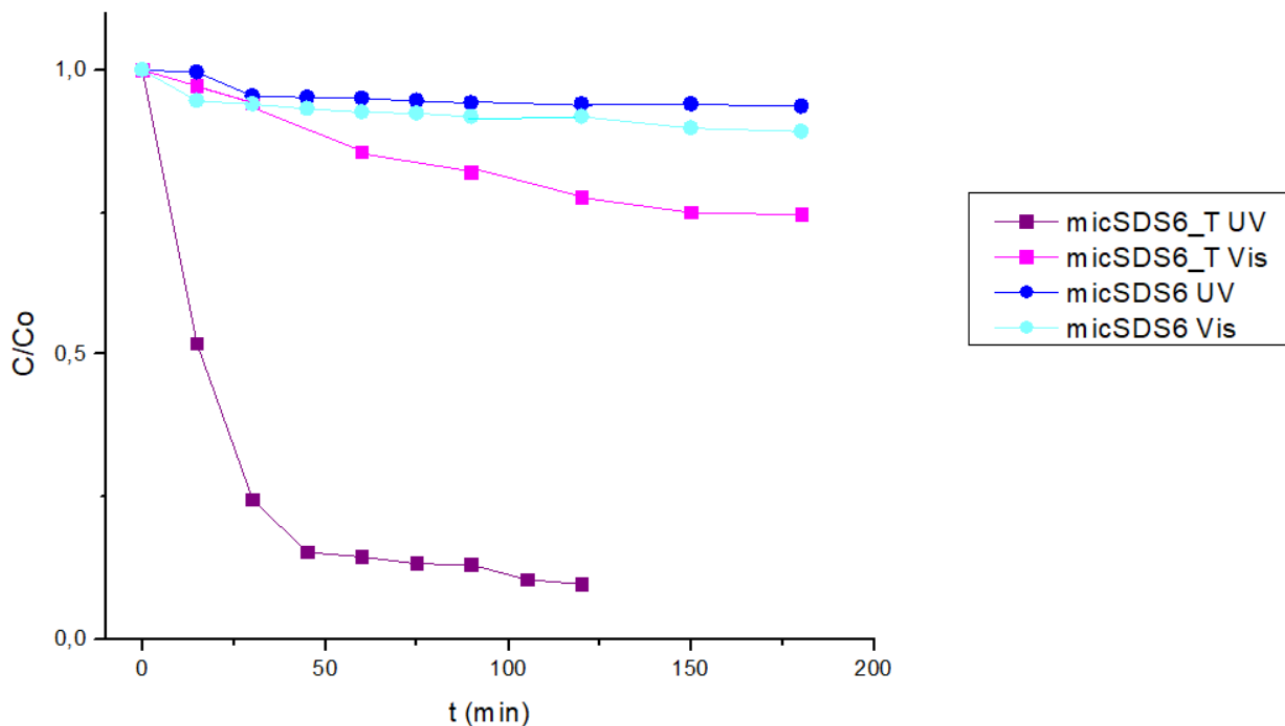
Πίνακας 15: Ποσοστό αποχρωματισμού για τα δείγματα με καταλύτη TiO₂-Cdots σε υμένια mic34.

Δείγμα	t _{1/2} (hours)	% Αποχρωματισμού MO (8 hours)
mic34_TC3 UV	-	43,52
mic34_TC3 Vis	-	17,83

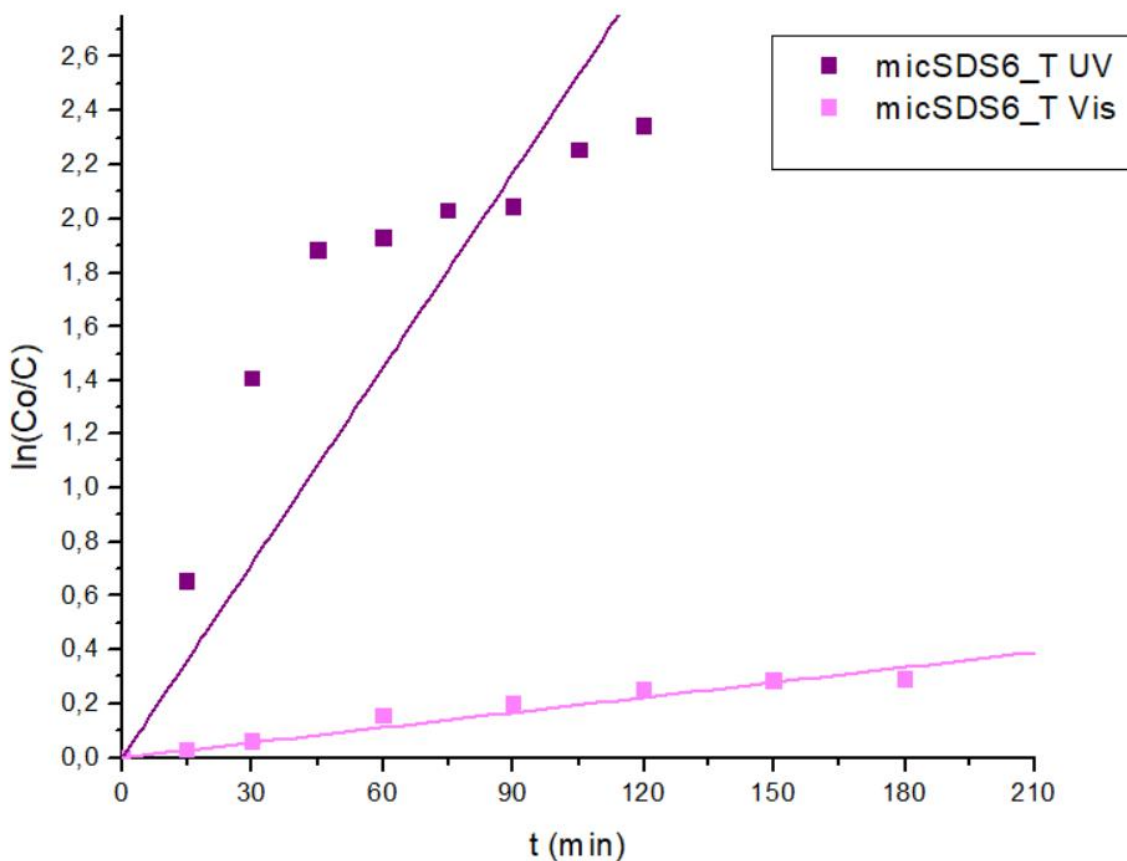
Και σε αυτή τη περίπτωση τα αποτελέσματα είναι καλύτερα στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, σε βάθος 8 ωρών και υπό υπεριώδη ακτινοβολία το mic34_TC3 αποχρωματίζει το 44% της χρωστικής ενώ υπό ορατή ούτε το 18%. Μάλιστα, το ποσοστό αυτό, στη περίπτωση του ορατού, μπορεί να αποδοθεί εξολοκλήρου στο στερεωτικό mic34 αφού μόνο του παρουσιάζει μεταβολή του χρώματος του διαλύματος κατά 17%. Τα αποτελέσματα αυτά δεν συνάδουν με την απόδοση του σκέτου καταλύτη, ο οποίος εμφάνιζε εξαιρετική απόδοση τόσο στο ορατό όσο και στο υπεριώδες (βλ. Πίνακας 13). Αξίζει να σημειωθεί, όμως, ότι σε πάροδο 24 ωρών το δείγμα στο υπεριώδες φως αποχρωματίζει το 99% της χρωστικής, αποδεικνύοντας έτσι ότι ίσως να μπορεί να ενεργοποιείται σταδιακά ο καταλύτης. Όσον αφορά τις σταθερές ρυθμού, εξαιτίας του μικρού αριθμού δειγμάτων και το μεγάλο εύρος χρόνου εμφανίζουν τιμές που δεν συνάδουν με την πορεία της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και δεν μπορούν να θεωρηθούν αποδεκτές.

Κατ' αντιστοιχία με τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τα δείγματα των mic34, πραγματοποιήθηκαν οι μελέτες της κινητικής για τα δείγματα micSDS6, micSDS6_T και micSDS6_TC3, με προσθήκη καταλύτη TiO_2 _B και TiO_2 -Cdots_B25 αντίστοιχα.

Το δείγμα micSDS6_T μελετήθηκε σε υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία για 3 ώρες και η λήψη δείγματος πραγματοποιήθηκε ανά μισή ώρα. Τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται παρακάτω.



Διάγραμμα 28: Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για υμένια micSDS6 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου συναρτήσεως του χρόνου υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία.



Διάγραμμα 29:Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης υμενίου micSDS6 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).

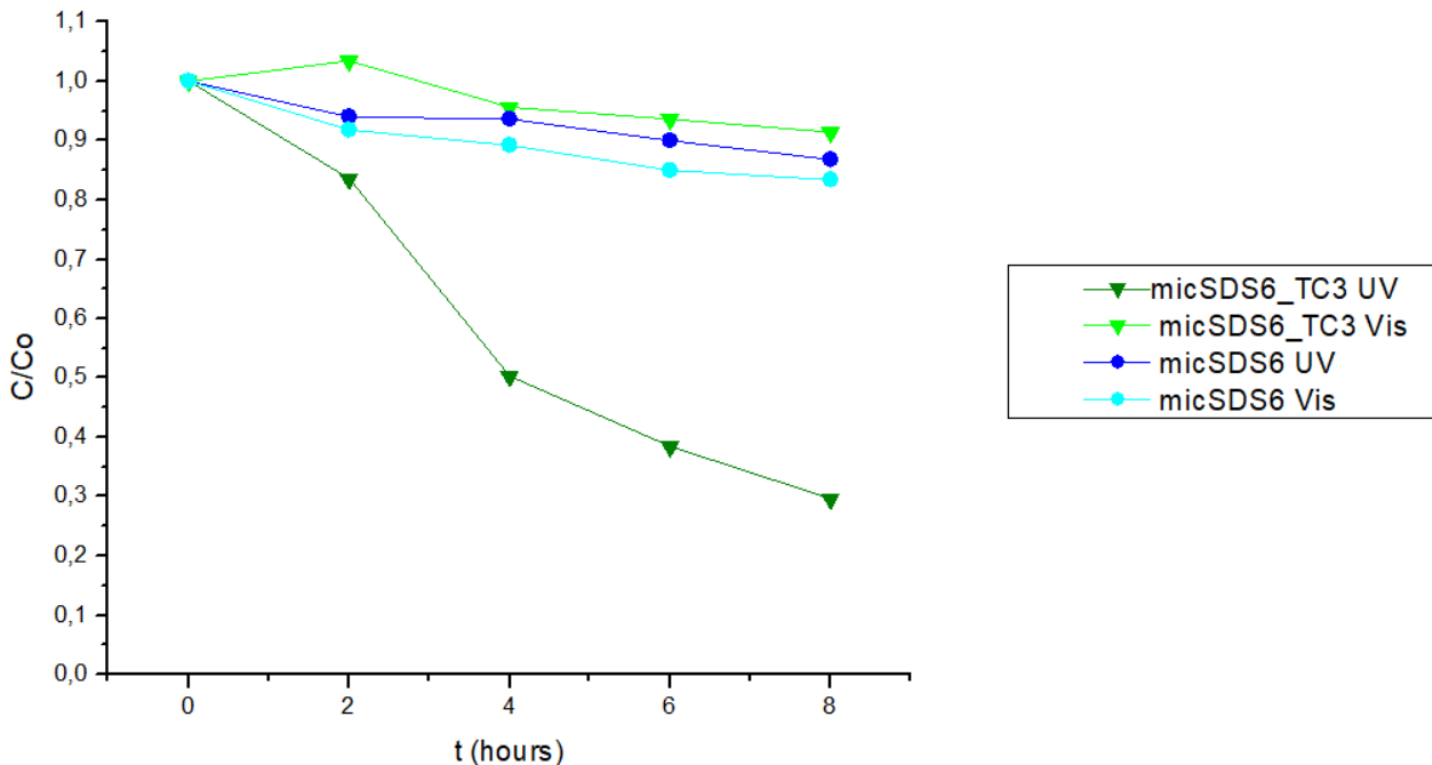
Πίνακας 16:Ποσοστό αποχρωματισμού, σταθερά ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης και παράγοντας παλινδρόμησης R^2 για τα δείγματα με καταλύτη TiO_2 σε υμένιο micSDS6.

Δείγμα	$t_{1/2}$ (min)	%Αποχρωματισμού μο (τέλος)	kapp (10^{-3} min^{-1})	Regression coefficient R^2
micSDS6_T UV	15	90,41(120 min)	24,11	0,96676
micSDS6_T Vis	-	35,14 (180 min)	1,86	0,99374

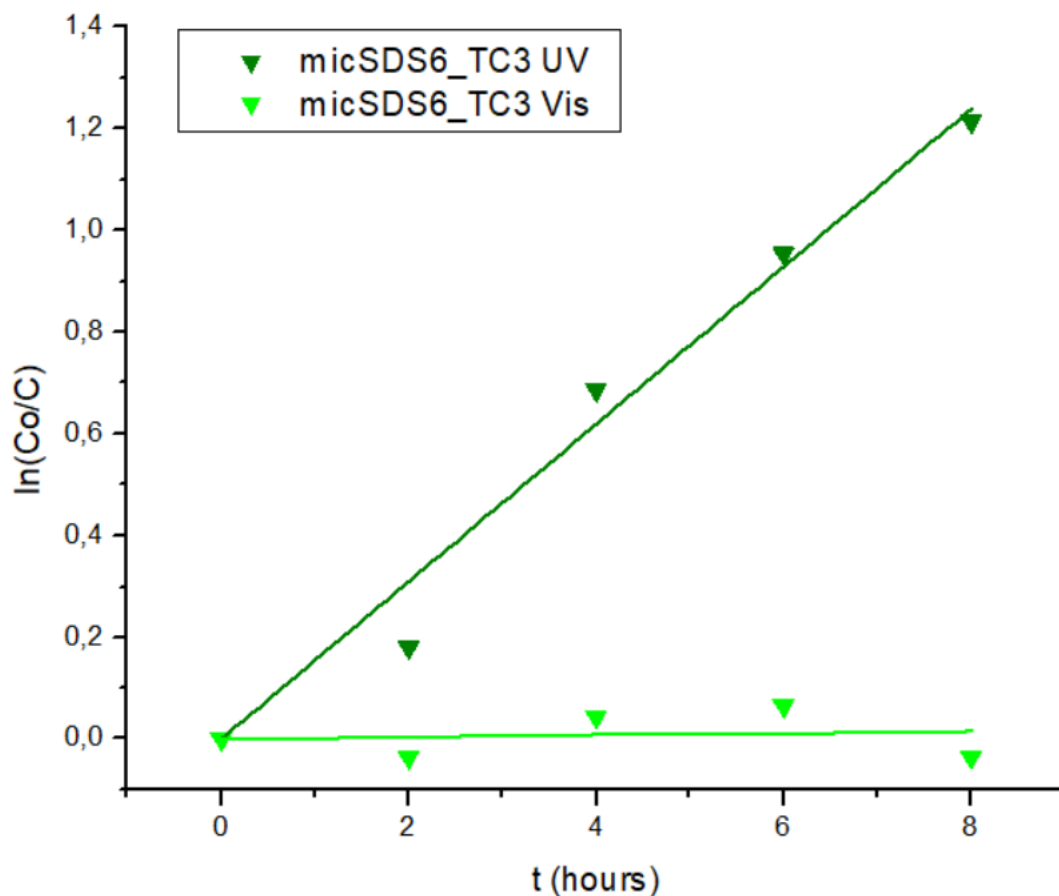
Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται πώς η αποικοδόμηση του ρύπου με χρήση του υμενίου micSDS6_T υπό τη δράση υπεριώδους ακτινοβολίας είναι πολύ αποτελεσματική αφού σε 120 λεπτά έχει σχεδόν ολοκληρωθεί η αντίδραση. Μάλιστα, η σταθερά ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του micSDS6_T σύμφωνα με τον Πίνακας 16 είναι πολύ κοντά με την σταθερά του ρυθμού του μη ενσωματωμένου καταλύτη (βλ. Πίνακας 13). Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η ενσωμάτωση του TiO_2 στο micSDS6 δεν αναστέλλει την δράση του φωτοκαταλύτη. Υπό ορατή

ακτινοβολία το δείγμα αποτυγχάνει να αποδομήσει το ρύπο, γεγονός που οφείλεται στην ανικανότητα του καταλύτη TiO_2 να ενεργοποιηθεί σε ακτινοβολία αυτής της ενέργειας.

Στη συνέχεια, το δείγμα micSDS6_TC3 μελετήθηκε σε ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία για 8 ώρες με λήψη δείγματος ανά 2 ώρες για τον προσδιορισμό της κινητικής της αντίδρασης, ενώ παρατηρήθηκε και έπειτα από 24 ώρες η πορεία του αποχρωματισμού του διαλύματος.



Διάγραμμα 30: Καμπύλες αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για υμένιο micSDS6 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένα με τελείες άνθρακα συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία.



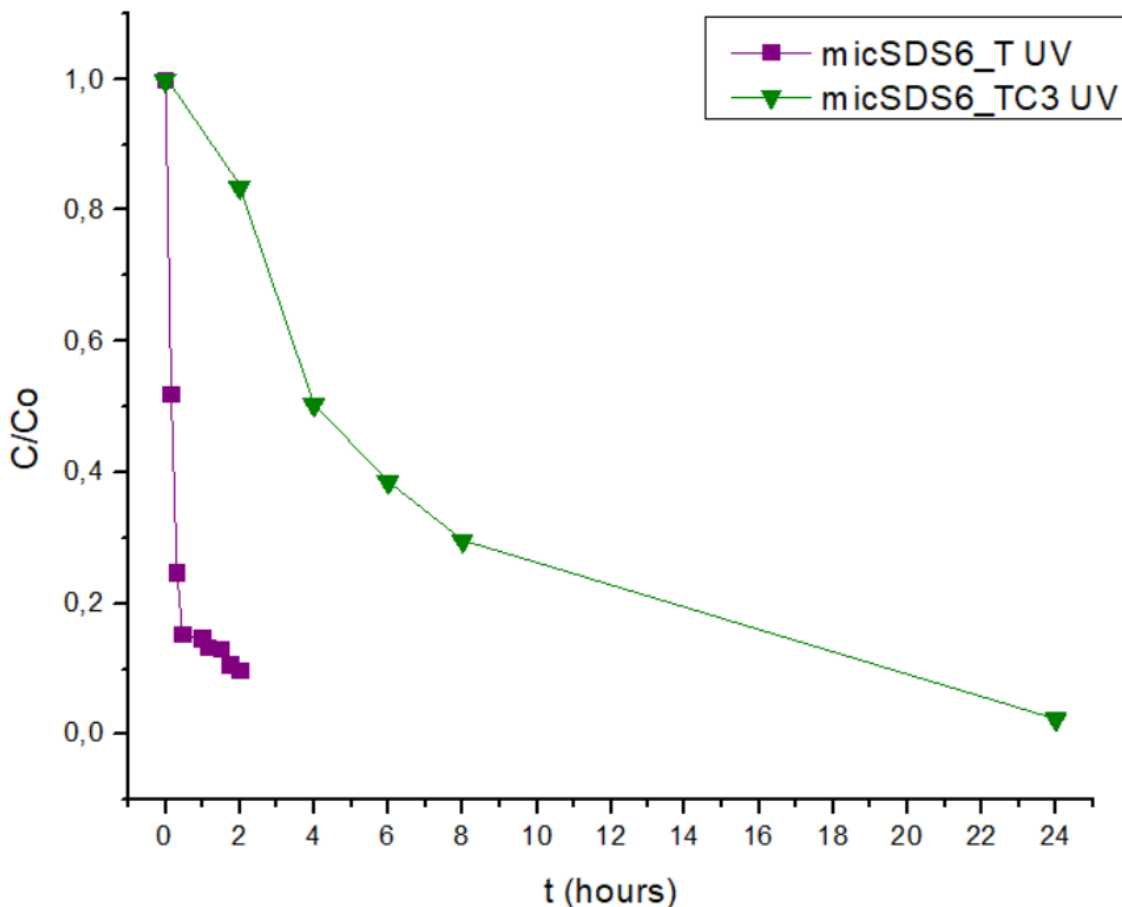
Διάγραμμα 31:Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης υμενίων micSDS6 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα. (Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης).

Πίνακας 17:Ποσοστό αποχρωματισμού, για τα δείγματα με καταλύτη TiO₂-Cdots σε υμένια micSDS6.

Δείγμα	t _{1/2} (hours)	%Αποχρωματισμού MO (8 hours)
micSDS6_TC3 UV	4	70,34
micSDS6_TC3 Vis	-	0,03

Στη περίπτωση του δείγματος micSDS6_TC3 αποχρωματισμός επετεύχθη μόνο παρουσία υπεριάδους ακτινοβολίας όπως φαίνεται στο [Διάγραμμα 30](#). Σε 4 ώρες το ενισχυμένο υμένιο αποικοδομεί το 50% της χρωστικής ενώ στις 8 ώρες το 70%. Σε ορατή ακτινοβολία ο φωτοκαταλύτης φαίνεται να μην ενεργοποιείται καθόλου. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα μελετήθηκαν σε βάθος 24 ωρών και στην περίπτωση της υπεριάδους ακτινοβολίας επετεύχθη αποχρωματισμός 97%. Στην περίπτωση της ορατής ακτινοβολίας ακόμη και 24 ώρες μετά δεν παρατηρήθηκε αξιόλογο ποσοστό αποχρωματισμού του ρύπου.

Προκειμένου να μελετηθεί περισσότερο η δράση των ενισχυμένων υμενίων συγκριτικά με τους δύο φωτοκαταλύτες παρουσιάζεται παρακάτω σε κοινό διάγραμμα η πορεία αποχρωματισμού για τα δείγματα micSDS6_T και micSDS6_TC3 σε υπεριώδη ακτινοβολία.



Διάγραμμα 32: Καμπύλες πορείας αποχρωματισμού πορτοκαλί του μεθυλίου για δείγματα micSDS6 με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου και διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με τελείες άνθρακα συναρτήσει του χρόνου υπό υπεριώδη ακτινοβολία.

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές ότι η πορεία του αποχρωματισμού στη περίπτωση των υμενίων με μη ενισχυμένη τιτανία είναι σαφώς γρηγορότερη αφού ολοκληρώνεται σχεδόν πλήρως σε δύο μόλις ώρες. Τα υμένια που περιέχουν ενισχυμένη τιτανία αποχρωματίζουν τη χρωστική σε 24 ώρες. Η ενσωμάτωση, λοιπόν, των φωτοκαταλυτών στο υμένιο παρεμποδίζει την φωτοκαταλυτική τους δράση, ενώ αυτή έχει αποδειχθεί πολύ αποτελεσματική όταν δρουν εκτός υμενίων.

10.2.3. Συγκριτικά αποτελέσματα αποχρωματισμών φωτοκαταλυτών και υμενίων με ενσωματωμένους φωτοκαταλύτες

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, σχετικά με το ποσοστό και το χρόνο αποχρωματισμού και την επιτυχή ή μη φωτοκαταλυτική αντίδραση.

Πίνακας 18: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δοκιμασίας αποχρωματισμού για τους συντιθέμενους φωτοκαταλύτες.

		$t_{1/2}$ (min)	% Αποχρωματισμού (120 min)	K_{app} (10^{-3} min^{-1})	Απόδοση
UV	TiO ₂ _A	120	51,58	6,69	☒
	TiO ₂ -Cdots_A15	105	73,89	8,30	☒
	TiO ₂ -Cdots_A25	60	88,33	12,86	☑
	TiO ₂ -Cdots_A40	60	67,25	10,32	☒
	TiO ₂ _B	60	99,10	26,73	☑☑
	TiO ₂ -Cdot_B25	15	98,08	28,53	☑☑
Vis	TiO ₂ _A	-	20,27	1,22	☒
	TiO ₂ -Cdots_A15	120	52,05	5,73	☒
	TiO ₂ -Cdots_A25	105	61,47	6,72	☒
	TiO ₂ -Cdots_A40	60	71,30	11,23	☑
	TiO ₂ _B	-	15,43	11,79	☒
	TiO ₂ -Cdots_B25	15	96,88	30,84	☑☑

Μελετώντας τα αποτελέσματα συγκεντρωτικά, το δείγμα TiO₂-Cdots_B25 παρουσιάζει την βέλτιστη απόδοση τόσο στην υπεριώδη όσο και στην ορατή ακτινοβολία. Στην υπεριώδη εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα παρουσιάζει και το δείγμα TiO₂_B ενώ ακολουθεί σε απόδοση το δείγμα TiO₂-Cdots_A25. Στο ορατό φως το μόνο δείγμα που επιτυγχάνει επίσης αποχρωματισμό είναι το TiO₂-Cdots_A40 όμως με αρκετά μικρότερη επιτυχία και ταχύτητα σε σχέση με το δείγμα TiO₂-Cdots_B25 επιβεβαιώνοντας έτσι την ενισχυτική δράση των τελειών άνθρακα στον ημιαγωγό της τιτανίας. Σε γενικές γραμμές, φαίνεται τα δείγματα της σύνθεσης B να αποδίδουν καλύτερα και στα δύο είδη ακτινοβολίας σε σχέση με εκείνα της σύνθεσης A. Μάλιστα, η σύνθεση A ακόμη και της σκέτης τιτανίας δεν εμφανίζει τα αναμενόμενα αποτελέσματα, γεννώντας ερωτήματα για την επιτυχία της μεθόδου.

Πίνακας 19: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δοκιμασίας αποχρωματισμού για τα ενισχυμένα υμένια.

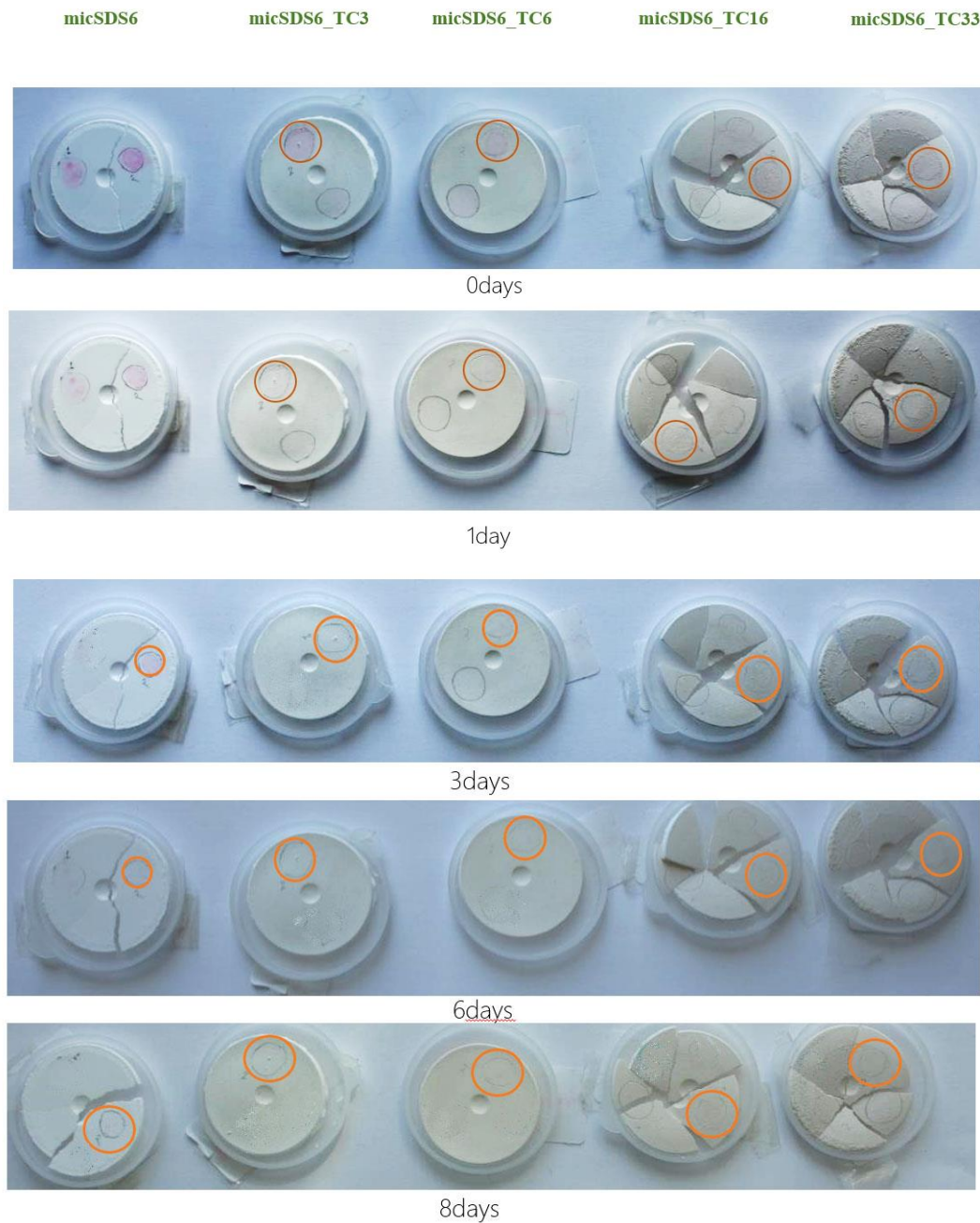
		$t_{1/2}$	% Αποχρωματισμού (χρόνος)	K_{app} (10^{-3} min^{-1})	Απόδοση
UV	mic34_T	120 min	79,98 (180 min)	9,96	☑
	mic34_TC3	-	43,52 (8 hours) 99 (24 hours)	-	☒ ☑
	micSDS6_T	15 min	90,41 (120 min)	24,11	☑☑
	micSDS6_TC3	4 hours	70,34 (8 hours)	-	☑
	mic34_T	-	46,05 (180 min)	3,59	☒
Vis	mic34_TC3	-	17,83 (8 hours)	-	☒
	micSDS6_T	-	35,14 (180 min)	1,86	☒
	micSDS6_TC3	-	0,03 (8 hours)	-	☒

Όπως είναι φανερό από τον παραπάνω πίνακα, κανένα υμένιο δεν εμφανίζει ικανοποιητική φωτοκαταλυτική δράση στο ορατό φως, παρόλο που ο καταλύτης που ενσωματώθηκε στα δείγματα εμφάνισε εξαιρετικά αποτελέσματα. Αυτό σημαίνει πως η δράση του φωτοκαταλύτη στο ορατό φως παρεμποδίζεται μετά την ενσωμάτωση του στο υμένιο. Αυτό όμως δεν συμβαίνει στην υπεριώδη ακτινοβολία όπου η ενσωμάτωση του καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-B}$ στο micSDS6 (δείγμα micSDS6_T) παρουσιάζει εξαιρετική απόδοση, σχεδόν αντίστοιχη με εκείνη του φωτοκαταλύτη σκέτου. Αποχρωματισμός επιτυγχάνεται, ακόμη, και στα δείγματα mic34_T, mic34_TC3 και micSDS6_TC3 με αισθητά όμως μικρότερες αποδόσεις και ειδικά στην περίπτωση των ενισχυμένων με τελείες άνθρακα δειγμάτων σε πολύ μεγαλύτερο χρόνο. Γενικότερα, από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι το υμένιο micSDS6 είναι αυτό που υπερτερεί σε απόδοση και φαίνεται να παρεμποδίζει λιγότερο την φωτοκαταλυτική δράση των καταλυτών.

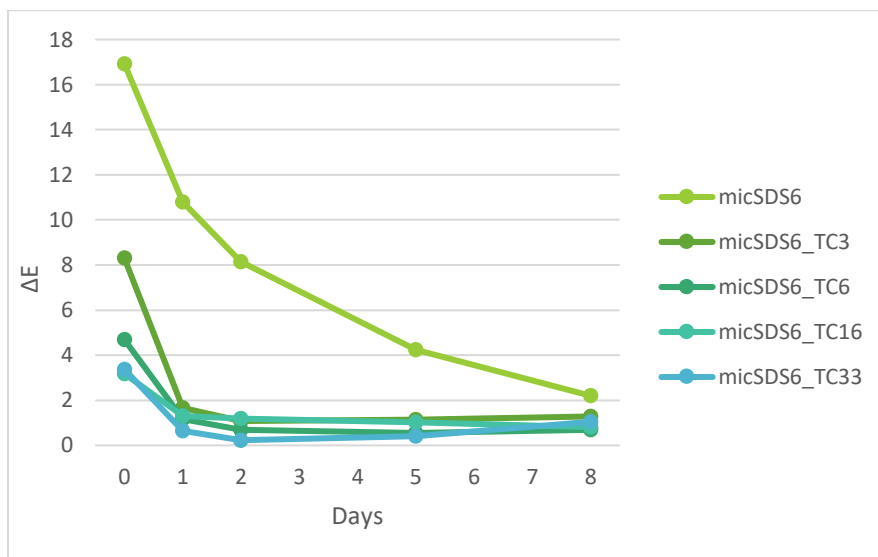
10.3. Αποχρωματισμός πορτοκαλί του μεθυλίου πάνω σε στερεά δοκίμια υμενίων micSDS6

Η δοκιμασία αποχρωματισμού σταγόνας χρωστικής MO από στερεά δείγματα υμενίων micSDS6 με διάφορες ποσότητες καταλύτη TiO₂-Cdots_B25 πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την διαδικασία της παραγράφου 7.3.1.

Τα δοκίμια φωτογραφίζονταν και μετρούνταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα προκειμένου να διαπιστωθεί ο αποχρωματισμός της κηλίδας. Παρακάτω παρουσιάζονται οι φωτογραφικές απεικονίσεις και τα αποτελέσματα της χρωματομετρίας των δειγμάτων.



Εικόνα 61: Πορεία αποχρωματισμού σταγόνας πορτοκαλί του μεθυλίου σε στερεά δοκίμια των δειγμάτων micSDS6, micSDS6_TC3, micSDS6_TC6, micSDS6_TC16 και micSDS6_TC33.



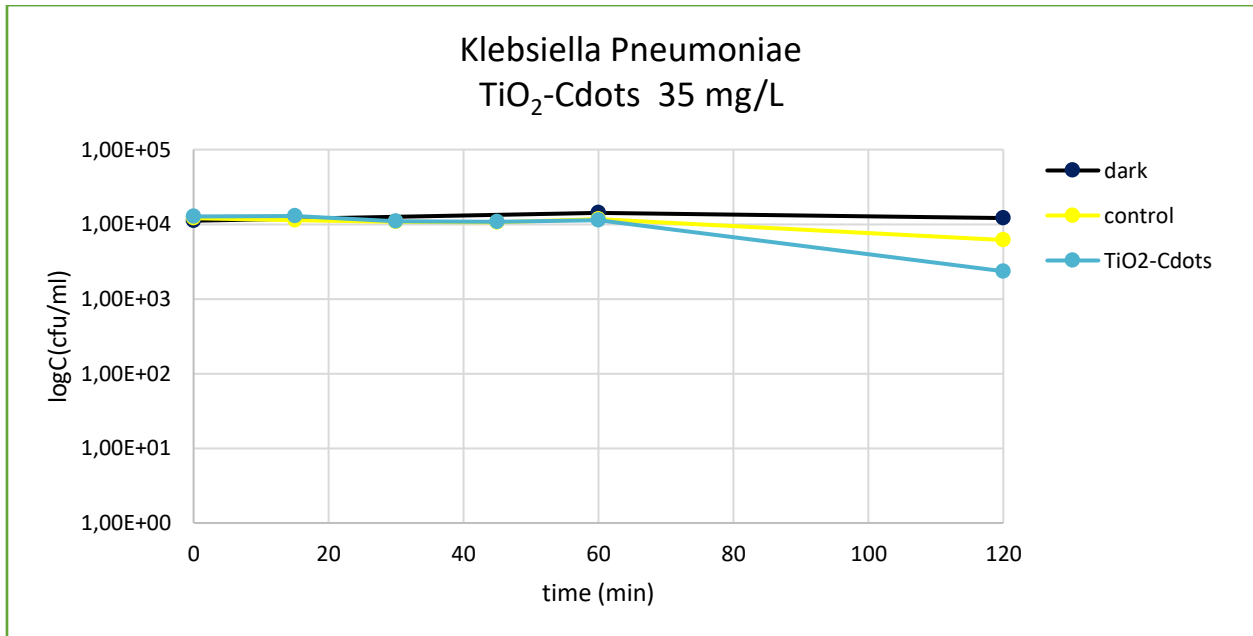
Διάγραμμα 33: Μεταβολή του παράγοντα ΔE συναρτήσει του χρόνου για την δοκιμή εφαρμογής σταγόνας πορτοκαλί του μεθυλίου σε στερεά δοκίμια υμενίων micrSDS6 με διάφορες ποσότητες φωτοκαταλύτη.

Σύμφωνα με το παραπάνω γράφημα όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του καταλύτη στο υμένιο τόσο πιο γρήγορα αποχρωματίζεται η σταγόνα και η επιφάνεια του υμενίου οδεύει προς το αρχικό της χρώμα. Μάλιστα, από την δεύτερη κιόλας μέρα εφαρμογής στο δείγμα micrSDS6_TC33 η σταγόνα της χρωστικής έχει αποχρωματιστεί κατά 80%.

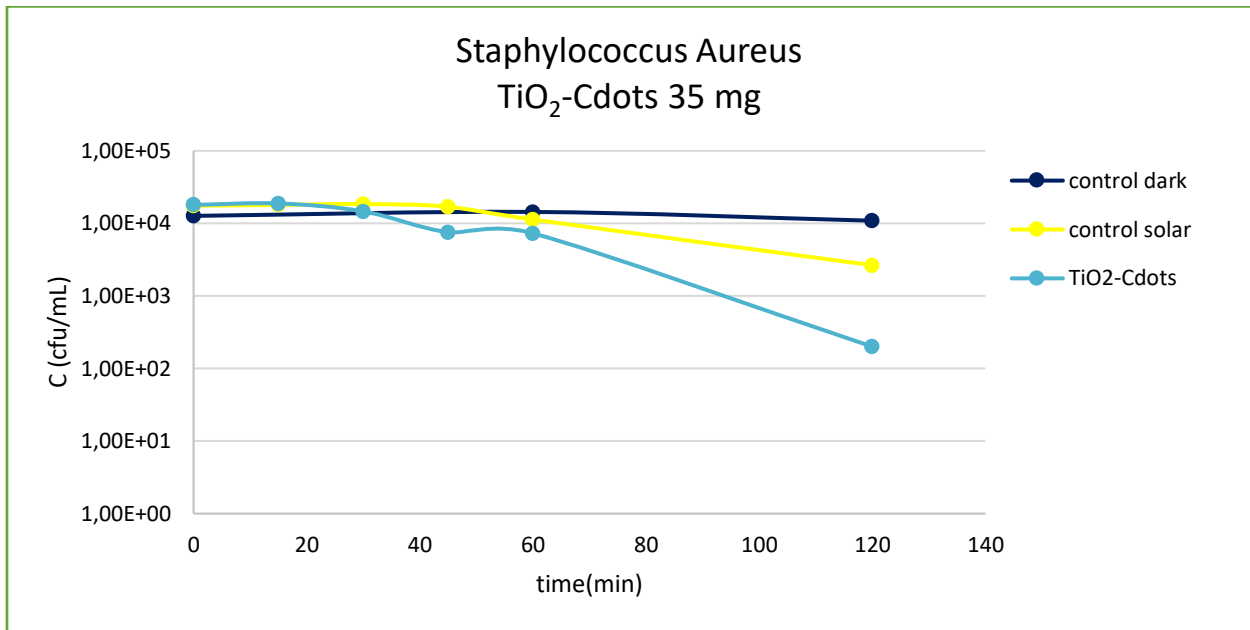
Ακόμη, σύμφωνα με το Διάγραμμα 33 σχεδόν σε όλα τα δείγματα εξαιρουμένου του micrSDS6 που δεν περιέχει καταλύτη, η πάστα εμφανίζει χρωματική διαφορά στο σημείο εφαρμογής της σταγόνας μικρότερη του 1 στην δεύτερη κιόλας μέρα μετά την εφαρμογή. Αντίθετα, το δείγμα χωρίς καταλύτη ακόμη και μετά τη πάροδο των 8 ημερών εμφανίζει χρωματική διαφορά σε σχέση με την αρχική πάστα μεγαλύτερη του 2 ($\Delta E > 2$).

Κεφάλαιο 11: Φωτοκαταλυτική απολύμανση

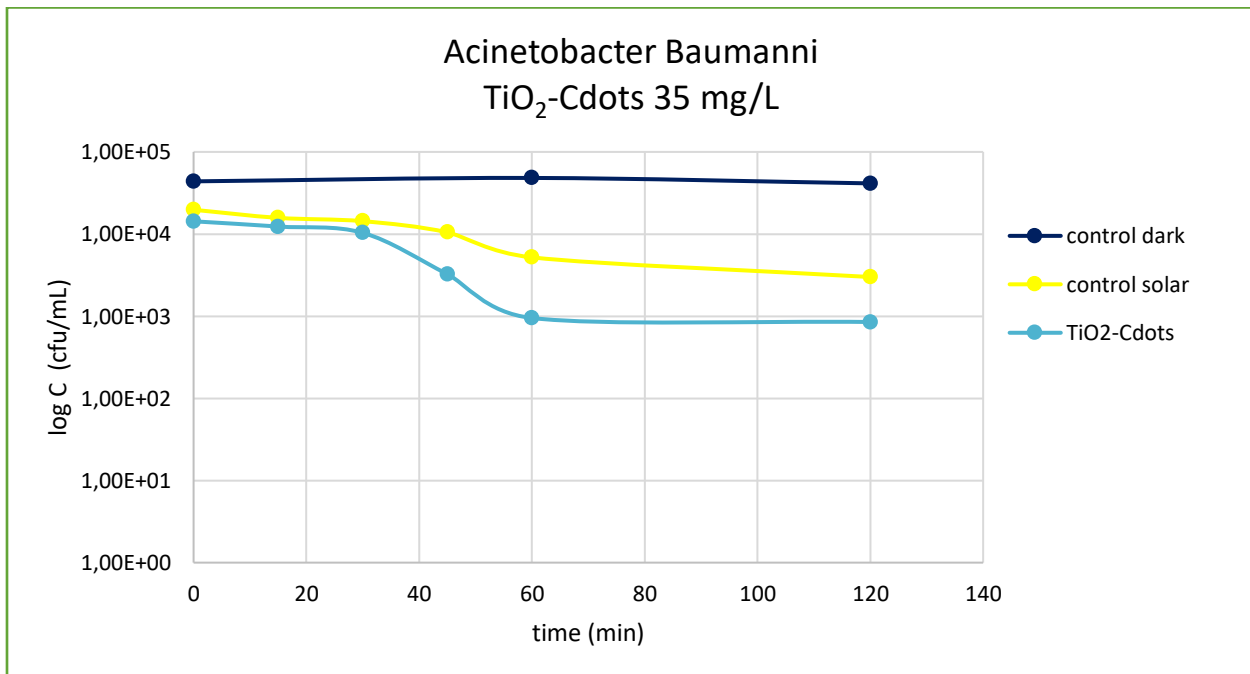
Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης πραγματοποιήθηκε μόνο για το φωτοκαταλύτη διοξειδίου του τιτανίου με 25% τελείες άνθρακα της σύνθεσης B, δείγμα TiO₂-Cdots_B25, σε συνθήκες φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας με την μέθοδο που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 7.4 για τους τρεις βακτηριακούς δείκτες που επιλέχθηκαν. Η μείωση της συγκέντρωσης του βακτηριακού φορτίου σε σχέση με το χρόνο παρουσιάζεται στα [Διάγραμμα 34](#), [Διάγραμμα 35](#) και [Διάγραμμα 36](#).



Διάγραμμα 34: Αδρανοποίηση *Kl. Pneumoniae* υπό την επίδραση φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία TiO₂-Cdots_B25 συγκέντρωσης 35 mg/L. Σύγκριση με επιβίωση μικροοργανισμού σε ηλιακή ακτινοβολία και σε διάλυμα καταλύτη απουσία φωτός.



Διάγραμμα 35: Αδρανοποίηση *St. Aureus* υπό την επίδραση φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία *TiO₂-Cdots_B25* συγκέντρωσης 35 mg/L. Σύγκριση με επιβίωση μικροοργανισμού σε ηλιακή ακτινοβολία και σε διάλυμα καταλύτη απουσία φωτός.



Διάγραμμα 36: Αδρανοποίηση *Ac. Baumannii* υπό την επίδραση φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία *TiO₂-Cdots_B25* συγκέντρωσης 35 mg/L. Σύγκριση με επιβίωση μικροοργανισμού σε ηλιακή ακτινοβολία και σε διάλυμα καταλύτη απουσία φωτός.

Πίνακας 20: Σταθερά ρυθμού φωτοκαταλυτικής απολύμανσης και παράγοντας παλινδρόμησης R^2 για τον φωτοκαταλύτη $TiO_2-Cdots_B25$ για τους επιλεγμένους βακτηριακούς δείκτες.

Βακτήριο	%μικροοργανισμών που αδρανοποιήθηκαν	K (10^{-3} min^{-1})	R^2
Klebsiella Pneumoniae	81,42	10,4	0,97
Staphylococcus Aureus	84,85	11,9	0,99
Acinetobacter Baumannii	94,06	27,4	0,92

Από τα παραπάνω είναι εμφανές ότι ο καταλύτης ενεργοποιείται επιτυχώς από την ορατή ηλιακή ακτινοβολία αδρανοποιώντας και τους τρεις βακτηριακούς δείκτες. Συγκεκριμένα, καλύτερη απόδοση διαπιστώνεται έναντι του βακτηρίου Ac.Baumannii αφού από την πρώτη ώρα του πειράματος παρατηρείται αδρανοποίηση του 93% του πληθυσμού των μικροοργανισμών.

Ακολουθεί σε απόδοση η αδρανοποίηση του βακτηρίου St. Aureus. Σε αυτή τη περίπτωση στη μία ώρα έχει αδρανοποιηθεί το 35% των μικροοργανισμών ενώ στις 3 ώρες σχεδόν το 85%. Τα αποτελέσματα για τον συγκεκριμένο μικροοργανισμό είναι αρκετά ενθαρρυντικά καθώς πρόκειται για στέλεχος θετικού κατά gram βακτηρίου, το οποίο θεωρείται εξαιρετικά ανθεκτικό .εξαιτίας της συλλογής του από νοσοκομειακό περιβάλλον.

Όσον αφορά την Kl. Pneumoniae, μετά το τέλος του πειράματος στις 3 ώρες έχει επιτευχθεί αδρανοποίηση του 82% του βακτηριακού πληθυσμού.

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων και τον παράγοντα παλινδρόμησης , ο ρυθμός της αδρανοποίησης μπορεί να εκφραστεί ικανοποιητικά από μια εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης. Οι σταθερές των κινητικών για κάθε βακτηριακό δείκτη παρουσιάζονται στον Πίνακας 20 και σύμφωνα με αυτές την καλύτερη απόδοση παρουσιάζει ο καταλύτης έναντι του μικροοργανισμού Ac.Baumannii.

Κεφάλαιο 12: Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νανο-τιτανίας ενισχυμένης με τελείες άνθρακα με δύο ελαφρώς διαφορετικές πειραματικές τεχνικές που βασίζονται στη μέθοδο λύματος-πηκτής. Στην μέθοδο Α, ο διαλύτης απομακρύνεται με φυγοκέντρηση, ενώ στην μέθοδο Β με εξάτμιση. Από την σύνθεση και συνολική μελέτη των φωτοκαταλυτών προέκυψαν τα ακόλουθα:

- Επετεύχθη η σύνθεση νανοσωματιδίων τιτανίας κρυσταλλικής μορφής ανατάση 92,5% (7,44% μπρουκίτη) και με τις δύο μεθόδους Α και Β, μεγέθους 12-13 nm. Το ενεργειακό χάσμα της τιτανίας σύνθεσης Α είναι 3,28 eV και της σύνθεσης Β 3,31 eV.
- Επετεύχθη η σύνθεση τελειών άνθρακα με χρήση των μη τοξικών ενώσεων του κιτρικού οξέος και της υδροξυλαμίνης, με μία απλή, ενεργειακά και οικονομικά συμφέρουσα υδροθερμική μέθοδο. Οι απαιτήσεις της μεθόδου σε θερμοκρασία και εξειδικευμένο εργαστηριακό εξοπλισμό είναι πολύ μικρές καθιστώντας την μέθοδο προσιτή και αποτελεσματική.
- Ενσωματώθηκαν επιτυχώς τελείες άνθρακα κατά την σύνθεση ενισχυμένης νανο-τιτανίας και με τις δύο μεθόδους σύνθεσης. Σε αυτή τη περίπτωση όλα τα δείγματα εμφάνισαν την κρυσταλλική μορφή μόνο του ανατάση. Η σύνθεση Β οδήγησε σε νανοσωματίδια με μικρότερο ενεργειακό χάσμα, ενώ το μέγεθος των νανοσωματιδίων δε επηρεάζεται από την προσθήκη τελειών άνθρακα και κυμαίνεται από 11-13 nm.
- Το δείγμα με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα που συντέθηκε είναι το TiO₂-Cdots_B25 με την μέθοδο Β και 25% τελείες άνθρακα με ενεργειακό χάσμα 3,22 eV.

Όσον αφορά την απόδοση των φωτοκαταλυτών για τον αποχρωματισμό διαλύματος ΜΟ σε υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία και την αδρανοποίηση στελεχών τριών βακτηρίων – Kl. Pneumoniae, St. Aureus, Ac. Baumannii-που συλλέχθηκαν από νοσοκομειακό περιβάλλον, προέκυψαν τα ακόλουθα:

- Έπειτα από έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία τα δείγματα που κατάφεραν να αποδομήσουν το πορτοκαλί του μεθυλίου στο χρονικό διάστημα των 2 ωρών του πειράματος ήταν τα TiO₂-Cdots_A25, TiO₂_B και TiO₂-Cdots_B25. Από αυτά την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση με βάση το χρόνο ημιζωής του ρύπου και την σταθερά ρυθμού, εμφάνισε το δείγμα TiO₂-Cdots_B25.
- Υπό ορατό φως, τα δείγματα που αποχρωμάτισαν το διάλυμα του ρύπου μετά το πέρας των δύο ωρών ήταν το TiO₂-Cdots_A40 και το TiO₂-Cdots_B25 με καλύτερη απόδοση να έχει και πάλι το δεύτερο.
- Τα αποτελέσματα του αποχρωματισμού συμφωνούν με το μικρό ενεργειακό χάσμα του TiO₂-Cdots_B25 όμως κατά τα άλλα δεν συμβαδίζουν για τα υπόλοιπα δείγματα που θα έπρεπε να ενεργοποιούνται στο υπεριώδες φως.
- Στα πειράματα των βακτηριακών δεικτών ο καταλύτης TiO₂-Cdots_B25 απέδειξε εξαιρετική φωτοκαταλυτική δράση και στα τρία βακτήρια αποικοδομώντας το 80 - 100% των μικροοργανισμών στο χρονικό διάστημα των 2 ωρών και σε έκθεση φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας.
- Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έγιναν στους φωτοκαταλύτες, συμπεραίνεται ότι ο αποδοτικότερος καταλύτης είναι ο TiO₂-Cdots_B25. Ο καταλύτης αποτελείται από νανοσωματίδια τιτανίας σε μορφή ανατάση και 25% τελείες άνθρακα μεγέθους 12,51 nm και το ενεργειακό χάσμα του υπολογίστηκε στα 3,22 eV. Ο καταλύτης ενεργοποιείται με

επιτυχία σε υπεριώδη και ορατή τεχνητή ακτινοβολία αλλά και σε φυσική ηλιακή ακτινοβολία. Η σύνθεση του καταλύτη είναι σχετικά απλή, δεν απαιτεί εξειδικευμένο εργαστηριακό εξοπλισμό ενώ οι θερμοκρασιακές και ενεργειακές απαιτήσεις είναι μικρές.

Η μέθοδος Β, με εξάτμιση διαλυτών, προτείνεται για παρασκευή καταλυτών ενισχυμένης τιτανίας με τελείες άνθρακα μικρού ενεργειακού χάσματος οι οποίοι παρουσιάζουν φωτοκαταλυτική και αντιμικροβιακή δράση υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Ακόμη, η μέθοδος είναι ευνοϊκότερη για την παρασκευή φωτοκαταλυτών σε μεγαλύτερη κλίμακα σε σχέση με την μέθοδο Α που περιλαμβάνει φυγοκέντρηση διαλυμάτων.

Όσον αφορά την ενσωμάτωση των φωτοκαταλυτών τιτανίας TiO_2_B και ενισχυμένης τιτανίας $TiO_2-Cdots_B25$ που επέδειξαν καλύτερη απόδοση στα πειράματα φωτοκαταλυτικής δράσης, στα υδρόφοβα υμένια mic34 και micSDS6 με βάση το αλκοξυσιλάνιο TEOS, προέκυψαν τα εξής:

- Από τα φάσματα XRD φαίνεται οι φωτοκαταλύτες να ενσωματώθηκαν επιτυχώς και στα δύο υμένια.
- Στα πειράματα αποχρωματισμού σταγόνας χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου που πραγματοποιήθηκαν σε στερεά δείγματα micSDS6, αποδείχθηκε ότι ο αποχρωματισμός της χρωστικής ήταν ταχύτερος υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα των υμενίων σε καταλύτη $TiO_2-Cdots_B25$.
- Όσον αφορά τις δοκιμές αποχρωματισμού διαλύματος της ίδιας χρωστικής σε υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία σε στερεωτικά με 3% περιεκτικότητα σε φωτοκαταλύτες, αυτές έδειξαν:
 - ◆ Σε αρχικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του χρόνου αποχρωματισμού τα δείγματα με προσθήκη $TiO_2-Cdots_B25$ εμφάνισαν αισθητά χαμηλότερη απόδοση από τα δείγματα με προσθήκη TiO_2_B . Έτσι τα πρώτα μελετήθηκαν σε βάθος 8 ωρών ενώ τα δεύτερα 3 ωρών.
 - ◆ Σε υπεριώδη ακτινοβολία τα δείγματα που αποχρωμάτισαν τα διαλύματα ήταν τα mic34_T και micSDS6_T. Από αυτά την καλύτερη απόδοση είχε το δείγμα micSDS6_T που αποχρωμάτισε το 50% του ρύπου σε μόλις 15 λεπτά. Ακολουθεί σε απόδοση το δείγμα mic34_T με αρκετά μικρή σταθερά ρυθμού αλλά το οποίο αποχρωμάτισε το ρύπο σε 3 ώρες. Σημειώνεται ότι το δείγμα micSDS6_TC3 αποχρωματίζει το 70% του ρύπου σε 8 ώρες και το 100% σε 24 ώρες. Σε 24 ώρες αποχρωματίζει το διάλυμα και το δείγμα mic34_TC3. Η απόδοση των δύο τελευταίων όμως δειγμάτων δε θεωρείται ικανοποιητική και συγκρίσιμη με τα υπόλοιπα δείγματα.
 - ◆ Υπό ορατό φως κανένα δείγμα ενισχυμένου στερεωτικού δεν επιτυγχάνει τον πλήρη αποχρωματισμό του διαλύματος της χρωστικής.
- Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είναι εμφανές ότι το δείγμα με την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση είναι το micSDS6_T, το οποίο όμως ενεργοποιείται μόνο στην υπεριώδη ακτινοβολία αλλά εμφανίζει εξαιρετική απόδοση.
- Η προσθήκη φωτοκαταλυτών ενισχυμένης τιτανίας με τελείες άνθρακα δεν προσδίδει φωτοκαταλυτικές ιδιότητες σε κανένα υμένιο ούτε υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στον εγκλωβισμό και επικάλυψη των τελειών άνθρακα, εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους, από την δομή του στερεωτικού που οδηγεί στην αδυναμία προσέγγισής τους από την ακτινοβολία. Εφόσον η ακτινοβολία δεν φτάνει σε αυτά η φωτοκαταλυτική τους δράση δεν ενεργοποιείται.

Ακόμη, εξαιρετικά σημαντική φαίνεται να είναι η μελέτη του πολυλειτουργικού υμενίου ως σύνθετο υλικό προκειμένου να επιβεβαιώνεται διατήρηση των ιδιοτήτων των επιμέρους στοιχείων του. Αυτό, καταδεικνύεται από την μείωση έως και απουσία της φωτοκαταλυτικής δράσης των καταλυτών μετά την ενσωμάτωση τους στα προστατευτικά υμένια. Η διπλωματική αυτή εργασία εκτός από την αποτελεσματικότητα της ενισχυμένης νανο-τιτανίας με τελείες άνθρακα στο ορατό φως, υποδεικνύει τις ιδιαιτερότητες των φωτοκαταλυτών όταν ενσωματώνονται σε σύνθετα υλικά.

Κεφάλαιο 13: Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα αφορούν τόσο τους φωτοκαταλύτες τιτανίας με τελείες άνθρακα όσο και την ενσωμάτωση τους στα πυριτικά στερεωτικά.

Όσον αφορά τους ίδιους τους φωτοκαταλύτες:

- Περαιτέρω μελέτη της δομής ειδικά των ενισχυμένων καταλυτών με μεθόδους όπως η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), η μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης ηλεκτρονίων (SEM και TEM) μπορούν να δώσουν περαιτέρω πληροφορίες για την επιτυχή ενσωμάτωση των τελειών άνθρακα στην τιτανία, το μέγεθος των νανοσωματιδίων που επιτυγχάνεται και τη χημική δομή και επιφάνεια τους. Αντίστοιχα, μπορεί να προσδιοριστεί αρτιότερα το ενεργειακό χάσμα των συντιθέμενων καταλυτών που όπως παρατηρήθηκε δεν συμβάδιζε με την φωτοκαταλυτική τους απόδοση.
- Ακόμη, η μελέτη με ειδικά αντιδραστήρια και ενόργανες μεθόδους ανάλυσης (πχ. υγρή χρωματογραφία), προκειμένου να διευκρινιστεί ο μηχανισμός αποχρωματισμού που ακολουθείται από την τιτανία με τελείες άνθρακα, μπορεί να φανεί αρκετά χρήσιμη για την διευκρίνηση της καλύτερης δράσης του καταλύτη TiO₂-Cdots_B25 στην ορατή ακτινοβολία έναντι της υπεριώδους.
- Κρίνεται σκόπιμη, επιπλέον, η μελέτη και άλλων χρωστικών, οργανικών και ανόργανων ρύπων που μπορούν να προσβάλλουν κάποια αρχιτεκτονική επιφάνεια προκειμένου να διαπιστωθεί ευρύτερα η φωτοκαταλυτική απόδοση τους.
- Η φωτοκαταλυτική τους απόδοση έναντι των παραπάνω είναι σκόπιμο να μελετηθεί και σε άλλες ακτινοβολίες (πχ. φυσική ηλιακή) αλλά και σε διαφορετικές αποστάσεις των δειγμάτων από τις πηγές αυτών.
- Όσον αφορά τους βακτηριακούς δείκτες, συνίσταται η περαιτέρω μελέτη της αδρανοποίησής τους. Πιο συγκεκριμένα:
 - ◆ Για τα βακτήρια Kl. Pneumoniae, St. Aureus και Ac. Baumannii είναι σημαίνουσας σημασίας να επαναληφθούν τα πειράματα, σε διάφορες συγκεντρώσεις μικροοργανισμών και καταλύτη προκειμένου να επαληθευτεί η απόδοση των φωτοκαταλυτών. Ακόμη, μπορεί να μελετηθεί η επανενεργοποίηση και η και φωτοενεργοποίηση των μικροοργανισμών μετά την φωτοκαταλυτική απολύμανση.
 - ◆ Κρίνεται χρήσιμη ακόμη, η μελέτη και άλλων βακτηριακών στελεχών που απαντώνται συχνά σε αρχιτεκτονικές επιφάνειες και ειδικότερα σε νοσοκομειακές δομές. Εκτός από βακτηριακά στελέχη δοκιμές θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν και σε άλλους μικροοργανισμούς όπως μύκητες και ιούς.
 - ◆ Απαραίτητη είναι επίσης, η μελέτη ενεργοποίησης των φωτοκαταλυτών υπό τεχνητή ορατή ακτινοβολία που συναντάται συχνά σε εσωτερικούς χώρους αφού εσωτερικές αρχιτεκτονικές επιφάνειες ενδείκνυνται για την εφαρμογή τους.

Όσον αφορά την ενσωμάτωση των φωτοκαταλυτών στα πυριτικά προστατευτικά υμένα mic34 και micSDS6:

- Και σε αυτή τη περίπτωση, συστήνεται η μελέτη με περαιτέρω τεχνικές (SEM, TEM) προκειμένου να μελετηθεί ο τρόπος με τον οποίο ενσωματώνονται οι φωτοκαταλύτες στο πυριτικό πλέγμα. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να διευκρινιστεί και για ποιο λόγο η δράση των φωτοκαταλυτών μειώνεται με την ενσωμάτωση τους στα υμένα και ειδικότερα εκείνων με τελείες άνθρακα που η δράση τους δεν επιτυγχάνεται ούτε σε υπεριώδη ακτινοβολία.

- Οι στερεωτικές και υδροφοβικές ιδιότητες των στερεωτικών είναι απαραίτητο να μελετηθούν μετά την ενίσχυση αυτών με φωτοκαταλύτες ώστε να αποσαφηνιστεί εάν επηρεάζονται.
- Η φωτοκαταλυτική απόδοση και οι ιδιότητες των υμενίων είναι σημαίνουσας σημασίας να μελετηθούν έπειτα από εφαρμογή σε δοκίμια δομικών υλικών, όπως μάρμαρο, τσιμέντο και αλφά, για να επιτευχθεί η ολοκληρωμένη μελέτη της αντιμικροβιακής, αντιδιαβρωτικής και στερεωτικής δράσης τους.

Επίλογος

Οι φωτοκαταλύτες ενισχυμένης τιτανίας προσελκύουν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εδώ και αρκετά χρόνια και κυρίως ο τρόπος με τον οποίο αυτοί δύνανται να ενεργοποιηθούν σε ακτινοβολίες μικρότερης ενέργειας. Η ενσωμάτωση σε αυτούς των σχετικά νέων τελειών άνθρακα αποτελεί μια τεχνική με εξαιρετικό ενδιαφέρον και υποσχόμενες εφαρμογές ειδικά εξαιτίας των μοναδικών οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους που μπορούν να συμβάλλουν στην φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη τιτανίας, αλλά και του απλού τρόπου σύνθεσης τους. Οι καινοτόμοι αυτοί ενισχυμένοι καταλύτες προβλέπεται να μελετηθούν εκτενέστερα τα επόμενα χρόνια, παράλληλα με την δυνατότητα ενσωμάτωσής τους σε δομικά υλικά και υλικά προστασίας προκειμένου να αξιοποιηθούν οι βελτιωμένες ικανότητές τους για την εξυγίανση και προστασία αρχιτεκτονικών επιφανειών.

Βιβλιογραφία

- [1] Μοροπούλου Αντωνία, *Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης: κριτήρια, μεθοδολογία και τεχνικές αποτίμησης και σχεδιασμού*, Αθήνα.
- [2] Αρβανίτη Ευαγγελία, «Νανο-σωματίδια του υδροξειδίου του ασβεστίου με ενώσεις του πυριτίου για την στερέωση λίθων,» Αθήνα, 2013.
- [3] M. R. H. A. Azree Othuman Mydin, «Factors of Deterioration in Building and the Principles of Repair,» ANALELE UNIVERSITĂȚII, 2017.
- [4] Μανουσάκη Αθανασία, «Τεκμηρίωση και προτάσεις υλικών και επεμβάσεων συντήρησης σε ιστορικό κτίριο στο ιστορικό κέντρο της Βαλένθιας με σκοπό την επανάχρησή του,» Αθήνα, 2016.
- [5] G. Torraca, *Lectures on Materials Science for Architectural Conservation*, Los Angeles, CA: The Getty Conservation Institute, 2009, pp. 72-79.
- [6] Κορακάκη Δήμητρα, «Έλεγχος της συμπεριφοράς σιλικονών για την συντήρηση διαβρωμένων από το περιβάλλον ασβεστολίθων,» Χανιά, 2004.
- [7] W. M.F., «Frost damage to stone and concrete: Geological Considerations,» *Engineering Geology*, 1968.
- [8] Ξυνοπούλου Ευαγγελία, «Τροποποιημένα σωματιδιακά σύνθετα υλικά ως συμβατά και επιτελεστικά υλικά επεμβάσεων στερέωσης,» 2015.
- [9] Καραγιάννης Νικόλαος, «Η μικροδομή ως κρίσιμος παράγοντας της τδροθερμικής συμπεριφοράς των δομικών υλικών,» Αθήνα, 2017.
- [10] H. B. A. M.-R. J. D. T. Ons Ghriess, «Nitrogen oxides absorption into aqueous nitric acid solutions containing hydrogen peroxide tested using a cables-bundle contactor,» *Atmospheric Pollution Research*, pp. 180-186, 2019.
- [11] S. Bugani, «Evaluation of the impact of nitrogen oxides (NOx) and conservation treatments on stone building materials,» Bologna, 2007.
- [12] Μπακόλας-Καραγιάννης Αστέριος, «Κριτήρια και μέθοδοι χαρακτηρισμού ιστορικών κονιαμάτων,» Αθήνα, 2002.
- [13] R. L. Gorny, *Microbiological Corrosion of Buildings*, Taylor & Francis Group, LLC, 2021.
- [14] Β. Χύτα, «Άρρωστο Κτίριο: Μέτρα Αντιμετώπισης,» Βόλος, 2011.
- [15] A. B. G. Y. Olga Plinskaya, «Biocorrosion of materials and sick building syndrome,» *Microbiology Australia*, pp. 129-132, 2018.
- [16] A. Bertron, «Understanding interaction between cementitious materials and microorganisms: a key to sustainable and safe concrete structures in various contexts,» *Materials and Structures*, pp. 1787-1806, 2014.
- [17] S. S. C. Tikam Chand Dakal, «Microbially induced deterioration of architectural heritages: routes and mechanisms involved,» *Environmental Sciences Europe*, 2012.
- [18] Ταούκης Πέτρος, «Μικροβιολογία Τροφίμων,» σε *Παρουσίαση για το μάθημα: Μικροβιολογία τροφίμων*, Αθήνα.
- [19] Β. Π. Σκουλικίδης Θ, *Διάβρωση και προστασία υλικών*, Αθήνα: Εκδόσεις Συμεών, 2007.
- [20] Μαλλούχου Tufano Φανή, «Θεωρητικές Προσεγγίσεις της προστασίας και αποκατάστασης των μνημείων από τις αρχές του 19ου αιώνα έως τον Χάρτη των Αθηνών (1931),» σε

Προστασία και Διαχείριση Μνημείων, Αθήνα, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, 2016.

- [21] «Χάρτης της Βενετίας (1964): Αρχιτεκτονική και Συντήρηση Μνημείων».
- [22] Σαραγκ Ελντιν Στέλλα, «Σύνθεση και χαρακτηρισμός πυρηνικών και νανοσύνθετων επιστρωμάτων για τη προστασία του μαρμάρου από την διάβρωση,» Θεσσαλονίκη, 2016.
- [23] P. A. T. A. L. M. M. C. A. L. C. C. R. Petronella Francesca, «TiO₂ nanocrystal based coatings for the protection of architectural stone: the effects of solvents in the spray-coating application of self cleaning surfaces,» *Coatings*, 2018.
- [24] G. M. P. D. Bracci S, «Marble statues and panels of San Petronio in Bologna- State of conservation after 40 years since restoration,» *12th International Congress on the deterioration and conservation of stone*, 2012.
- [25] D. R. J. Ferrerira Pinto A, «Laboratory and on site study of barium hydroxide as a consolidant for high porosity limestone,» *Journal of Cultural Heritage*, pp. 467-476, 2016.
- [26] D. M. D. C. S. D. Ziegenbalg Gerald, *Nanomaterials in Architecture and Art Conservation*, Pan Stanford Publishing, 2018.
- [27] K. L., «A Process for Hardening Soft Limestone by Means of the Fluosilicates if Insoluble Oxides,» *Compte Rendus*, pp. 1317-1319, 1883.
- [28] W. Nuanlak, «An Investigation of Sandstone COnsolidation Method for the Nothern Gopura of the Phimai Sanctuary, a Khmer Monument in Thailand,» Pennsylvania, PA, 2001.
- [29] G. Borsoi, «Nanostructured lime-based materials for the conservation of calcareous substrates,» Delft, 2017.
- [30] C. Selwitz, "The use of epoxy resins for stone consolidation," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1991.
- [31] L. M. Chiantore O., «Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers,» *Polymer*, pp. 17-27, 2001.
- [32] F. P. B. S. S. A. Mazzola M., «New strategies for the synthesis of partially fluorinated acrylic polymers as possible materials for the protection of stone monuments,» *European Polymers Journal*, pp. 1995-2003, 2003.
- [33] E. Princi, *Handbook of Polymers in Stone Conservation*, Shropshire: Smithers Rapra Technology Ltd, 2014.
- [34] C. R. Steen, «Some recent experiments in stabilizing adobe and stone,» *Studies in Conservation*, pp. 59-64, 1971.
- [35] F. H. A. K. Ershad-Langroudi Amir, «Application of polymer coatings and nanoparticles in consolidation and hydrophobic treatment of stone monuments,» *Iranian Polymer Journal*, pp. 1-19, 2019.
- [36] T. L. C. C. Alessandrini G., «Partially fluorinated acrylic copolymers as coatings for calcareous stone materials,» *Studies in Conservation*, pp. 1-6, 2013.
- [37] Λιακάκη-Σταυροπούλου Στεφανία, «Σύνθεση και χαρακτηρισμός Πολυεδρικών Ολιγομερικών Σιλοξανίων (POSS) και φωσφονικών παραγώγων τους και ο ρόλος τους ως στερεωτικά για την προστασία της ΠΟλιτιστικής Κληρονομιάς,» Ηράκλειο, 2019.
- [38] G. Wheeler, *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stones*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2005.

- [39] W. S. G. Scherer W. George, «Silicate Consolidants for Stone,» *Key Engineering Materials*, pp. 1-25, 2009.
- [40] Πέππας Δημήτριος, «Πειραματικός προσδιορισμός ιδιοτήτων διαβροχής μεταλλικών επιφανειών,» 2013.
- [41] B. G. Holst Bodil, *Surface Science Techniques*, California: Springer, 2013.
- [42] K. I. Manoudis N. Panagiotis, «Modification of wettability of polymer surfaces using nanoparticles,» *Progress in Organic Coatings*, pp. 331-338, 2014.
- [43] K. R. O. M. B. M. D. M. V. P. M. Mokhtarifar Maryam, «On the Role of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide Nanosheets in Enhancing Self-Cleaning Properties of Composite TiO₂ for Cultural Heritage Protection,» *Coatings*, 2020.
- [44] L. J. L. H. Z. X. S. S. Jia Mengjun, «Hydrophobic and hydrophilic SiO₂-based hybrids in the protection of sandstone for anti-salt damage,» *Journal of Cultural Heritage*, pp. 80-91.
- [45] F. O. S. A. J. Eduok Ubong, «Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials,» *Progress in Organic Coatings*, pp. 124-163, 2017.
- [46] M.-K. P. Kapridaki Chrysi, «TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection,» *Progress in Organic Coatings*, pp. 400-410, 2013.
- [47] V. A. D. P. M.-K. P. Kapridaki Chrysi, «Conservation of monuments by a three-layered compatible treatment of TEOS-nano-calcium-oxalate consolidant and TEOS-PDMS-TiO₂ hydrophobic/photoactive hybrid nanomaterials,» *Materials*, 2018.
- [48] «Technical Data Sheet: Xiameter MEM-0347G emulsion,» The Dow Chemical Company, 2020.
- [49] ., M. S. S. B. S. C. A. Rakshit Ameta, «Photocatalysis,» σε *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, Elsevier, 2018, pp. 135-173.
- [50] Παπαδοπούλου-Φέρμελη Νεφέλη, «ΠΑρασκευή σύνθετων υλικών για επικαλύψεις μετατροπής/απενεργοποίησης αέριων ρύπων σε εξωτερικές επιφάνειες κτιρίων,» Αθήνα, 2015.
- [51] Θεοδώρου Δώρος, «Χειρόγραφες σημειώσεις για το μάθημα "Σχέσεις Δομής και Ιδιοτήτων Υλικών",» Αθήνα, 2020.
- [52] Τσάγκαρης, Δομή και ιδιότητες της στερεάς κατάστασης, Αθήνα, 2001.
- [53] N. Serpone, «Heterogeneous Photocatalysis and Prospects of of TiO₂-Based Photocatalytic DeNO_xing the Atmospheric Environment,» *Catalysts*, 2018.
- [54] P. N. D. & S. C. D. P. Macwan, «A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications,» *Journal of Material Science*, 2011.
- [55] Συρροκόστας Γεώργιος, «Ανάπτυξη και μελέτη ημιαγωγίμων και μεταλλικών νανοδομών για εφαρμογή σε φ/β κυψελίδες και φωτοηλεκτροχρωμικές διατάξεις,» Πάτρα, 2013.
- [56] M.-C. T.-S. W. M.-S. Yang, «Nitrogen-doped titanium oxide films as visible light photocatalyst by vapor deposition,» *Thin Solid Films*, pp. 469-470.
- [57] Κοντός Αθανάσιος, «Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπερυδρόφιλων υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου,» Αθήνα, 2009.

- [58] Μήτσου Γ., «Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών,» σε *Σημειώσεις για το εργαστήριο Οπτοηλεκτρονικής και Laser*.
- [59] Z. P. L. J. Y. J. Zhang Jinfeng, «New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014.
- [60] O. F. D. Turchi Craig, «Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack,» *Journal of Catalysis*, pp. 178-192, 1990.
- [61] Κενανάκης Γιώργος, «Ανάπτυξη νανοδομών και λεπτών υμενίων ZnO και TiO₂ με χημικές τεχνικές και μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης,» Ηράκλειο, 2011.
- [62] Τόκας Άγγελος, «Ανάπτυξη υμενίων διοξειδίου του τιτανίου με την μέθοδο sol-gel, χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική συμπεριφορά,» Αθήνα, 2014.
- [63] Λευθεριώτης Γεώργιος, «Μελέτη διατάξεων φωτοκατάλυσης για διάσπαση ρύπων,» Πάτρα, 2015.
- [64] Καρακώστα Λαμπρινή, «Μελέτη φωτοευαίσθητων υλικών με σκοπό την ενεργειακή αναβάθμιση κτηρίων και την φωτοκαταλυτική αποδό,ηση οργανικών ρυπαντών,» 2015.
- [65] Τάντης Ιωσήφ, «Μελέτη υλικών με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και ενεργειακές εφαρμογές,» Πάτρα, 2017.
- [66] Μπούρας Ν. Παναγιώτης, «Μελέτη φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές,» Πάτρα, 2007.
- [67] S. Z. T. F. M. Y. a. B. Y. Chunlei Xia, «Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots,» *Advanced Sciences*, 2019.
- [68] Σταματέλος Ηλίας, «Παρασκευή και χαρακτηρισμός νοθευμένων κβαντικών τελειών άνθρακα και ενσωμάτωση αυτών σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες ευαίσθητοποιημένες με χρωστική,» Αθήνα, 2020.
- [69] P. J. T. J. Z. R. Georgakilas Vasilios, «Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds and Combined Superstructures,» *Chemical Reviews*, pp. 4744-4822, 2015.
- [70] Γκίβαλου Λήδα, «Μελέτη και παρασκευή ηλεκτροχημικών συστημάτων και εφαρμογές τους σε φωτοβολταϊκά,» Αθήνα, 2017.
- [71] J. Raz, *Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications*, Springer, 2017.
- [72] M. E. D. B. v. S. P. C. M. M. F. Sciortino A., «Solvatochromism unravels the emission mechanism of carbon nanodots,» *The Journal of Physical Chemistry Letters*, pp. 3419-3423, 2016.
- [73] Z. .. L. R. Mintz K., «Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism and core structure,» *Nanoscale*, 2019.
- [74] Z. W. Y. S. Y. X. Liu J., «Three dimensional carbogenic dots/TiO₂ nanoheterojunctions with enhanced visible light-driven photocatalytic activity,» *Carbon*, pp. 369-379, 2014.
- [75] T. J. Mendes A., «Sick Building Syndrome,» *Encyclopedia of Toxicology*, pp. 8-13.
- [76] L. RJ, «Sick Building Syndrome,» σε *International Encyclopedia of Public Health*, Elsevier Inc., 2008, pp. 4-8.
- [77] Ραψομανίκης Ανδρέας, «Φωτοκαταλυτική και αντιμικροβιακή δράση ανόργανων ημιαγωγών σε παθογόνους μικροοργανισμούς,» Πάτρα, 2017.

- [78] B. C. B. A. P. S. Ganguly Priyanka, «Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances,» *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 51-75, 2018.
- [79] H. G. Y. J. W. P. Wang W., «Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: development of photocatalysts and mechanisms,» *Journal of Environmental Sciences*, pp. 232-247, 2015.
- [80] S. E. T. M. G. Y. Dalrymple Omatoyo, «A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection,» *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 27-38, 2010.
- [81] X. K. K. K. I. Παυλάτου Ε., «Χημεία και τεχνολογία sol-gel,» Αθήνα.
- [82] Βεργανελάκη Αναστασία, «Βιομιμητικά, βιοδιασπώμενα νανοσύνθετα και μη τοξικά προϊόντα για βελτιωτικές επεμβάσεις σε δομικά υλικά,» Χανιά, 2015.
- [83] Παύλου Αλέξανδρος, «Παραγωγή υπερυδρόφοβων/υδαταπωθητικών προστατευτικών υμενίων με τη μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel) και θεωρητική μελέτη διαβροχής επιφανειών,» Θεσσαλονίκη, 2013.
- [84] Αθανασίου Δημήτριος, «Σχεδιασμός και βελτιστοποίηση φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα οπτικών ινών και μεμβράνης για καθαρισμό νερού,» Αθήνα, 2014.
- [85] Α. Ν. Θ. Π. Χ. Ε. Κουή Μ., «2015,» σε *Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης υλικών*, Αθήνα, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.
- [86] Χ. Κ. Θεοδώρου Δ., *Εργαστηριακές Ασκήσεις: Σχέσεις Δομής κι Ιδιοτήτων Υλικών*, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2020.
- [87] Σταθοκωστόπουλος Δημήτριος, «Ανάπτυξη επικαλύψεων με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών στερεάς κλίνης για θερμοηλεκτρικές και αντιδιαβρωτικές εφαρμογές,» Θεσσαλονίκη, 2019.
- [88] M. M. F. H. F. M. J. P. A. F. A. N. A. F. F. Marcone Lima Francisco, «Nanostructured titanium dioxide average size from alternative analysis of Scherrer's Equation,» *Matéria*, 2018.
- [89] V. A. Bokuniaeva A.O, «Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder,» *Journal of Physics: Conference Series*, 2019.
- [90] M. S. Valério Andriana, «Usage of Scherrer's formula in X-ray diffraction analysis of size distribution in systems of monocrystalline nanoparticles,» *Controlled Formation and Growth Kinetics of Phase-Pure, Crystalline BiFeO₃ Nanoparticles*, 2019.
- [91] A. H. A. A. Khataee A.R, «Crystallite phase-controlled preparation, characterization and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles,» *Journal of Experimental Nanoscience*, pp. 121-137, 2009.
- [92] C. I. K. I. G. S. C. Hanaor Dorian, «Single- and Mixed-Phase TiO₂ Powders Prepared by Excess-Hydrolysis of a Titanium Alkoxide,» *Advances in Applied Ceramics*, pp. 149-158, 2012.
- [93] P. I., «Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο "Φασματοσκοπία RAMAN" του μαθήματος "Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών",» 2016.
- [94] Αντωνέλου Ασπασία, «Παραγωγή και χαρακτηρισμός νανοϋλικών βασισμένων στον άνθρακα με χρήση πηγών laser,» Πάτρα, 2014.
- [95] H. J. C. S. Skoog Douglas, *Principles of Instrumental Analysis*, 7th edition επιμ., Cengage Learning, 2016.

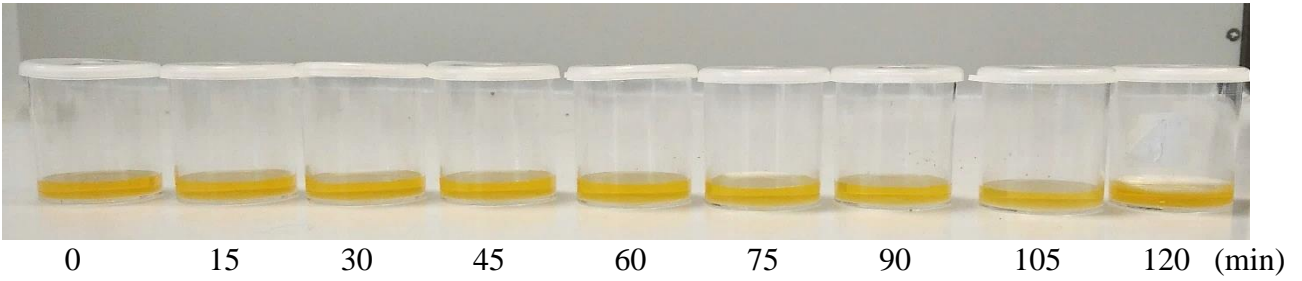
- [96] Μερμύγγη Σοφία, «Επίδραση υβριδικών νανοσωματιδίων πυριτίας με ενθυλακωμένη κατεχίνη στην τοξικότητα του Cu(II) και συναπτική απώλεια στα πρωτογενή νευρωνικά κύτταρα,» Θεσσαλονίκη, 2016.
- [97] Ξαγοράρης Μαρίνος, «Μελέτη της χημικής σύστασης και αντιοξειδωτικής ικανότητας φαινολικών συστατικών στέμφυλων προερχόμενων από ποικιλίες των ιόντων νησιών,» Αθήνα, 2018.
- [98] Τράπαλης Αριστοτέλης, «Παρασκευή σύνθετων καταλυτών γραφενίου/TiO₂ και μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας τους για την οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου,» Αθήνα, 2014.
- [99] Γεωργίου Γιάννης, «Ετεροδομημένα νανοϋλικά για καταλυτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές,» Ιωάννινα, 2020.
- [100] S. S. Al-Qaradawi Siham, «Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, pp. 161-168, 2002.
- [101] C. H. T. P. K. D. Y. H. Dai Ke, «Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles,» *Chemosphere*, pp. 1361-1367, 2007.
- [102] A. T. Konstantinou Ioannis, «TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review,» *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 1-14, 2004.
- [103] T. U. C. f. C. C. a. P. «Eley-Rideal and Langmuir Hinshelwood Mechanism,» University College London.
- [104] Τζήκαλος Νικόλαος, «Μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της χρωστικής Reactive Red 195 με χρήση καταλυτών TiO₂,» Θεσσαλονίκη, 2010.
- [105] L. H. K. M. E. E. G. C. H. J.-M. Houas Ammar, «Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water,» *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001.
- [106] S. S. P. A. Tennakone K, «TiO₂ catalysed photo-oxidation of water in the presence of methylene blue,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. 109-113, 1993.
- [107] Αντωνοπούλου Μαρία, «Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων προτεραιότητας σε υδατικά συστήματα,» Αγρίνιο, 2013.
- [108] Σταμάτης Νικόλαος, «Προσδιορισμός παρασιτοκτόνων και φαρμακευτικών ουσιών στο υδατικό σύστημα του ποταμού Αχελώου και μελέτη της φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής διάσπασης επιλεγμένων ρύπων,» Αγρίνιο, 2012.
- [109] M. J. K. J. Bandara J, «Photosensitized degradation of azo dyes on Fe, Ti, and Al oxides. Mechanism of charge transfer during the degradation,» *Langmuir*, pp. 7680-7687, 1999.
- [110] X. J. L. M. C. H. S. T. P. D. C. W. Yu L., «The degradation mechanism of methyl orange under photo-catalysis of TiO₂,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012.
- [111] F. S. R. C. R. M. S. G. Bettoni Marta, «Gas phase TiO₂ photosensitized mineralization of some VOCs: Mechanistic suggestions through a Langmuir-Hinshelwood kinetic approach,» *Catalysts*, 2021.
- [112] M. P. K. Ahmad Rais, «Adsorption and Photodegradation of Methylene Blue by Using PAni/TiO₂ Nanocomposite,» *Journal of Dispersion Science and Technology*, pp. 380-386, 2013.

- [113] W. C.-H. T. J.-H. L. Y.-T. Lin Yu-Hao, «Adsorption and Photocatalytic Kinetics of Visible-Light Response N-Doped TiO₂ Nanocatalyst for Indoor Acetaldehyde Removal under Dark and Light Conditions,» *International Journal of Photoenergy*, 2016.
- [114] Ζαρκογιάννη Μαρία, «Χρώμα, αντοχή και ταυτοποίηση χρωστικών της παραδοσιακής υφαντουργίας: κόκκινες και κίτρινες,» Θεσσαλονίκη, 2008.
- [115] Ν. Ν. Τ. Ε. Ελευθεριάδης Ιωάννης, «Μέτρηση του χρώματος,» σε *Χημεία και Τεχνολογία του Χρώματος*.
- [116] R. M. G. U. B. N. d. C. M. M. Telma Afonso, «UV-Vis and CIELAB Based Chemometric Characterization of Manihot esculenta Carotenoid Contents,» *Journal of Integrative Bioinformatics*, 2017.
- [117] Φραγγεδάκη Αντωνία, «Απολύμανση νερού με τη χρήση της φωτοκατάλυσης: Αδρανοποίηση της *Klebsiella Pneumoniae* και επίδραση στο γενετικό υλικό της,» Χανιά, 2014.
- [118] Γεωργούση Κλεονίκη, «Φαινοτυπικά και γενετικά χαρακτηριστικά στελεχών *Klebsiella Pneumoniae* MBL-θετικών,» Αθήνα, 2010.
- [119] U. U. Pdschun R., «*Klebsiella* spp. as Nosocomial Pathogens: Epidemiology, Taxonomy, Typing Methods, and Pathogenicity Factors,» *Clinical Microbiology Reviews*, pp. 589-603, 1998.
- [120] C. f. D. C. a. Prevention, «Health-care associated infections,» 2010. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.cdc.gov/hai/organisms/klebsiella/klebsiella.html>. [Πρόσβαση 11 2020].
- [121] B. Aguilar, "Klebsiella pneumoniae and Healthcare Acquired Infections," Nurses Educational Opportunities, 2018. [Online]. Available: <https://nursesed.net/klebsiella-pneumoniae-and-healthcare-acquired-infections/>. [Accessed 2020].
- [122] Αμπεντινάι Φαμπιάννα, «Ενδονοσοκομειακές λοιμώξεις και οι λοιμώξεις στην Μ.Ε.Θ.- Η συμβολή του νοσηλευτή,» Ιωάννινα, 2016.
- [123] J. Omololu, «*Staphylococcus aureus* Surface Colonization of Medical Equipment and Environment, Implication in Hospital- Community Epidemiology,» *Journal of Hospital and Medical Management*, 2017.
- [124] Μπαραμπούτης Ιωάννης, «Παράγοντες κινδύνου για νοσοκομειακές λοιμώξεις από ανθεκτικό στη μεθικιλίνη χρυσίζοντα σταφυλόκοκκο σε σύγκριση με λοιμώξεις από ευαίσθητο στη μεθικιλίνη χρυσίζοντα σταφυλόκοκκο,» Πάτρα, 2010.
- [125] F. Montero, «PREVENTION AND CONTROL OF A STAPHYLOCOCCUS AUREUS INFECTION,» bioMérieux industrial microbiology, 2020. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.biomerieux-industry.com/pharma-healthcare/resources/pharma-microorganisms-library/2020-03-02-prevention-and-control>. [Πρόσβαση 11 2020].
- [126] Y. T. A. Z. Vahdani Parviz, "Hospital Acquired Antibiotic-Resistant *Acinetobacter Baumannii* Infections in a 400-Bed Hospital in Tehran, Iran," *International Journal of Preventive Medicine*, pp. 127-130, 2011.
- [127] Κ. Μ. Σ. Δ. Κ. Α. Μ. Δ. Α. Ο. Διακάκη Χ., «Η επίπτωση των λοιμώξεων από πολυανθεκτικό *Acinetobacter baumannii* στους ασθενείς μιας νέας ΜΕΘ,» *Pneumon: Quarterly Medical Journal*, 2006.
- [128] Οικονομίδης Αλέξανδρος, «Μελέτη των μηχανισμών αντοχής στις καρβαπενέμες πολυανθεκτικών στελεχών *Acinetobacter Baumannii*,» Λάρισα, 2007.

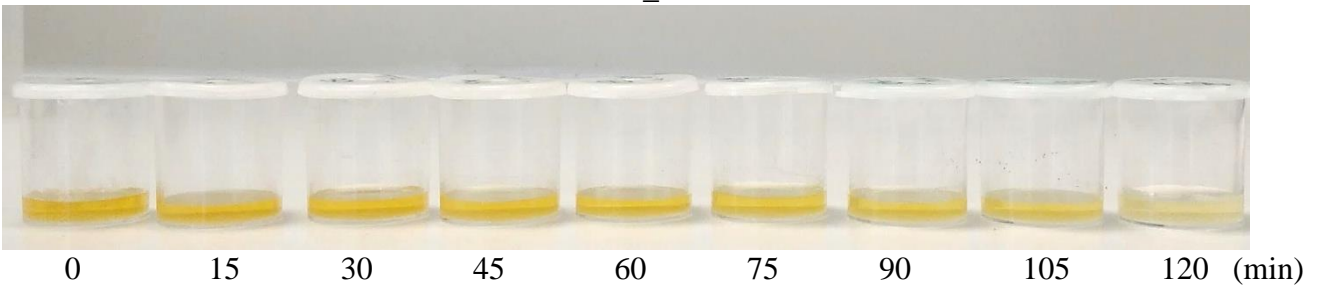
- [129] M. N. T. S. A. M. A. A. R. D. Rebic Velma, "The Importance of Acinetobacter Species in the Hospital Environment," *Medical Archives: Journal of the Academy of Medical Sciences in Bosnia and Herzegovina*, pp. 325-329, 2018.
- [130] Ζαγορίτης Αχιλλέας, «Προσομοίωση Ροής & Φαινομένων Μεταφοράς σε Δεξαμενή Χλωρίωσης Δευτεροβάθμια Επεξεργασμένων Αστικών Λυμάτων με Υπολογιστική Ρευστοδυναμική- Έλεγχος Κινητικών Μοντέλων,» 2007.
- [131] Λυρώνη Μαρία-Αικατερίνη, «Αδρανοποίηση του βακτηριοφάγου MS2 στα απόβλητα με διάφορες τεχνικές απολύμανσης,» Χανιά, 2016.
- [132] Δρόσου Αικατερίνη, «Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού παρουσία διοξειδίου του τιτανίου και υπεροξικού οξέος,» Χανιά, 2007.
- [133] P. A. S. L. F. G. G. D. A. D. Stefanakis Dimitrios, "Synthesis of fluorescent carbon dots by a microwave heating process: structural characterization and cell imaging applications," *Journal of Nanoparticle Research* , 2014.
- [134] Χριστόπουλος Ιωάννης, «Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών με βάση τις κβαντικές τελείες άνθρακα και εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες,» Αθήνα, 2020.
- [135] S. Z. Z. F. L. W. Z. B. Y. Yubin Song, «Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: a type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid,» *Journal of Material Chemistry C*, 2015.
- [136] H. F. M. N. M. F. Z. N. Hashemi Fatemeh, «Fluorescence Intensity Enhancement of Green Carbon Dots: Synthesis, Characterization and Cell Imaging,» *Photochemistry and Photobiology*, 2020.
- [137] G. J. I. S. F. M. L. M. J.C.Almeidaa, «Structural characterization of PDMS–TEOS–CaO–TiO₂ hybrid materials obtained by sol–gel,» *Materials Chemistry and Physics*, pp. 557-563, 2014.
- [138] J. R. F. R. E. M. J. L. O. L. Tellez, «FT-IR Study of the Hydrolysis and Polymerization of Tetraethyl Orthosilicate and Polydimethyl Siloxane in the Presence of Tetrabutyl Orthotitanate,» *Spectroscopy letters*, pp. 11-31, 2004.
- [139] Zanatta, «A fast-reliable methodology to estimate the concentration of rutile or anatase phases of TiO₂,» *AIP Advances*, 2017.
- [140] M. B. a. L. P. Agatino Di Paola, «Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst,» *Catalysts*, 2012.
- [141] I. F. F. Y. Ohsaka T., "Raman spectrum of anatase, TiO₂," *Journal of Raman Spectroscopy*, pp. 321-324, 1978.
- [142] H. V. L. P. Iliev M. N., «Raman and Infrared Spectra of Brookite (TiO₂): Experiment and Theory,» *Vibrational Spectroscopy*, 2013.
- [143] C. S. X. Y. Li Zhen, «Brookite vs Anatase TiO₂ in the Photocatalytic Activity for Organic Degradation in Water,» *Catalysis*, 2014.

Παράρτημα Α

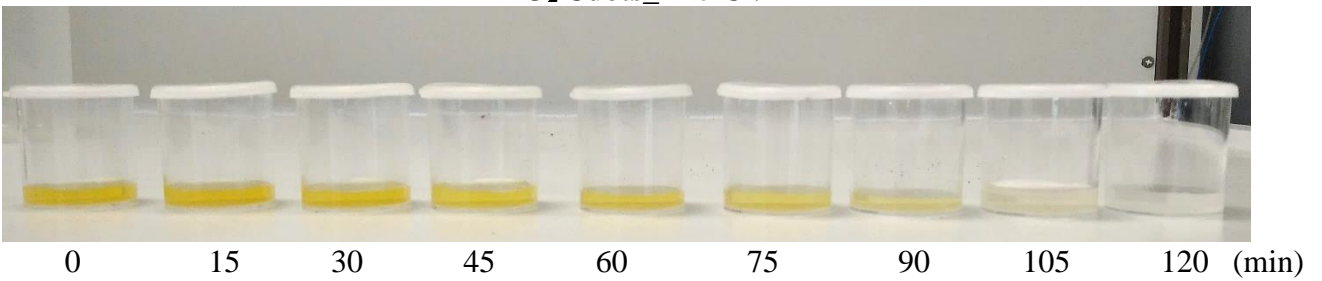
TiO₂_A UV



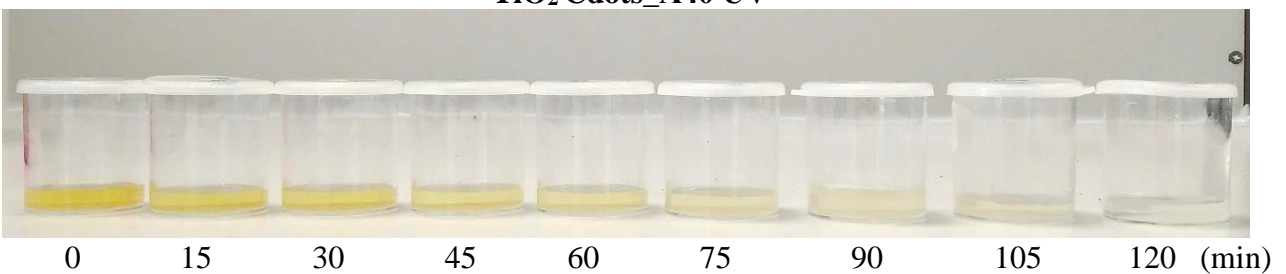
TiO₂ Cdots_A15 UV



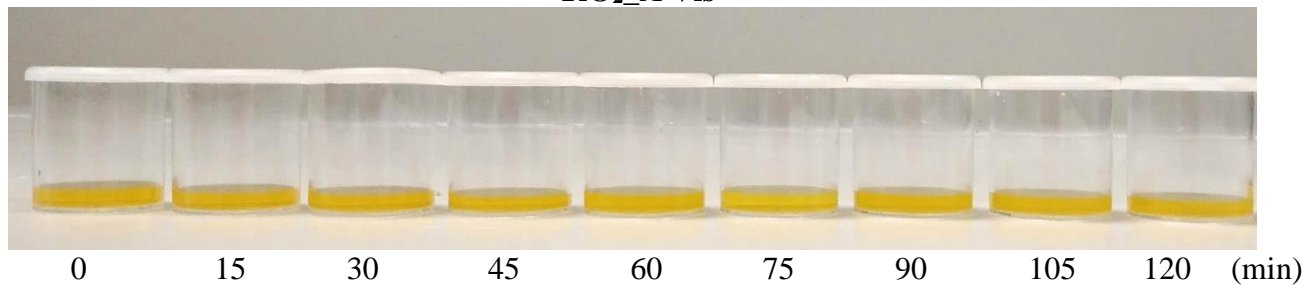
TiO₂ Cdots_A25 UV



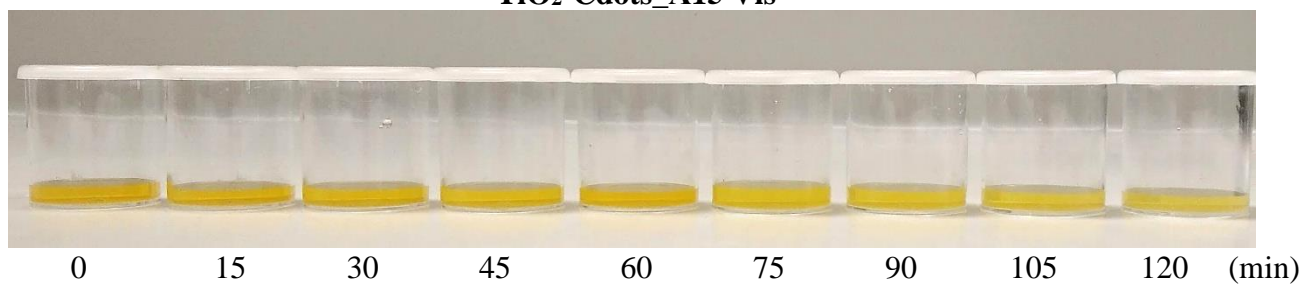
TiO₂ Cdots_A40 UV



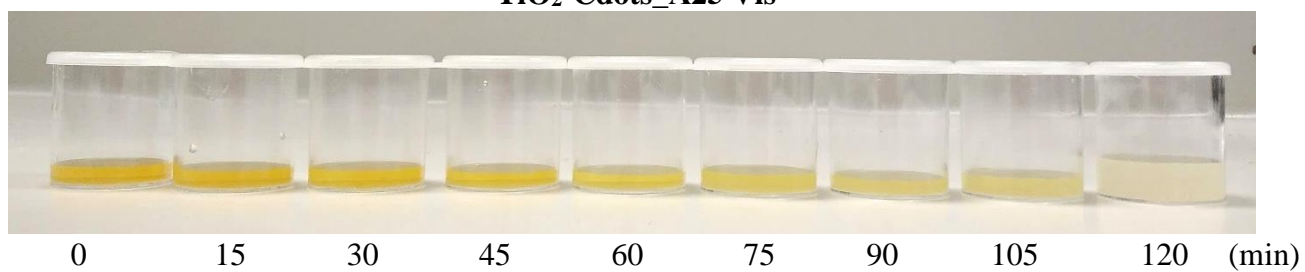
TiO₂_A Vis



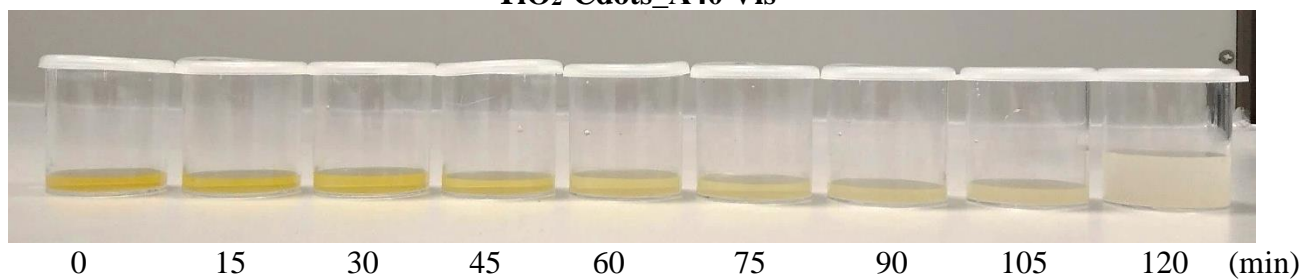
TiO₂-Cdots_A15 Vis



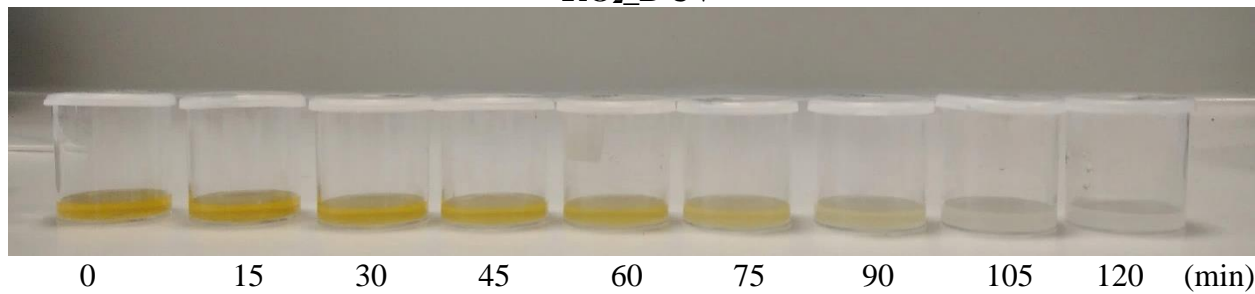
TiO₂-Cdots_A25 Vis



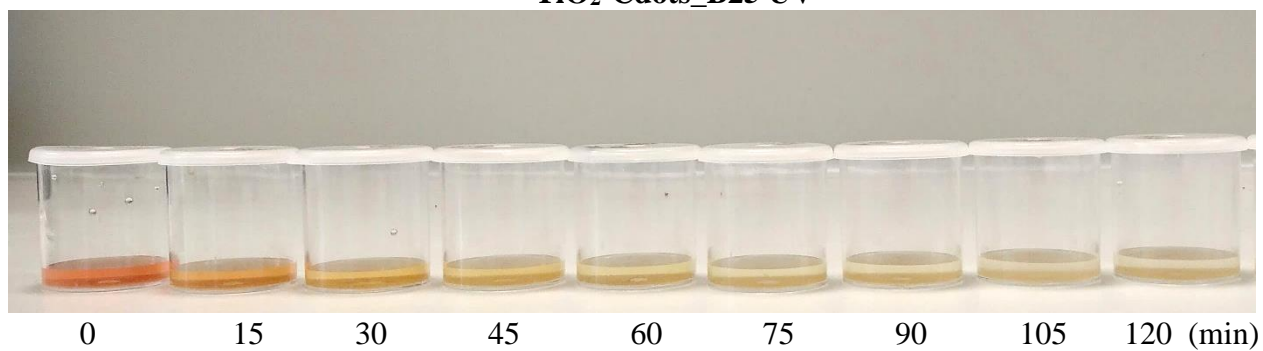
TiO₂-Cdots_A40 Vis



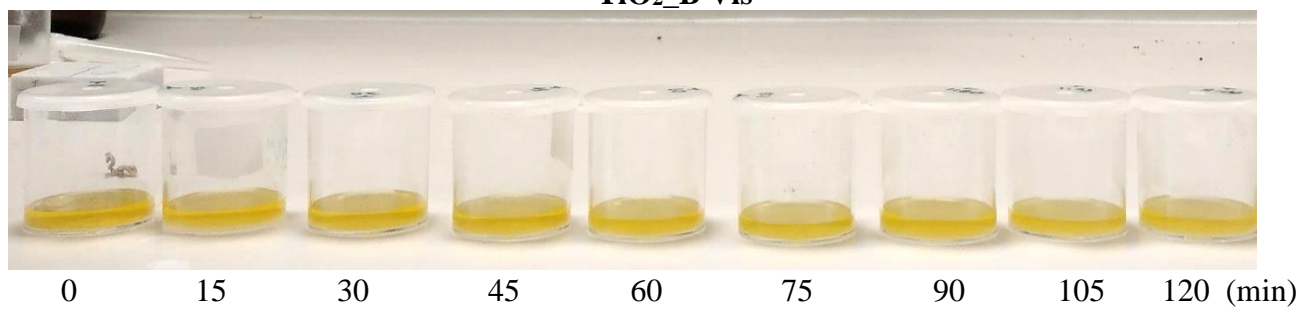
TiO₂_B UV



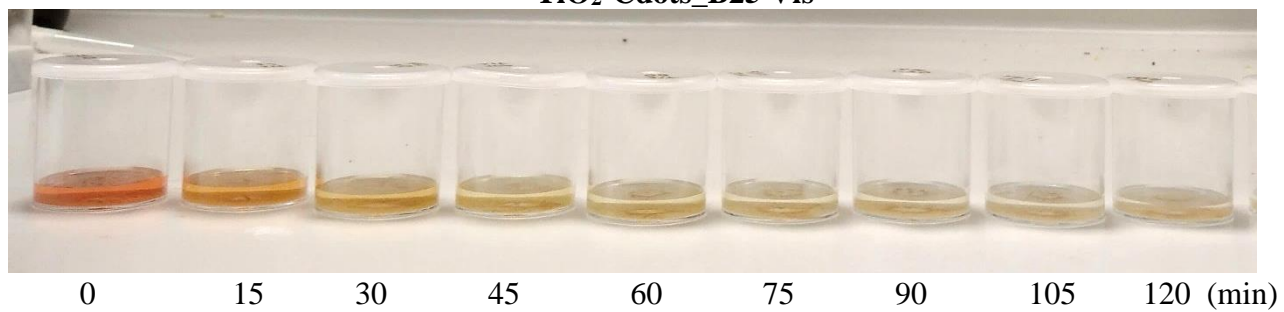
TiO₂-Cdots_B25 UV



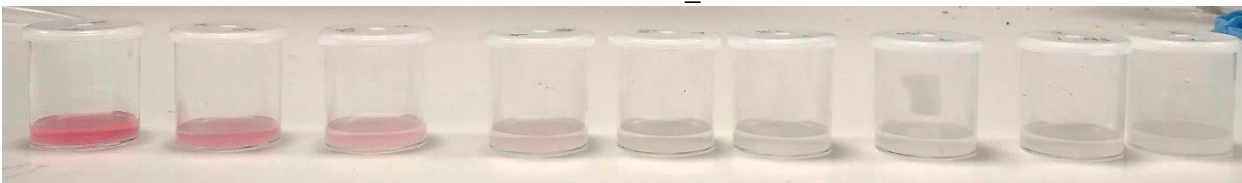
TiO₂_B Vis



TiO₂-Cdots_B25 Vis

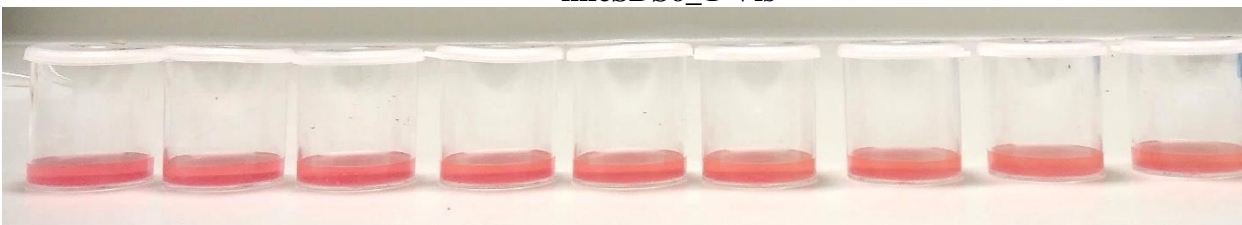


micSDS6_T UV



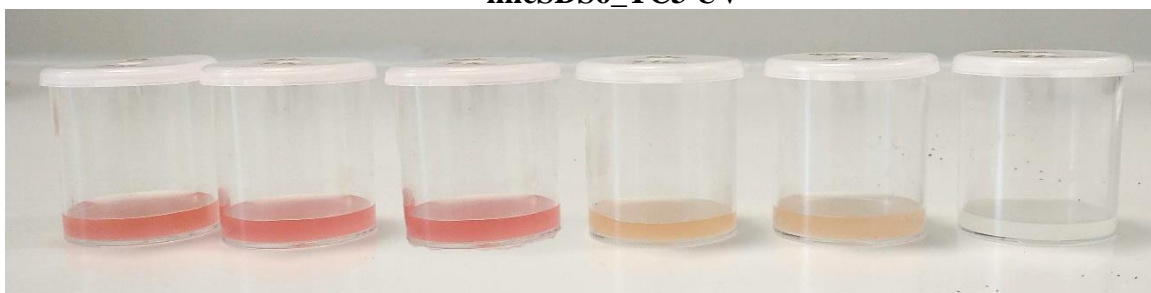
0 15 30 45 60 75 90 105 120 (min)

micSDS6_T Vis



0 15 30 45 60 75 90 105 120 (min)

micSDS6_TC3 UV



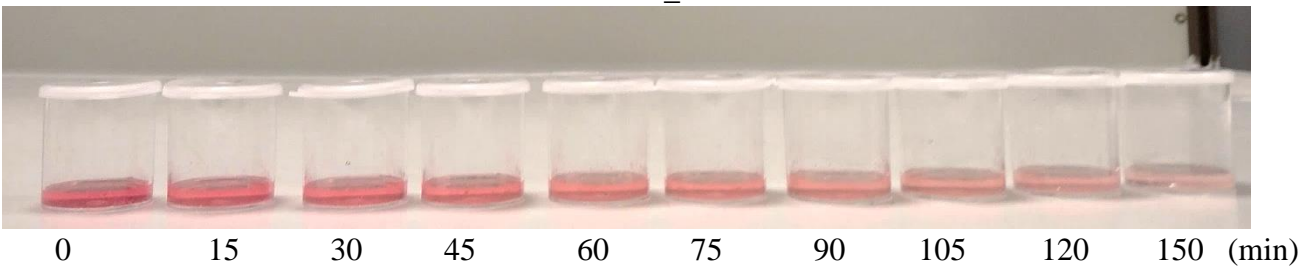
0 2 4 6 8 24 (hours)

micSDS6_TC3 Vis

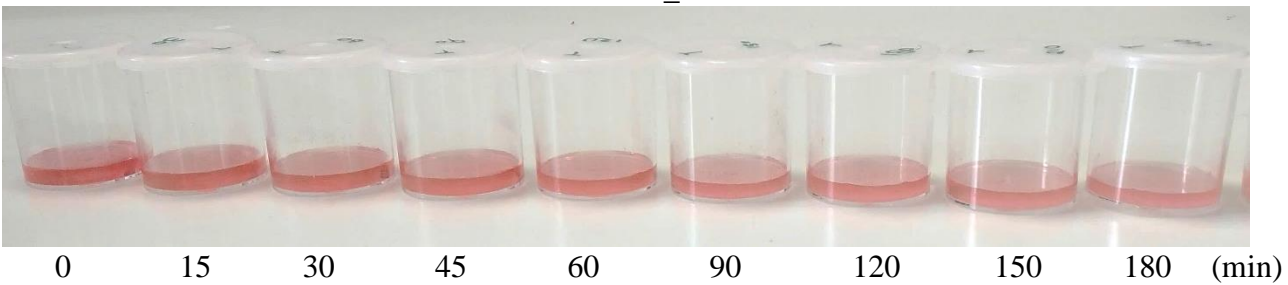


0 2 4 6 8 24 (hours)

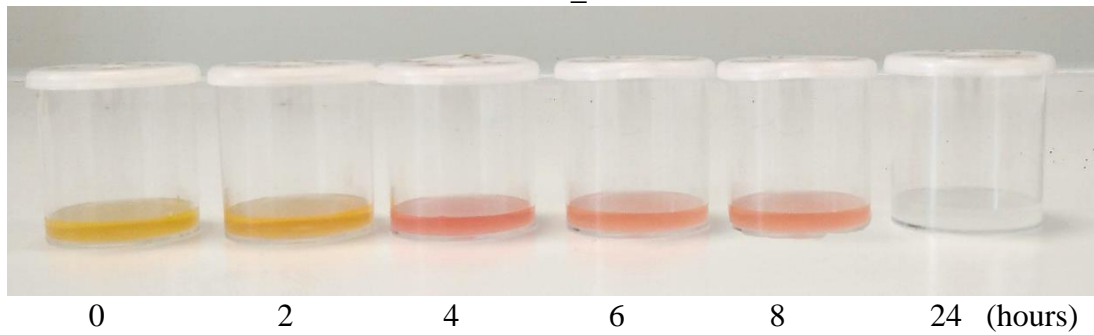
mic34_T UV



mic34_T UV



micSDS6_TC3 UV



micSDS6_TC3 Vis

