



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ  
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

**ΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΤΗΣ**

**ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΟΥΛΙΑΣ Δ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

Επιβλέπων Καθηγητής:

Ευάγγελος Β. Χριστοφόρου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2022





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ  
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

**ΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ**

**ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΟΥΛΙΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 2<sup>η</sup> Μαρτίου 2022.

.....  
Ε. Χριστοφόρου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Γ. Ματσόπουλος  
Καθηγητής ΕΜΠ

.....  
Π. Τσαραμπάρης  
Επ. Καθηγητής ΕΜΠ

.....  
Παπούλιας Δ. Παναγιώτης

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Παπούλιας Παναγιώτης 2022.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση των τρισδιάστατων εκτυπωτών γίνεται όλο και πιο διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια τόσο στη βιομηχανία όσο και στο οικιακό περιβάλλον. Η αύξηση της διάδοσης τους όμως οδηγεί στην ανάγκη έρευνας πάνω στο ενδεχόμενο έκκρισης επικίνδυνων πτητικών οργανικών ενώσεων, κατά τη χρήση τους, καθώς και στην αποτύπωση τυχόν επιπτώσεων στην υγεία των ανθρώπων.

Η φορμαλδεΐδη, ως μία πτητική οργανική ένωση, είναι ένας επικίνδυνος ατμοσφαιρικός ρύπος. Παρατεταμένη έκθεση σε αυτή μπορεί να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία και έχει συνδεθεί με θανάτους από καρκίνο. Η επιστήμη έχει στραφεί στην ανάπτυξη διάφορων ειδών αισθητήρων που επιχειρούν να ανιχνεύσουν τις συγκεντρώσεις της φορμαλδεΐδης. Στην παρούσα εργασία, λοιπόν, γίνεται μια προσπάθεια σχεδιασμού και κατασκευής ενός τέτοιου αισθητήρα.

Αρχικά γίνεται αναφορά στα είδη της τρισδιάστατης εκτύπωσης, στις πτητικές οργανικές ενώσεις που εκκρίνονται από τους τρισδιάστατους εκτυπωτές καθώς και στις επιπτώσεις στην υγεία από τη χρήση τους. Στη συνέχεια αναλύονται τα χαρακτηριστικά της φορμαλδεΐδης καθώς και περιγράφονται συνοπτικά κάποιοι αισθητήρες ανίχνευσής της. Τέλος παρουσιάζεται η διάταξη που δημιουργήθηκε στα πλαίσια της εργασίας που αποτελεί έναν αισθητήρα χρυσών ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων με επίστρωση πολυμερών πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης. Μετριοούνται οι μεταβολές στην αντίσταση του αισθητήρα τη στιγμή που υπάρχει έκκριση φορμαλδεΐδης. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις μετρήσεις, τα συμπεράσματα του πειράματος, καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Λέξεις κλειδιά

Τρισδιάστατη εκτύπωση, πτητικές οργανικές ενώσεις, φορμαλδεΐδη, αισθητήρες, αισθητήρες ανίχνευσης φορμαλδεΐδης, ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια, πολυανιλίνη, πολυαιθυλενιμίνη, αντίσταση



## ABSTRACT

The use of 3D printers is gaining popularity in recent years both in industry and in homes. However, their widespread use leads to the need for research on the potential release of hazardous volatile organic compounds during their use, as well as the assessment of any possible effects on human health.

Formaldehyde, as a volatile organic compound, is a hazardous air pollutant. Prolonged exposure to it can cause serious health effects and has been linked to cancer. Science has turned to the development of various kinds of sensors that attempt to detect concentrations of formaldehyde. In this paper, therefore, an attempt is made to design and fabricate such a sensor.

Firstly, a summary of the types of 3D printing, the volatile organic compounds emitted by 3D printers and the health effects of their use is given. Characteristics of formaldehyde are then analyzed and some sensors for its detection are briefly described. Finally, the device created in the context of this thesis is presented, which is a gold interdigitated electrode sensor coated with polyaniline/polyethyleneimine polymers. Changes in the resistance of the sensor with relation to formaldehyde excretion are measured. Results obtained from the measurements, conclusions of the experiment and suggestions for future research are presented.

### Keywords

Three-dimensional printing, volatile organic compounds, formaldehyde, sensors, formaldehyde detection sensors, interdigitated electrodes, polyaniline, polyethyleneimine, resistance





## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Ευάγγελο Χριστοφόρου, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο επίκαιρο θέμα καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγησή του κατά την εκπόνηση της εργασίας μου.

Ευχαριστώ επίσης τους καθηγητές κύριο Γεώργιο Ματσόπουλο και κύριο Παναγιώτη Τσαραμπάρη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον υποψήφιο διδάκτορα Αντώνη Γεωργά, όπου η βοήθεια που μου προσέφερε καθώς και οι συμβουλές του διαδραμάτισαν σημαντικό ρόλο στην εκπόνηση της εν λόγω εργασίας.

Ευχαριστώ τον κύριο Angelo Ferraro για την πολύτιμη συνεργασία του και τις συμβουλές του που αποτέλεσαν καταλυτικό παράγοντα στην ολοκλήρωση της εν λόγω εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους φίλους και τις φίλες μου, που με συνόδευσαν στις δύσκολες αλλά και στις ωραίες στιγμές της φοιτητικής μου ζωής.



## Περιεχόμενα

<u>Περίληψη</u> .....	5
<u>Abstract</u> .....	7
<u>Ευχαριστίες</u> .....	9
<u>Περιεχόμενα</u> .....	11
<u>Ευρετήριο Εικόνων</u> .....	12
<u>Ευρετήριο Πινάκων</u> .....	13
<u>Ευρετήριο Σχημάτων</u> .....	14
1 Εισαγωγή .....	17
1.1 Τρισδιάστατη εκτύπωση .....	17
1.1.1 Περιγραφή της τρισδιάστατης εκτύπωσης .....	17
1.1.2 Είδη τρισδιάστατης εκτύπωσης .....	18
1.2 Εκπομπές κατά τη χρήση της τρισδιάστατης εκτύπωσης .....	23
1.2.1 Εκπομπές σωματιδίων .....	24
1.2.2 Εύρος μεγέθους σωματιδίων .....	25
1.2.3 Σύσταση των σωματιδίων .....	26
1.2.4 Ποσοστό εκπομπής σωματιδίων .....	27
1.3 Πτητικές οργανικές ενώσεις.....	29
1.3.1 Εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της τρισδιάστατης εκτύπωσης 30	
1.4 Επιπτώσεις στην υγεία.....	33
1.4.1 In vitro πειράματα σε κύτταρα.....	33
1.4.2 Πειράματα έκθεσης σε ανθρώπους και ζώα.....	35
2 Φορμαλδεΐδη.....	37
2.1 Χαρακτηριστικά της φορμαλδεΐδης.....	37

2.2	Επιπτώσεις στην υγεία.....	38
2.3	Εντοπισμός φορμαλδεΐδης κατά τη διάρκεια της τρισδιάστατης εκτύπωσης.....	39
3	Αισθητήρες.....	41
3.1	Εισαγωγή στους αισθητήρες.....	41
3.2	Ταξινόμηση αισθητήρων.....	42
3.2.1	Χημικοί- Βιοχημικοί Αισθητήρες.....	42
3.2.2	Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες.....	44
3.2.3	Αισθητήρες αντίστασης.....	45
3.2.4	Χωρητικοί αισθητήρες.....	46
3.3	Πυκνωτές ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων.....	46
3.3.1	Κλασική διάταξη πυκνωτή.....	46
3.3.2	Πυκνωτής ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων.....	48
3.3.3	Υπολογισμός της χωρητικότητας του πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων.....	49
3.4	Αισθητήρες αντίστασης ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων.....	52
4	Αισθητήρες ανίχνευσης φορμαλδεΐδης και πτητικών οργανικών ενώσεων.....	55
4.1	Χρήση πολυμερών για την ανίχνευση της φορμαλδεΐδης.....	55
4.1.1	Δομή του αισθητήρα.....	55
4.1.2	Μέθοδος πειράματος.....	56
4.1.3	Αρχή λειτουργίας.....	58
4.1.4	Διαδικασία πειράματος.....	58
4.2	Χωρητικός αισθητήρας ανίχνευσης πτητικών οργανικών ενώσεων με τη χρήση MOF.....	61
4.2.1	Διάταξη πειράματος.....	63
4.2.2	Αποτελέσματα.....	63
5	Ανάπτυξη αισθητήρα πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης.....	67
5.1	Προετοιμασία διαλύματος πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης.....	67
5.1.1	Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.....	67

5.1.2	Διαδικασία παρασκευής διαλύματος .....	68
5.2	Τοποθέτηση διαλύματος στα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια .....	71
5.2.1	Χαρακτηριστικά ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων .....	71
5.2.2	Επίστρωση πολυμερικού στρώματος πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης.....	71
5.3	Εκτέλεση πειράματος.....	76
5.3.1	Διάταξη πειράματος.....	76
5.4	Αποτελέσματα .....	78
5.5	Σχόλια-Παρατηρήσεις .....	80
6	Συμπεράσματα-Μελλοντική Εργασία .....	83
	<u>Βιβλιογραφία.....</u>	75

## Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1. Τρισδιάστατος εκτυπωτής τύπου FDM, CREALITY ENDER-3 V2 – 220*220*250 MM[8].....	20
Εικόνα 2. Ποσότητα δραστικών μορφών οξυγόνου πριν την έκθεση και μετά από 24 ώρες[37].....	35
Εικόνα 3. Διάλυμα μυμηργκικού οξέος και πολυαιθυλενιμίνης.....	69
Εικόνα 4. Σταγονόμετρο και δοχείο πιπέτων.....	70
Εικόνα 5. Τελικό διάλυμα. ....	71
Εικόνα 6. Εμποτισμός ηλεκτροδίων με το διάλυμα πάνω στο spin coater.....	72
Εικόνα 7. Εμποτισμένα ηλεκτρόδια.....	73
Εικόνα 8. Θερμή πλάκα όπου στεγνώνει η στρώση πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης.....	74
Εικόνα 9. Πολυμερική στρώση από το μικροσκόπιο. ....	75
Εικόνα 10. Στρώση πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης όπως φαίνεται από το μικροσκόπιο. ....	75
Εικόνα 11. Διάταξη του πειράματος.....	76
Εικόνα 12. Στιγμή μέτρησης της αντίστασης.....	78
Εικόνα 13. Απεικόνιση ηλεκτροδίων από μικροσκόπιο μετά το πέρας του πειράματος.....	81

## Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1. Σύνοψη μελετών όσον αφορά το εύρος των σωματιδίων.....	25
Πίνακας 2. Η στήλη συγκέντρωση προ χρήσης αναφέρεται στον αριθμό των σωματιδίων πριν την έναρξη χρήσης των τρισδιάστατων εκτυπωτών. Ο μέγιστος αριθμός συγκέντρωσης αναφέρεται σε χρονικά στιγμιαίο αριθμό συγκέντρωσης.....	28
Πίνακας 3. Εντοπισμένες πτητικές οργανικές ενώσεις κατά τη χρήση των τρισδιάστατων εκτυπωτών. .	31
Πίνακας 4. Αποτύπωση έκθεσης φορμαλδεΐδης κατά τη διάρκεια λειτουργίας τρισδιάστατου εκτυπωτή. ....	39
Πίνακας 5. Μέσος όρος αντιστάσεων συναρτήσει του χρόνου.....	79

## Ευρετήριο σχημάτων

Σχήμα 1. Σχηματικό διάγραμμα εργαστηριακής δοκιμής προσομοίωσης. Συντομογραφίες: GC-MS, χρωματογραφία μάζας αερίων. TD-GC-MS, φασματογραφία μάζας αερίου. TEM, μικροσκοπία με εκπομπή ηλεκτρονίων. SEM, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. EDX, ανάλυση ακτίνων X διασποράς ενέργειας. EDS, φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας. AMS, φασματομετρία μάζας αερολύματος. SMPS, σαρωτής μεγέθους κινούμενων σωματιδίων. OPS, οπτικός σαρωτής μεγέθους κινούμενων σωματιδίων. OPC, οπτικός μετρητής μεγέθους κινούμενων σωματιδίων[20].	25
Σχήμα 2. Δομή της της φορμαλδεΐδης.	37
Σχήμα 3. Σχηματικό διάγραμμα διάταξης μέτρησης με τη χρήση χημικού αισθητήρα[50].	43
Σχήμα 4. Α) Σχηματικό διάγραμμα αισθητήρα αντίστασης Β) Σχηματικό διάγραμμα αισθητήρα αντίστασης με ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια[52].	45
Σχήμα 5. Διαμόρφωση κλασικού πυκνωτή[53].	47
Σχήμα 6. Διαφορά δομής κλασικού πυκνωτή(αριστερά) και πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων(δεξιά)[53].	48
Σχήμα 7. Σχηματική αναπαράσταση του πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Lo: επικάλυψη μήκους, t: ύψος, Wt: πλάτος, Xo: διάκενο[53].	49
Σχήμα 8. Σχηματική αναπαράσταση του πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Οι γραμμές απεικονίζουν το μαγνητικό πεδίου που δημιουργείται. C: χωρητικότητα που δημιουργείται ενδιάμεσα από τα ηλεκτρόδια, Cf: σχετική χωρητικότητα[53].	50
Σχήμα 9. Σχηματική απεικόνιση ενός αισθητήρα αντίστασης[52].	53
Σχήμα 10. Διάταξη των ηλεκτροδίων[57].	56
Σχήμα 11. Διάταξη κυλινδρικού θαλάμου[57].	57
Σχήμα 12. Διάταξη θαλάμου από Nylon[57].	57
Σχήμα 13. Διάγραμμα μεταβολής της αντίστασης σε σχέση με το χρόνο[57].	60
Σχήμα 14. Διάγραμμα μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας.	61
Σχήμα 15. Απεικόνιση των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων[58].	62
Σχήμα 16. Μεταβολή χωρητικότητας αισθητήρα συναρτήσει της συγκέντρωσής ακετόνης[58].	65
Σχήμα 17. Μεταβολή της χωρητικότητας του αισθητήρα συναρτήσει της συγκέντρωσης τουολίου[58].	66
Σχήμα 18. Διάγραμμα μεταβολής μέσου όρου αντιστάσεων συναρτήσει του χρόνου.	80



# 1 Εισαγωγή

## 1.1 Τρισδιάστατη εκτύπωση

### 1.1.1 Περιγραφή της τρισδιάστατης εκτύπωσης

Η τεχνική της τρισδιάστατης εκτύπωσης (3d printing) είναι μια διαδικασία δημιουργίας φυσικών αντικείμενων από μια γεωμετρική αναπαράσταση με διαδοχική προσθήκη υλικού[1]. Υπάρχει μια πρωτοφανής εξάπλωση της χρήσης της τεχνολογίας αυτής τα τελευταία χρόνια. Η πρωταρχική εμπορευματοποίηση των διαδικασιών τρισδιάστατης εκτύπωσης έγινε το 1980 από τον Charles Hull[2]. Ο Hull είχε την ιδέα ότι αν μπορούσε να τοποθετήσει χιλιάδες λεπτά στρώματα πλαστικού το ένα πάνω από το άλλο και στη συνέχεια να χαράξει το σχήμα τους, χρησιμοποιώντας το φως, τότε θα ήταν σε θέση να σχηματίσει τρισδιάστατα αντικείμενα. Επί του παρόντος, η τρισδιάστατη εκτύπωση χρησιμοποιείται κυρίως σε τομείς, όπως η ηλεκτρονική, η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροδιαστημική, η βιομηχανία τροφίμων η ιατρική επιστήμη και η εκπαίδευση[3]. Η τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης προέρχεται από την τεχνολογία κατασκευής τρισδιάστατων (3D) δομών σε στρώματα τα οποία σχεδιάζονται σε ειδικά προγράμματα(CAD) με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή[4]. Η διαδικασία ξεκινά με τη δημιουργία ενός ψηφιακού τρισδιάστατου μοντέλου του αντικειμένου προς δημιουργία, το οποίο στη συνέχεια φορτώνεται στο τρισδιάστατο εκτυπωτή. Η προετοιμασία του εκτυπωτή περιλαμβάνει την επιλογή του είδους υλικού(νήμα) του αντικειμένου καθώς και την ρύθμιση της πλατφόρμας του εκτυπωτή πάνω στην οποία θα εξαχθεί το υλικό. Επειδή υπάρχουν διάφορες τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης αλλά και υλικών που χρησιμοποιούνται [5] καθίσταται σκόπιμη η συνοπτική παρουσίασή τους στη συνέχεια του κεφαλαίου.

### 1.1.2 Είδη τρισδιάστατης εκτύπωσης

Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM F2792 [4], οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης κατηγοριοποιούνται σε επτά ομάδες.

#### **Προσθετική κατασκευή μετάλλου(binder jetting):**

Το αρχικό στάδιο της διαδικασίας εκτύπωσης Binder Jetting[6] αποτελείται από την εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος μεταλλικής σκόνης στην πλατφόρμα κατασκευής. Από την κεφαλή εκτύπωσης (inkjet) πέφτουν επιλεκτικά σταγόνες του συνδετικού πολυμερές υλικού (μελάνι) πάνω στη σκόνη, κι έτσι ενώνονται τα σωματίδια του στρώματος μεταξύ τους. Στη συνέχεια, η πλατφόρμα κατασκευής θερμαίνεται από μια πηγή θερμότητας με αποτέλεσμα να στεγνώσει το συνδετικό υλικό, προετοιμάζοντάς το για το επόμενο στρώμα. Όταν δημιουργηθεί μια στρώση, η πλατφόρμα κατασκευής μετατοπίζεται προς τα κάτω και το επόμενο στρώμα σκόνης απλώνεται πάνω από το προηγούμενο. Το τυπικό πάχος κάθε στρώματος είναι 50-100 μm. Το παραπάνω αποτελεί μια επαναλαμβανόμενη διαδικασία έως ότου κατασκευαστεί όλο το αντικείμενο. Μετά την εκτύπωση, το αντικείμενο είναι εγκλωβισμένο μέσα στα στρώματα σκόνης τα οποία στη συνέχεια αφαιρούνται. Σε αυτή τη φάση το αντικείμενο βρίσκεται στην λεγόμενη “πράσινη” κατάσταση. Το “πράσινο” αντικείμενο είναι μαλακό και εύθραυστο, καθώς αποτελείται από σωματίδια μεταλλικής σκόνης “κολλημένα” μεταξύ τους με το πολυμερές. Χρειάζεται επιπλέον επεξεργασία προτού αποκτήσει καλές μηχανικές ιδιότητες. Η αφαίρεση του συνδετικού υλικού γίνεται με το καθαρισμό του “πράσινου” αντικειμένου με ένα διαλυτικό υγρό. Μετά την αφαίρεσή του το αντικείμενο βρίσκεται πλέον στην “καφέ” κατάσταση και είναι ιδιαίτερα εύθραυστο. Με τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης γίνεται σύντηξη του αντικειμένου και οδηγούμαστε στην τελική του κατάσταση. Μετά την πυροσυσσωμάτωση, οι τελική διάσταση του αντικειμένου είναι περίπου 20- 40% μικρότερη από τη διάσταση του στην πράσινη κατάσταση .

### **Εξώθηση Υλικού:**

Στην τεχνική εξώθησης υλικού ένα νήμα από στερεό θερμοπλαστικό υλικό (**PLA, ABS, PET, PETG, TPU**) ωθείται μέσω ενός θερμαινόμενου ακροφυσίου, το οποίο μπορεί και κινείται εντός ενός συστήματος τριών αξόνων. Στο ακροφύσιο ρευστοποιείται το υλικό και τοποθετείται στην επιφάνεια εκτύπωσης του τρισδιάστατου εκτυπωτή σε στρώσεις. Χρησιμοποιούνται μοτέρ για την κίνηση των αξόνων X, Y και Z τα οποία μεταδίδουν την κίνηση με ιμάντες παρέχοντας ακρίβεια εκατομμυριοστού. Το υλικό ρέει με σταθερή ροή καθώς εξωθείται και βρίσκεται σε ημι-στέρεα κατάσταση. Η διαδρομή που θα ακολουθηθεί για την τοποθέτηση του υλικού είναι προκαθορισμένη. Στην πλατφόρμα το νήμα ψύχεται και στερεοποιείται στρώση με στρώση μέχρι την δημιουργία του αντικειμένου. Η πιο διαδεδομένος τύπος αυτής της τεχνολογίας είναι η τεχνική μοντελοποίησης απώθησης τήξης (Fused Deposition Modeling -FDM). Αναπτύχθηκε στις αρχές του 1990. Στην τεχνική αυτή το πολυμερές θερμαίνεται μέχρι την ημι-στέρεα κατάσταση και εναποτίθεται σε εξαιρετικά λεπτές στρώσεις κατά μήκος της επιφάνειας εκτύπωσης [7]. Όπου απαιτείται στήριξη του παραγόμενου αντικειμένου λόγω λεπτής στρώσης, ο τρισδιάστατος εκτυπωτής (Εικόνα 1) εναποθέτει επιπλέον υλικό που λειτουργεί ως στήριγμα του βασικού αντικειμένου, το οποίο και στο τέλος αφαιρείται από το τελικό αντικείμενο. Αποτελεί το πιο δημοφιλές τύπο τρισδιάστατου εκτυπωτή για οικιακή χρήση, λόγω του ότι είναι ιδιαίτερα οικονομικός αλλά και απλός στη χρήση.



Εικόνα 1. Τρισδιάστατος εκτυπωτής τύπου FDM, CREALITY ENDER-3 V2 – 220\*220\*250 MM[8].

### **Κατευθυνόμενη Εναπόθεση Ενέργειας (Directed Energy Deposition ):**

Η κατευθυνόμενη εναπόθεση ενέργειας είναι μια πιο σύνθετη διαδικασία εκτύπωσης που χρησιμοποιείται συνήθως για την επισκευή ή την προσθήκη πρόσθετου υλικού σε υπάρχοντα εξαρτήματα [9]. Υπάρχει υψηλός βαθμός ελέγχου της δομής και της σύστασης του αντικειμένου. Η διαδικασία εκτύπωσης είναι παρόμοια με την τεχνική εξώθησης υλικού, αλλά το ακροφύσιο δεν είναι σταθερό σε συγκεκριμένο άξονα XYZ και μπορεί να κινείται προς πολλές κατευθύνσεις. Το υλικό που χρησιμοποιείται συνήθως δεν είναι πλαστικό πολυμερές όπως στην εξώθηση υλικού, αλλά κάποιο είδος μετάλλου, είτε με τη μορφή νήματος είτε με τη μορφή σκόνης. Παράδειγμα αυτής της τεχνολογίας είναι η εναπόθεση με λέιζερ (LENS) [9] στην οποία γίνεται εναπόθεση του υλικού στην επιφάνεια εκτύπωσης και ταυτόχρονα η θέρμανση του από μία ακτίνα λέιζερ . Λόγω της ακρίβειας των αποτελεσμάτων αυτής της τεχνικής γίνεται όλο και πιο διαδεδομένη σε εφαρμογές αεροδιαστημικής και ορυκτών μετάλλων.

### **Υλικά με πίεση ακροφυσίου (Material Jetting) :**

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία[4], το Material Jetting είναι μια διαδικασία τρισδιάστατης εκτύπωσης κατά την οποία το ακροφύσιο διανέμει σταγόνες ενός φωτοευαίσθητου υγρού υλικού(φωτοπολυμερές) που στερεοποιείται λόγω της έκθεσης του σε υπεριώδες (UV) φως [10]. Πιο συγκεκριμένα, ψεκάζονται από πολλαπλές κεφαλές σταγονίδια του υλικού μια διαδικασία κοινή με τους κλασικούς εκτυπωτές με μελάνι με τη διαφορά να έγκειται στο ότι δημιουργούνται πολλαπλές στρώσεις από το υλικό που στη συνέχεια στερεοποιείται λόγω της έκθεσης του στην υπεριώδη ακτινοβολία. Οι κεφαλές κινούνται οριζόντια και μπορούν να διανείμουν τις σταγόνες είτε συνεχόμενα είτε όποτε κρίνεται σκόπιμο(Drop on Demand)[11]. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται αντικείμενα με πολύ λεία επιφάνεια και υψηλή ακρίβεια απεικόνισης. Για αυτό το λόγο η χρήση επίσης συναντάται στη δημιουργία μοντέλων, επίσης για παράδειγμα κάποιου μοντέλου ανθρώπινου οργάνου ή κάποιο μοντέλο κτιρίου.

### **Επιλεκτική Σύντηξη με την Χρήση Ακτινών Λέιζερ (Selective Laser Sintering – SLS):**

Σε αυτό τον τύπο τρισδιάστατου εκτυπωτή χρησιμοποιείται είτε μια ακτίνα ηλεκτρονίων είτε ένα λέιζερ υψηλής ισχύος με σκοπό την τήξη ή τη σύντηξη των σωματιδίων του υλικού το οποίο διανέμεται από μια λεπίδα [12]. Το υλικό σε μορφή σκόνης(πούδρα) είναι είτε μέταλλο είτε πολυμερές(νάιλον) συνήθως. Η όλη διαδικασία λαμβάνει μέρος σε έναν θερμαινόμενο θάλαμο. Πρώτα ένα λεπτό στρώμα σκόνης του υλικού στρώνεται στο θάλαμο εκτύπωσης και ένα λέιζερ υψηλής ισχύος (πχ διοξειδίου του άνθρακα) λιώνει τα σωματίδια του υλικού στα επιθυμητά σημεία. Έπειτα, ο θάλαμος εκτύπωσης κατεβαίνει και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Επειδή η πυκνή πούδρα περιβάλλει το τρισδιάστατο αντικείμενο μέχρι να εκτυπωθεί, του παρέχεται υποστήριξη προτού το εναπομένον υλικό αφαιρεθεί για να χρησιμοποιηθεί ξανά. Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα συγκριτικά με επίσης μεθόδους εκτύπωσης(πχ FDM) επίσης οποίες χρειάζεται η εναπόθεση επιπλέον υλικού με σκοπό τη στήριξη του αντικειμένου. Είναι επίσης δυνατό να εκτυπωθεί σημαντική ποσότητα αντικειμένων ανά εκτύπωση, μειώνοντας έτσι το συνολικό χρόνο εκτύπωσης.

### **Τεχνολογία συγκόλλησης φύλλων(Sheet lamination):**

Μία ακόμη μέθοδος προσθετικής κατασκευής είναι η συγκόλληση φύλλων(Sheet Lamination).Αυτή η μέθοδος λειτουργεί με τη τεχνική της τοποθέτησης στρώσης πάνω από τις προηγούμενη στρώσεις, αλλά σαν αρχικό υλικό χρησιμοποιούνται φύλλα στερεού υλικού. Με τη χρήση ενός λέιζερ γίνεται η κοπή των στρώσεων στο κατάλληλο σχήμα, κάτι που μπορεί να πραγματοποιηθεί πριν ή μετά από την ένωση των στρώσεων[9]. Με βάση την αρχή κατασκευή αυτής της τεχνικής, το λέιζερ αφαιρεί μόνο το εξωτερικό περίγραμμα των στρώσεων με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η ταχύτητα. Επιπροσθέτως, όπως και στην τεχνική SLS το κομμάτι του φύλλου που δε χρησιμοποιείται λειτουργεί ως υποστήριγμα. Ανάλογα με τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για να πραγματοποιηθεί η ένωση των φύλλων, η μέθοδος κατηγοριοποιείται στα εξής: συγκόλληση με υπερήχους, σύσφιξη, θερμική σύνδεση. Οι δύο πιο διαδεδομένες τεχνολογίες στη μέθοδο της συγκόλλησης φύλλων είναι η Συγκόλληση με Υπερήχους (Ultrasonic Welding) και η Παραγωγή Αντικειμένων με Συγκόλληση (Laminated Object Manufacturing – LOM).

### **Δεξαμενή φωτοπολυμερών υλικών-Vat Photopolymerization:**

Τελευταία κατηγορία τρισδιάστατης εκτύπωσης αποτελεί η μέθοδος δεξαμενής φωτοπολυμερών υλικών(Vat Photopolymerization), η οποία ανήκει στη κατηγορία των εκτυπωτών που επεξεργάζονται ρευστή πρώτη ύλη. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται πολυμερή υλικά σε υγρή μορφή, τα οποία όταν εκτεθούν σε υπεριώδη ακτινοβολία στερεοποιούνται[13]. Η Στερεολιθογραφία(Stereolithography) αποτελεί την πιο διαδεδομένη και αποτελεσματική κατηγορία αυτής της μεθόδου . Κατά τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται η χρήση λέιζερ για τον φωτοπολυμερισμό στρώσεων υγρής ρητίνης, όπου με βάση του δοθέντος ψηφιακού αρχείου σχηματίζεται το αντικείμενο. Τα αντικείμενα που παράγονται έχουν μεγάλη ακρίβεια στο σχήμα τους, αρκετά λεία επιφάνεια και ιδιαίτερη αντοχή. Τα στάδια που ακολουθούνται σε αυτή τη μέθοδο αναλύονται στη συνέχεια. Αρχικά η βάση πάνω στην οποία θα κατασκευαστεί το αντικείμενο βυθίζεται σε μία δεξαμενή με υγρή ρητίνη σε βάθος ίσο με το ύψος της πρώτης στρώσης του αντικειμένου. Στη συνέχεια, μια ακτίνα υπεριώδους ακτινοβολίας σαρώνει τις επιθυμητές περιοχές σύμφωνα με το ψηφιακό σχέδιο του αντικειμένου. Λόγω της

φωτοευαισθησίας της ρητίνης στις ακτίνες υπεριώδους ακτινοβολίας, πραγματοποιείται στερεοποίηση των περιοχών αυτών. Έπειτα, η γίνεται βύθιση της βάσης κατά ένα επίπεδο εντός της δεξαμενής, έτσι ώστε να τοποθετηθεί υγρή ρητίνη πάνω από τη αρχική στρώση. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρις ότου να δημιουργηθεί το αντικείμενο. Μετά το πέρας της εκτύπωσης απαιτούνται πρόσθετες διαδικασίες για την ενίσχυση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων του αντικειμένου. Η στερεολιθογραφία είναι μια ιδανική λύση για τη δημιουργία πρωτοτύπων, επειδή δημιουργεί πολύ ακριβή, ανθεκτικά αντικείμενα αρκετά γρήγορα και σχετικά φθηνά.

## 1.2 Εκπομπές κατά τη χρήση της τρισδιάστατης εκτύπωσης

Η τρισδιάστατη (3D) εκτύπωση έχει γίνει μία από τις πιο επαναστατικές τεχνολογίες στη σύγχρονη βιομηχανία με αποτέλεσμα η αξία της αγοράς της να προβλέπεται ότι θα ξεπεράσει τα 65 δισεκατομμύρια δολάρια μέχρι το 2025[14]. Ωστόσο, σε αντίθεση με την αυξανόμενη δημοτικότητα της τρισδιάστατης εκτύπωσης, ελάχιστα είναι γνωστά για τους κινδύνους για την υγεία από αυτή. Αρκετές εκθέσεις[15][16][17] έχουν δείξει ότι δισεκατομμύρια αιωρούμενα σωματίδια μικρού μεγέθους (PM2.5, σωματίδια με διάμετρο μικρότερη ή ίση των 2,5 μm)[18] και διάφορα είδη πτητικών οργανικών ενώσεων (volatile organic compounds- VOCs, οργανικές ενώσεις που έχουν υψηλή τάση ατμών σε συνηθισμένη θερμοκρασία δωματίου [19]) εκπέμπονται κατά τη διάρκεια χρήσης των περισσότερων ειδών τρισδιάστατης εκτύπωσης. Αυτά τα εκπεμπόμενα αέρια και σωματίδια εισπνέουν καθημερινά οι χρήστες των τρισδιάστατων εκτυπωτών, μια κατάσταση η οποία όλο και αυξάνεται λόγω της όλο και πιο διαδεδομένης χρήσης της τρισδιάστατης εκτύπωσης. Με την αύξηση της χρήσης των τρισδιάστατων εκτυπωτών οι εκπομπές γίνονται όλο και μεγαλύτερες και άρα καθίσταται αναγκαία η έρευνα πάνω στα χαρακτηριστικά και το μέγεθος αυτών των εκπομπών καθώς και η ανάλυση των περιβαλλοντικών και υγειονομικών επιπτώσεων που προκύπτουν από αυτές.

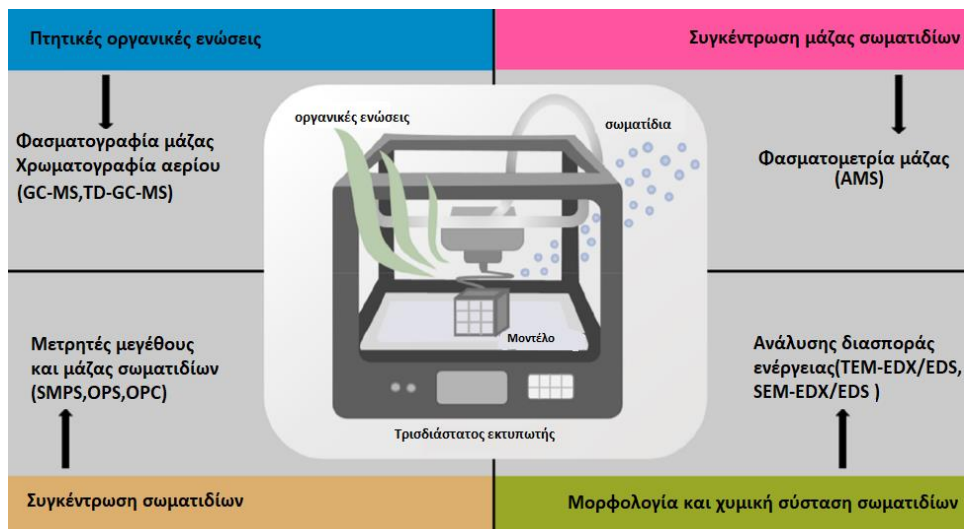
### 1.2.1 Εκπομπές σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>2.5</sub> συνδέονται με ποικίλες τοξικές επιδράσεις στην υγεία, όπως το στρες, φλεγμονές, καρδιαγγειακές παθήσεις και κυτταροτοξικότητα. Τα χαρακτηριστικά των εκπομπών τους από διάφορους τύπους τρισδιάστατης εκτύπωσης παρουσιάζεται σε αρκετές μελέτες. Οι μελέτες που έχουν δημοσιευθεί στον τομέα αυτό μέχρι στιγμής συνοψίζουν δοκιμές στις οποίες δόθηκε σημασία:

- Στο μέγεθος του περιβάλλοντος στο οποίο γίνεται χρήση τρισδιάστατων εκτυπωτών.
- Στο είδος του περιβάλλοντος (πχ γραφείο, εργαστήριο κτλ.).
- Στο είδος του τρισδιάστατου εκτυπωτή που χρησιμοποιήθηκε.
- Στα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη λειτουργία του τρισδιάστατου εκτυπωτή.
- Στο εύρος του μεγέθους των σωματιδίων.
- Στα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση του αριθμού των σωματιδίων ή/και του μεγέθους αυτών.

Η δοκιμή γινόταν συνήθως σε μικρού μεγέθους θαλάμους, οπότε είχε εξαλειφθεί το εξωτερικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα των εργαστηριακών δοκιμών συμπεριλαμβανομένων των συνιστομένων παραμέτρων ανίχνευσης και τα οργάνων ανίχνευσης που χρησιμοποιήθηκαν. Οι περισσότερες μελέτες των χαρακτηριστικών των εκπομπών της τρισδιάστατης εκτύπωσης έγιναν σε εργαστηριακή προσομοίωση.





Σχήμα 1. Σχηματικό διάγραμμα εργαστηριακής δοκιμής προσομοίωσης. Συντομογραφίες: GC-MS, χρωματογραφία μάζας αερίων. TD-GC-MS, φασματογραφία μάζας αερίων. TEM, μικροσκοπία με εκπομπή ηλεκτρονίων. SEM, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. EDX, ανάλυση ακτίνων X διασποράς ενέργειας. EDS, φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας. AMS, φασματομετρία μάζας αερολύματος. SMPS, σαρωτής μεγέθους κινούμενων σωματιδίων. OPS, οπτικός σαρωτής μεγέθους κινούμενων σωματιδίων. OPC, οπτικός μετρητής μεγέθους κινούμενων σωματιδίων[20].

## 1.2.2 Εύρος μεγέθους σωματιδίων

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί και στον Πίνακα 1 υπάρχει ευρύ φάσμα στο μέγεθος των σωματιδίων σε κάθε μελέτη. Αλλά, όπως παρατηρείτε τα περισσότερα μεγέθη σωματιδίων βρίσκονται στην περιοχή των υπομικρομέτρων (<1000 nm). 40-45 (2). Οι περισσότερες δοκιμές επικεντρώθηκαν στην τρισδιάστατη εκτύπωση τύπου FDM, λόγω της ευρείας χρήσης του, του απλού χειρισμού του και της καλής σχέσης κόστους αποτελεσματικότητας. Επιπλέον, λόγω της θερμικής επεξεργασίας των θερμοπλαστικών υλικών [όπως το ακρυλονιτρίλιο βουταδιένιο στυρένιο (ABS) και το πολυγαλακτικό οξύ (PLA)], οι τρισδιάστατοι εκτυπωτές τύπου FDM έχει αποδειχθεί ότι παράγουν σημαντικές εκπομπές σωματιδίων[16].

**Πίνακας 1. Σύνοψη μελετών όσον αφορά το εύρος των σωματιδίων.**

Χώρος πειράματος	Μέγεθος χώρου πειράματος (m <sup>3</sup> )	Είδος τρισδιάστατου εκτυπωτή	Είδος Υλικού	Εύρος μεγέθους σωματιδίων (nm)	Είδος οργάνου μέτρησης	Παραπομπή
καθαρό δωμάτιο	60	FDM	ABS	250–32000	Grimm 1.109	Zou et al. [21]
εργαστήριο	354,2	Εκτύπωση Inkjet	Φωτοπολυμερές	20-1000, 300-10000	TSI P-Trak CPC 8525, TSI AeroTrak OPC	Zisook et al. [22]
	128,8	SLS	nylon			
	354,2	FDM	ABS			
	128,8	SLA	φωτοπολυμερές			
θάλαμος από ανοξείδωτο χάλυβα	12,85	DLP, SLA	υγρή ρυτίνη	20–1000, 5,6–560	TSI P-Trak 8525, TSI FMPS 3091	Stefaniak et al.[23]
γυάλινος θάλαμος	<0,1	FDM	ABS,PLA	10–420	TSI Nano SMPS 3910	Ding et al.[8]

Για τον τύπο εκτυπωτή τα FDM, DLP, SLA και SLS είναι συντομογραφίες των τεχνικών μοντελοποίησης απώθησης τήξης, της ψηφιακής επεξεργασίας φωτός, της στερεολιθογραφίας και της επιλεκτικής σύντηξης με την χρήση ακτινών λέιζερ, αντίστοιχα. Τα υλικά εκτύπωσης ABS, PLA είναι τα πιο διαδεδομένα θερμοπλαστικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται στον τύπο τρισδιάστατης εκτύπωσης FDM. Για τα όργανα μέτρησης οι συντομογραφίες SMPS, FMPS, OPC, αφορούν συσκευές σάρωσης σωματιδίων και ειδικότερα το πρώτο είναι συσκευή σάρωσης σωματιδίων, το δεύτερο γρήγορη συσκευή σάρωσης σωματιδίων και το τρίτο μια οπτική συσκευή σάρωσης σωματιδίων .

### 1.2.3 Σύσταση των σωματιδίων

Δεδομένης της ποικιλομορφίας των τεχνολογιών τρισδιάστατης εκτύπωσης οι χημικές και μορφολογικές πληροφορίες των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκτύπωσης είναι εξαιρετικά μεταβλητές. Η σύσταση των σωματιδίων που εκπέμπονται από τις τεχνικές SLA και DLP, περιέχουν καρκινογόνες χημικές ουσίες[χρώμιο(Cr) και νικέλιο(Ni)] και αντιδρώντα

μέταλλα [σίδηρος(Fe) και ψευδάργυρος (Zn)]. Τα περισσότερα σωματίδια που εκπέμπονται κατά τη διάρκεια της χρήσης των FDM ήταν συσσωματωμένα σχεδόν σφαιρικά σωματίδια και συστάδες σωματιδίων νανοκλίμακας[22]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η σύνθεση των σωματιδίων διέφερε ως προς τον τύπο του νήματος που χρησιμοποιήθηκε κατά της διάρκειας της τρισδιάστατης εκτύπωσης FDM. Με τη χρήση νήματος ABS τα σωματίδια εμφανίστηκαν αρκετά σφαιρικά, με μεγέθη που κυμαίνονταν από 100nm έως περίπου 150nm. Η σύσταση αρκετών σωματιδίων ανιχνεύθηκε να περιέχει νικέλιο(Ni) και άνθρακα(C) και σε μικρότερες ποσότητες χλώριο(Cl) και θείο(S)[24]. Αντιθέτως όταν γινόταν χρήση νήματος PLA ανιχνεύθηκε κυρίως ψευδάργυρος(Fe)[23].

#### **1.2.4 Ποσοστό εκπομπής σωματιδίων**

Πέρα από την σύσταση των σωματιδίων, το ποσοστό εκπομπής τους αποτελεί μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους στην εκτίμηση των κινδύνων για το περιβάλλον και την υγεία. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα δεδομένα διάφορων εργαστηριακών μελετών πάνω στην σχέση του χρόνου λειτουργίας ενός τρισδιάστατου εκτυπωτή και στο ποσοστό εκπομπής των σωματιδίων που αυτός εκπέμπει κατά τη διάρκεια χρήσης του. Καθίσταται σημαντικό να τονιστεί ότι αυτές οι μετρήσεις αφορούν κυρίως τρισδιάστατους εκτυπωτές εξώθησης υλικού (FDM/FFF). Η εξήγηση στο γιατί οι μελετητές ασχολήθηκαν με αυτόν τον τύπο τρισδιάστατης εκτύπωσης βρίσκεται στην ευρεία χρήση τους, όπως προαναφέρθηκε. Επίσης σημαντικό παράγοντα αποτελεί και ο αριθμός των εκτυπωτών που λειτουργούν ταυτόχρονα ενώ γίνονται οι μελέτες. Έχει παρατηρηθεί ότι όσοι περισσότεροι εκτυπωτές λειτουργούν τόσο μεγαλύτερη και η εκπομπή των σωματιδίων.

**Πίνακας 2. Η στήλη συγκέντρωση προ χρήσης αναφέρεται στον αριθμό των σωματιδίων πριν την έναρξη χρήσης των τρισδιάστατων εκτυπωτών. Ο μέγιστος αριθμός συγκέντρωσης αναφέρεται σε χρονικά στιγμιαίο αριθμό συγκέντρωσης.**

Χώρος πειράματος	Είδος τρισδιάστατου εκτυπωτή (αριθμός εκτυπωτών)		Συγκέντρωση προ χρήσης			Παραπομπή
	Εύρος μεγέθους σωματιδίων (nm)	Μέγιστος αριθμός συγκέντρωσης (σωματίδια× cm <sup>-3</sup> )	Μέγιστος αριθμός συγκέντρωσης (σωματίδια× cm <sup>-3</sup> )	Ποσοστό εκπομπής (σωματίδια× min <sup>-1</sup> )		
Χώρος γραφείων (45 m <sup>3</sup> )	FDM(5)	10-420	-	-	2.0×10 <sup>10</sup> μέχρι 1.9×10 <sup>11</sup>	Stephens et al., [25]
Δωμάτιο με φυσικό αερισμό (~81 m <sup>3</sup> )	FDM(1)	1-63.8	2.6×10 <sup>2</sup>	1.1×10 <sup>5</sup> μέχρι 1.6×10 <sup>5</sup>	3.6×10 <sup>8</sup> μέχρι 7.2×10 <sup>11</sup>	Mendes et al, [26]
Χώρος γραφείων (40 m <sup>3</sup> )	FDM(10)	7-1000	-	/	-	Du Preez et al., [27]
θάλαμος από ανοξείδωτο χάλυβα (1.0 m <sup>3</sup> )	FDM (1)	7-300	< 1.0×10 <sup>3</sup>	2.0×10 <sup>5</sup> μέχρι 1.0×10 <sup>6</sup>	-	Zhang et al., [28]
θάλαμος (2.5 m <sup>3</sup> )	FDM (1)	10-420	< 2.0×10 <sup>3</sup>	~3.8×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>7</sup> μέχρι 5.7×10 <sup>11</sup>	Kwon et al., [29]

Τα δεδομένα στον ανώτερο πίνακα υποδεικνύουν το σημαντικό μέγεθος απελευθέρωσης σωματιδίων κατά την διάρκεια της τρισδιάστατης εκτύπωσης, κάτι το οποίο επηρέασε σίγουρα την ποιότητα του αέρα αυτών των εσωτερικών χώρων. Για παράδειγμα, οι Mendes et al. έδειξαν ότι ο ρυθμός απελευθέρωσης σωματιδίων πριν και μετά την εκτύπωση αυξήθηκε κατά 3 τάξεις μεγέθους από 10<sup>5</sup> σε 10<sup>8</sup>[26]. Στη μελέτη των Stephens et al., η τρισδιάστατη εκτύπωση χαρακτηρίστηκε ως "υψηλός εκπέμπων" σωματιδίων υπέρλεπτου διαχωρισμού (ultra fine particles-UFPs, σωματίδια με μέγεθος μικρότερο ή ίσο με 100nm), όπου οι ρυθμοί απελευθέρωσης ήταν μεγαλύτεροι από 10<sup>10</sup> σωματίδια/ανά λεπτό[25]. Στην μελέτη των Du Preez et al. αναφέρθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του αριθμού των σωματιδίων αυξήθηκαν από σχεδόν μηδενικές σε 200000 σωματίδια/ανά κυβικό εκατοστό όταν οι τρισδιάστατοι εκτυπωτές ήταν σε λειτουργία[27].

Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε, η θερμοκρασία εκτύπωσης και τα υλικά εκτύπωσης είναι κρίσιμοι παράγοντες που επηρεάζουν την εκπομπή σωματιδίων της τρισδιάστατης εκτύπωσης[30], ιδίως κατά την ευρέως χρησιμοποιούμενη τρισδιάστατη εκτύπωση τύπου FDM/FFF. Η αύξηση της θερμοκρασίας εκτύπωσης είχε ως αποτέλεσμα εκπομπή μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων[20]. Οι Zhang et al. διαπίστωσαν ότι όταν το ίδιο αντικείμενο εκτυπώθηκε με χρήση νήματος ABS σε διαφορετικές θερμοκρασίες εκτύπωσης, υπήρξε μια εκθετική σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας εκτύπωσης και του αριθμού σωματιδίων [31]. Από την άλλη πλευρά, ο τύπος του νήματος του τρισδιάστατου εκτυπωτή επηρεάζει και τους ρυθμούς εκπομπής των σωματιδίων. Για παράδειγμα, οι Kwon et al. έδειξαν ότι υπό τις δοσμένες από τον κατασκευαστή συνθήκες θερμοκρασίας οι ρυθμοί εκπομπής ανάλογα με το είδος του υλικού που χρησιμοποιήθηκε χωρίζονται σε τρία επίπεδα (υψηλά, μεσαία και χαμηλά), όπου υπάρχει μια διαφορά των τριών τάξεων μεγέθους μεταξύ υψηλών και χαμηλών επιπέδων. Αυτό υποδηλώνει ότι η ρύπανση που μπορεί να προκληθεί, είναι σημαντικά διαφορετική ανάλογα με τα υλικά εκτύπωσης που χρησιμοποιούνται[29].

Παρά το ότι υπάρχουν αρκετές μελέτες για τα χαρακτηριστικά, το ρυθμό εκπομπής και τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων που εκπέμπονται κατά την διάρκεια της τρισδιάστατης εκτύπωσης τα ερευνητικά κενά παραμένουν. Μόνο σε ένα περιορισμένο αριθμό μοντέλων εκτυπωτών και υλικών εκτύπωσης έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για τις εκπομπές σωματιδίων μέχρι σήμερα. Επιπλέον, πολλές λεπτομέρειες σχετικά με τη χημική σύνθεση των σωματιδίων που εκπέμπονται από την τρισδιάστατη εκτύπωση παραμένουν άγνωστες.

### **1.3 Πτητικές οργανικές ενώσεις**

Πτητική οργανική ένωση είναι κάθε οργανική ένωση όπου το αρχικό σημείο βρασμού της είναι μικρότερο ή ίσο των 250 °C, υπό σταθερή πίεση 101,3 kPa. Σε συνηθισμένες συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος έχουν υψηλή πίεση ατμού. Προέρχεται από χαμηλό σημείο

βρασμού και προκαλεί μεγάλους αριθμούς μορίων να εξατμιστούν από την υγρή ή στέρεα μορφή της ένωσης και να περιέλθουν στον περιβάλλοντα αέρα[32].

### 1.3.1 Εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της τρισδιάστατης εκτύπωσης

Αρκετές έρευνες έχουν δείξει ότι κατά την τρισδιάστατη εκτύπωση εκπέμπονται επικίνδυνες πτητικές οργανικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων του στυρενίου, της εξανάλης, της ακετοφαινόνης, της φαινυλαιθανόλης, της αλδεΐδης, της πεντανόλης, της βουτανόλης, και του μεθανικού οξέος. Έχει παρατηρηθεί εξάρτηση μεταξύ της εκπομπής των πτητικών οργανικών ενώσεων και του τύπου νήματος του τρισδιάστατου εκτυπωτή[33]. Επί του παρόντος, μια μεγάλη ποικιλία υλικών εκτύπωσης χρησιμοποιείται στην επιτραπέζια τρισδιάστατη εκτύπωση, συμπεριλαμβανομένου του ακρυλονιτριλίου βουταδιενίου στυρενίου (ABS), του πολυγαλακτικού οξέος (PLA), της πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA), του πολυστυρενίου υψηλής πρόσκρουσης (HIPS), του νάιλον, του τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET) κ.λπ. Ο πίνακας 3 συνοψίζει κάποιες πρόσφατες μετρήσεις των κυρίων εκπεμπόμενων ειδών πτητικών οργανικών ενώσεων και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις και ρυθμούς εκπομπής τους από την χρήση της επιτραπέζιας τρισδιάστατης εκτύπωσης.

Από τον πίνακα 3 μπορούν να εξαχθούν διάφορα συμπεράσματα. Διαφορετικά υλικά εκτύπωσης οδηγούν σε διαφορετικά είδη πτητικών οργανικών ενώσεων καθώς και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Αυτές οι διαφοροποιήσεις στα είδη εκπομπών πιθανότατα δημιουργήθηκαν λόγω της διαφορετικής σύστασης του κάθε υλικού εκτύπωσης[35]. Για παράδειγμα, το στυρένιο (καρκινογόνο) που αποτελεί κύριο συστατικό του πολυμερούς ABS, βρέθηκε ως σημαντικός ρύπος κατά την εκτύπωση με υλικά ABS, ενώ το μεθακρυλικό μεθύλιο (MMA) και το λακτίδιο ήταν οι κύριοι ρύποι που εκπέμπονται από την εκτύπωση με υλικό PLA[20].

**Πίνακας 3. Εντοπισμένες πτητικές οργανικές ενώσεις κατά τη χρήση των τρισδιάστατων εκτυπωτών.**

Είδος τρισδιάστατου εκτυπωτή	Είδος υλικού	Επικρατέστερη πτητική οργανική ένωση	Ποσοστό επικρατέστερης οργανικής ένωσης (μg/min <sup>-1</sup> )	Συνολικό ποσοστό εκπομπής πτητικών οργανικών ενώσεων (μg/min <sup>-1</sup> )	Συγκέντρωση επικρατέστερη πτητικής οργανικής ένωσης (μg/m <sup>3</sup> )	Συνολική συγκέντρωση πτητικών οργανικών ενώσεων (μg/m <sup>3</sup> )	Παραπομπή
Binder jetting	ρητίνη	-	-	2,2@10 <sup>-</sup>	-	1725	Afshar-Mohajer et al., [34]
FDM	ABS	στυρένιο	~4,9	10.0	260	520	Steinle et al., [35]
		μεθακρυλικός					
	PLA	μεθυλεστέρας	~5,9	16.0	290	770	Azimi et al.
FFF	ABS	στυρένιο	11,5-54,2	-	~ 150	-	[20]
	PLA	λακτίδιο	0,4-11,5	-	~ 6	-	
	Nylon	καπρολακτάμη	182,6	-	~ 244	-	
FFF	ABS	στυρένιο	6,4	15,3	-	-	Gu et al.,[36]
	HIPS	στυρένιο	3	6,8	-	-	
	PET	αιθανικό οξύ	0,4	0,6	-	-	
	ASA	στυρένιο	4,8	17,3	-	-	
SLA	υγρή ρητίνη	-	-	-	-	122,70-1774,15	Yang et al [17]

Ορισμένες εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων έφτασαν ή υπερέβησαν το επιτρεπτό όριο έκθεσης που δίνεται για τα επαγγελματικά περιβάλλοντα. Για παράδειγμα, οι Azimi et al. παρατήρησαν συγκέντρωση στυρενίου περίπου 150 μg/m<sup>-3</sup> κατά τη διάρκεια της τρισδιάστατης εκτύπωσης, σε ένα γραφείο 45 m<sup>3</sup>. Η προβλεπόμενη συγκέντρωση στυρενίου σε αυτή τη διαμόρφωση είναι περίπου 20 φορές υψηλότερη από την μέση συγκέντρωση σε κατοικίες στις ΗΠΑ, γεγονός που υποδηλώνει υψηλό καρκινογόνο κίνδυνο[36]. Οι Youn et al. μέτρησαν 14 διαφορετικά είδη πτητικών οργανικών ενώσεων που παράγονται από πέντε τρισδιάστατους εκτυπωτές FFF(Fused filament fabrication-κοινός τύπος με τους FDM,έχουν διαφορετική ονομασία λόγω κατασκευαστή) , μεταξύ των οποίων το βενζόλιο και το τριχλωροαιθυλένιο (καρκινογόνα) μετρήθηκαν συγκεντρώσεις 0,52 και 0,09 ppb, αντίστοιχα[33].

Η μακροχρόνια έκθεση σε αυτές τις χημικές ουσίες σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει καρκίνο. Οι Afsharmohajer et al. μετρώντας το σύνολο των πτητικών οργανικών ενώσεων (TVOC-Total Volatile Organic Compound) από έναν εκτυπωτή 3D κατέληξαν σε μια μέγιστη τιμή  $1725 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , μία τιμή που υπερβαίνει το ανώτερο όριο συγκέντρωσης σε εσωτερικούς χώρους, όπως έχει δοθεί από το Ινστιτούτο Περιβάλλοντος της Ευρωπαϊκής Επιτροπής[34].

Τα στοιχεία που αναφέρθηκαν παραπάνω αποδεικνύουν την πιθανή απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων τοξικών και καρκινογόνων πτητικών οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της τρισδιάστατης εκτύπωσης. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί και στον Πίνακα 3 υπάρχουν μεγάλες διαφορές μεταξύ των διαφόρων μελετών σχετικά με επίπεδα εκπομπών πτητικών οργανικών ακόμη και όταν χρησιμοποιούνται ίδια υλικά εκτύπωσης. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με τις διαφορετικές χρησιμοποιούμενες μεθόδους ανάλυσης των αερίων, τα διαφορετικά περιβάλλοντα δοκιμών, τους διαφορετικούς ρυθμούς παροχής αέρα. Ως εκ τούτου, υπάρχει ανάγκη για τυποποίηση των δοκιμών και των αναλυτικών μεθόδων για τη λήψη συγκριτικών δεδομένων πτητικών οργανικών ενώσεων μεταξύ συνδυασμών εκτυπωτών και υλικών εκτύπωσης και για την ακριβή πρόβλεψη των επιπέδων έκθεσης. Πρόσφατα, το εργαστήριο Underwriters Laboratory Chemical Safety και το Ινστιτούτο Georgia Institute of Technology δημοσίευσαν το έγγραφο "Standard Method for Testing and Assessing Particle and Chemical Emissions from 3D Printers". Το νέο αυτό έγγραφο συνιστά τυποποιημένες μεθόδους δοκιμής και πρωτόκολλα για τον χαρακτηρισμό των εκπομπών από τους τρισδιάστατους εκτυπωτές. Η χρήση τυποποιημένων μεθόδων και πρωτοκόλλων σε μελλοντικές μελέτες θα επιτρέψει συγκρίσεις μεταξύ των ερευνητικών αποτελεσμάτων των διαφόρων μελετών.

Επί του παρόντος, οι μελέτες των χαρακτηριστικών των εκπομπών VOC κατά την τρισδιάστατη εκτύπωση είναι ακόμη περιορισμένες. Από τη μία πλευρά, μόνο ένας μικρός αριθμός κατηγοριών πτητικών οργανικών ενώσεων από την τρισδιάστατη εκτύπωση έχουν αναγνωριστεί. Αφετέρου, οι περισσότερες από τις υπάρχουσες έρευνες επικεντρώνονται στις εκπομπές που προκαλούνται από τη θερμική επεξεργασία των θερμοπλαστικών υλικών στον



τύπο τρισδιάστατης εκτύπωσης FDM. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να διεξαχθούν περισσότερα πειράματα για την ολοκληρωμένη αξιολόγηση των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων από περισσότερους τύπους τρισδιάστατων εκτυπωτών και υλικών εκτύπωσης.

## 1.4 Επιπτώσεις στην υγεία

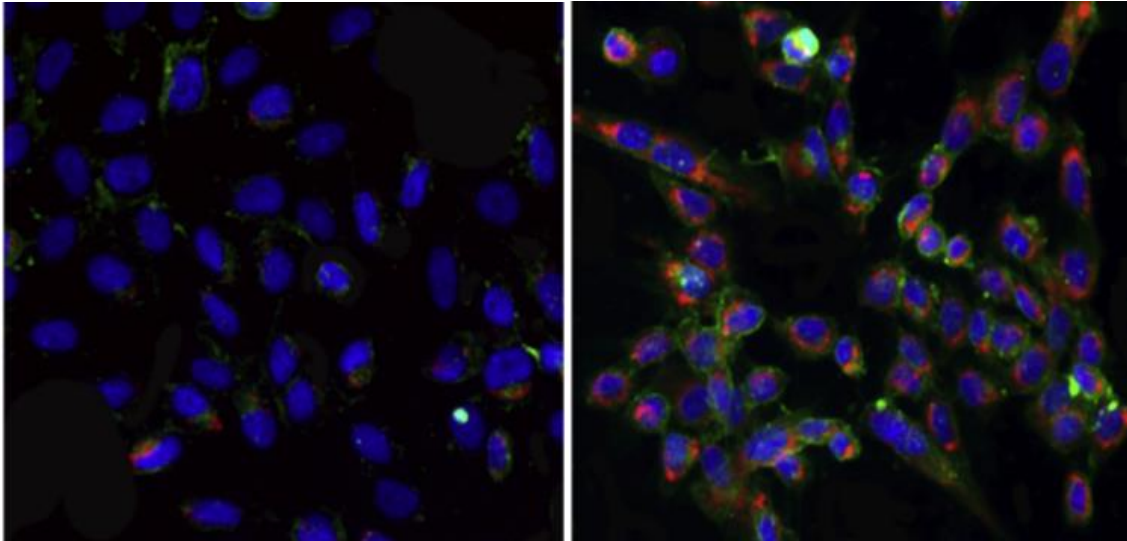
Υπάρχει ανάγκη κατανόησης των τοξικολογικών επιδράσεων από τις εκπομπές σωματιδίων και πτητικών οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της τρισδιάστατης εκτύπωσης των εκπομπών κατά την τρισδιάστατη εκτύπωση. Η κατανόησή τους αποτελεί τη βάση για την αξιολόγηση των κινδύνων για το περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων. Οι που χρησιμοποιούνται συνήθως για την αξιολόγηση των τοξικολογικών επιπτώσεων των εκπομπών της τρισδιάστατης εκτύπωσης, περιλαμβάνουν την κυτταροτοξικότητα, την οξειδωτική βλάβη, την φλεγμονή, τη κυτταρική νέκρωση. Οι μέθοδοι αξιολόγησης είναι ποικίλες, όπως αναφορές περιστατικών, πειράματα έκθεσης ανθρώπων, επιδημιολογικές έρευνες, πειράματα σε ζώα, in vitro πειράματα σε κύτταρα. Παρακάτω αναλύονται δύο κατηγορίες πειραμάτων, η πρώτη αποτελεί τα in vitro πειράματα σε κύτταρα και η δεύτερη αφορά σε μελέτες σε ανθρώπους και ζώα.

### 1.4.1 In vitro πειράματα σε κύτταρα.

Η λατινογενής έκφραση in vitro, είναι επιστημονικός όρος της Βιολογίας που αναφέρεται κυρίως στην τεχνική της πραγματοποίησης ενός δεδομένου πειράματος σε δοκιμαστικό σωλήνα ή γενικότερα για πειράματα που πραγματοποιούνται σε αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες έξω από τους ζωντανούς οργανισμούς. Τα πειράματα σε κύτταρα έχουν σύντομη διάρκεια και χαμηλό κόστος. Εάν και μπορούν να προσομοιάσουν κάποιες από τις βιολογικές επιδράσεις των υποκειμένων σε κάποιο βαθμό, δεν αντιπροσωπεύουν τις πραγματικές συνθήκες έκθεσης. Τα in vitro πειράματα σε κύτταρα έχουν αποδείξει τις δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία που προκαλούνται από την χρήση των τρισδιάστατων εκτυπωτών.

Πιο συγκεκριμένα, σε ένα *in vitro* πείραμα, η έκθεση των επιθηλιακών κυττάρων των αεραγωγών του ανθρώπου(SAEC) σε εκπομπή αερίων από τη χρήση τρισδιάστατου εκτυπωτή διαπιστώθηκε ότι προκαλεί σημαντική κυτταροτοξικότητα, φλεγμονή, οξειδωτική καταπόνηση, απόπτωση και νέκρωση κυττάρων[37]. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι για κάθε έκθεση σε σωματίδια που προερχόταν από "καύση" ABS, η βιωσιμότητα των κυττάρων μειώθηκε κατά 0,048%. Η μείωση της βιωσιμότητας των κυττάρων συσχετίστηκε με τη αύξηση της δραστηριότητας της LDH(η γαλακτική αφυδρογονάση είναι ένα ενδοκυττάριο ένζυμο που βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα κύτταρα του σώματος και απελευθερώνεται μετά από βλάβη των ιστών) στα υπερκείμενα διαλύματα. Συγκεκριμένα, κάθε έκθεση σε σωματίδια από ABS είχε ως αποτέλεσμα σημαντική αύξηση κατά 0,110% των επιπέδων LDH στα επιθηλιακά κύτταρα, αντίστοιχα. Επίσης η παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου(ROS) αυξήθηκε κατά 0,148% ανά συγκέντρωση σωματιδίων της τάξης του  $10^4$ . Οι δραστικές μορφές οξυγόνου όταν δεν είναι σε χαμηλές και σταθερές ποσότητες, οξειδώνονται και μπορεί να προκαλέσουν μέχρι και καταστροφή του DNA[37].

Σε έρευνα από τους Zhang et al διαπιστώθηκε ότι τα σωματίδια που εκπέμπονται από PLA προκάλεσαν υψηλότερα επίπεδα τοξικής απόκρισης από τα σωματίδια που εκπέμπονται από ABS σε συγκρίσιμες δόσεις μάζας, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διαφορά στην τοξικολογική επίδραση σχετίζεται και με τα ακατέργαστα υλικά εκτύπωσης[10]. Συμπερασματικά τα πειράματα σε κύτταρα είναι φθηνά, μικρού κύκλου και εύκολα στην εκτέλεση. Μπορούν να αντανakλούν τη βιολογική επίδραση των υποκειμένων σε κάποιο βαθμό, αλλά μπορεί να μην αντιπροσωπεύουν την πραγματική κατάσταση έκθεσης.



Εικόνα 2. Ποσότητα δραστικών μορφών οξυγόνου πριν την έκθεση και μετά από 24 ώρες[37].

#### 1.4.2 Πειράματα έκθεσης σε ανθρώπους και ζώα.

Πειράματα έκθεσης σε ανθρώπους και ζώα έχουν επίσης εφαρμοστεί για την ανάλυση των κινδύνων της τρισδιάστατης εκτύπωσης. Τα πειράματα όπου υπάρχει ανθρώπινη έκθεση εάν και μπορούν να αναδείξουν βιολογικές επιπτώσεις της τρισδιάστατης εκτύπωσης, δεν έχουν ακριβείς χρόνους έκθεσης και σαφή αποτελέσματα. Επίσης τα πειράματα σε ζώα είναι υψηλού κόστους και έχουν σχετικά πολύπλοκη διεξαγωγή. Υπάρχει μία αναφορά υπόθεσης από τους House et al., στην οποία εργαζόμενος έπαθε άσθμα μετά από 10 μέρες χρήσης τρισδιάστατου εκτυπωτή χρησιμοποιώντας νήμα ABS σε ένα μικρό χώρο εργασίας περίπου 85 m<sup>3</sup>[38]. Οι Gümperlein et al. έδειξαν ότι η έκθεση σε τρισδιάστατη εκτύπωση οδήγησε σε μικρή αύξηση εκπνοής μονοξειδίου του αζώτου, το οποίο μπορεί να έχει προκληθεί από φλεγμονή λόγω εισπνοής υπέρλεπτων σωματιδίων[39]. Σε μια δοκιμή προσομοίωσης έκθεσης σε ζώα, οι Stefaniak et al. διερεύνησαν τις οξείες τοξικές επιδράσεις της τρισδιάστατης εκτύπωσης στην καρδιαγγειακή λειτουργία των αρουραίων[40]. Διαπιστώθηκε ότι οι αρουραίοι μετά από έκθεση τριών ωρών παρουσίασαν μέση αρτηριακή πίεση σημαντικά υψηλότερη από εκείνη της ομάδας ελέγχου, ταυτόχρονα με αυξημένη αρτηριακό τόνο ηρεμίας και εξασθενημένη αρτηριακή διαστολή. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντικό για εργαζόμενους με

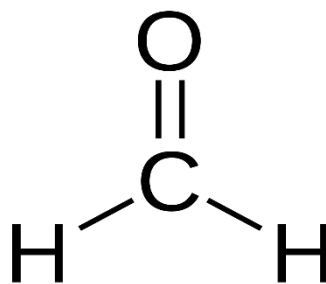
υψηλού κινδύνου παθήσεις, όπως εκείνοι με προ υπάρχουσες καρδιαγγειακές παθήσεις, οι οποίοι δουλεύουν σε χώρους που γίνεται χρήση τρισδιάστατης εκτύπωσης.

Μία άλλη παράμετρος που αφορά πεδίο μελέτης αποτελεί η ασφάλεια των εξαρτημάτων της τρισδιάστατης εκτύπωσης (π.χ. ακατέργαστα υλικά και προϊόντα)[41]. Λόγω της ταχείας ανάπτυξης των ιατρικών εφαρμογών, σε συνδυασμό με την αύξηση οικιακής χρήσης της τρισδιάστατης εκτύπωσης, καθίσταται αρκετά σημαντική η γνώση του αν και σε ποιο βαθμό τα τρισδιάστατα εκτυπωμένα εξαρτήματα είναι τοξικά. Ειδικότερα, η έκθεση εμβρύων του ψαριού ζέβρας σε τρισδιάστατα εκτυπωμένα αντικείμενα βρέθηκε ότι έχει κάποιες αρνητικές επιπτώσεις στην ανάπτυξη των εμβρύων όπως η μείωση της επιβίωσης, των ποσοστών εκκόλαψης, την αναστολή της μεταστροφής των υποδοχέων οιστρογόνων, και την ωρίμανση των ωαρίων[41]. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των τοξικολογικών μελετών που αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι σαφές ότι οι εκπομπές που εκλύονται από την τρισδιάστατη εκτύπωση είναι όντως ανησυχητικές, καθώς έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων. Ως εκ τούτου, η ολοκληρωμένη αξιολόγηση της τοξικότητας των εκπομπών της τρισδιάστατης εκτύπωσης είναι απαραίτητη, η οποία ωστόσο αποτελεί μεγάλη πρόκληση λόγω της μεγάλης ποικιλίας των τύπων εκτύπωσης και των υλικών τους. Οι μελλοντικές μελέτες πρέπει να καλύψουν περισσότερα υλικά και τεχνολογίες εκτύπωσης.

## 2 Φορμαλδεΐδη

### 2.1 Χαρακτηριστικά της φορμαλδεΐδης

Η φορμαλδεΐδη (HCHO), επίσης αποκαλούμενη μεθανάλη, αποτελεί οργανική ένωση, την απλούστερη από τις αλδεΐδες, που χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες σε διάφορες χημικές διεργασίες παραγωγής. Παράγεται κυρίως από την οξείδωση της μεθανόλης σε φάση ατμών και πωλείται συνήθως ως φορμαλίνη, ένα 37% υδατικό διάλυμα. Η φορμαλίνη μπορεί να αφυδατωθεί σε τριοξάνιο, ένα κρυσταλλικό τριμερές, ή σε ένα άμορφο πολυμερές, την παραφορμαλδεΐδη, η οποία αποτελεί βολική πηγή αέριας φορμαλδεΐδης. Η καθαρή φορμαλδεΐδη είναι ένα άχρωμο, εύφλεκτο αέριο με έντονη οσμή. Είναι εξαιρετικά ερεθιστική για τους βλεννογόνους και συνδέεται με ορισμένους τύπους καρκίνου σε ανθρώπους και άλλα ζώα[42]. Στο σχήμα 2 απεικονίζεται η δομή της φορμαλδεΐδης.



Σχήμα 2. Δομή της της φορμαλδεΐδης.

Η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται σε οικοδομικά υλικά και για την παραγωγή πολλών οικιακών προϊόντων. Χρησιμοποιείται σε προϊόντα από συμπιεσμένο ξύλο, όπως μορισσανίδες, κόντρα πλακέ, σε κόλλες και συγκολλητικά, σε υφάσματα, σε επιστρώσεις προϊόντων χαρτιού και σε ορισμένα μονωτικά υλικά. Επιπλέον, η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται συνήθως ως βιομηχανικό μυκητοκτόνο, μικροβιοκτόνο και ως συντηρητικό σε νεκροτομεία και ιατρικά εργαστήρια. Επίσης παράγεται σε μικρές ποσότητες από τους περισσότερους ζωντανούς οργανισμούς ως μέρος των φυσιολογικών μεταβολικών τους διεργασιών.

## 2.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Ωστόσο, η φορμαλδεΐδη είναι ένας επικίνδυνος ατμοσφαιρικός ρύπος και η παρατεταμένη έκθεση σε αυτή μπορεί να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία. Έχει συνδεθεί με θανάτους από καρκίνο αφού πρόσφατα ευρήματα δείχνουν ότι οι εργαζόμενοι σε εργοστάσια που είχαν εκτεθεί σε υψηλά επίπεδα φορμαλδεΐδης διέτρεχαν αυξημένο κίνδυνο για λευχαιμία [43]. Σε ένα σπίτι, η έκλυση φορμαλδεΐδης με την πάροδο του χρόνου από τα συμπιεσμένα προϊόντα ξύλου μπορεί επίσης να προκαλέσει κινδύνους για την υγεία. Η χαμηλή επιπέδων έκθεση σε χημικούς κινδύνους σε εσωτερικούς χώρους μπορεί να οδηγήσει σε συμπτώματα όπως πονοκέφαλοι, κόπωση και ερεθισμός του αναπνευστικού και των ματιών. Στην Ιαπωνία, πολλές κατοικίες και κτίρια χτίζονται ή ανακαινίζονται με μεγαλύτερη μόνωση για λόγους εξοικονόμησης ενέργειας κάτι το οποίο οδηγεί σε μειωμένο αερισμό των χώρων. Αυτό μπορεί να προκαλέσει παρατεταμένη έκθεση σε χημικές ουσίες που εκλύονται από το κόντρα πλακέ, τις μοριοσανίδες και τα μονωτικά υλικά. Λόγω αυτού υπάρχουν περισσότερες περιπτώσεις εμφάνισης του "σύνδρομου του ασθενούς κτιρίου" [44]. Ο όρος «σύνδρομο ασθενούς κτιρίου» (SBS) χρησιμοποιείται για να περιγράψει καταστάσεις στις οποίες οι ένοικοι του κτιρίου αντιμετωπίζουν οξείες επιπτώσεις στην υγεία και την άνεση, έχει συνδεθεί με χημικούς ρύπους εσωτερικών χώρων, όπως η φορμαλδεΐδη από κόλλες, ταπετσαρίες και βιομηχανικά προϊόντα ξύλου [45]. Η φορμαλδεΐδη θεωρείται σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στο σύνδρομο του ασθενούς κτιρίου. Η φορμαλδεΐδη σχηματίζεται επίσης ως μέρος ορισμένων διαδικασιών επεξεργασίας νερού (οζονισμός) και ως φυσικός μεταβολίτης μπορεί να συσσωρευτεί σε ορισμένα είδη κατεψυγμένων ψαριών [46]. Επίπεδα φορμαλδεΐδης 1-3 ppm μπορούν να προκαλέσουν ερεθισμό στα μάτια και τη μύτη, ενώ επίπεδα άνω των 10 ppm προκαλούν έντονη δυσφορία. Στη Βόρεια Αμερική, τα ισχύοντα πρότυπα ασφαλείας περιορίζουν τη μέγιστη έκθεση σε 2 ppm σε μια περίοδο 8 ωρών, ενώ τα επίπεδα σε εσωτερικούς χώρους δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 0,08 ppm (80 ppb) σε διάστημα 30 λεπτών.

## 2.3 Εντοπισμός φορμαλδεΐδης κατά τη διάρκεια της τρισδιάστατης εκτύπωσης

Η φορμαλδεΐδη έχει αναφερθεί σε αρκετές μελέτες εντοπισμού πτητικών οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της τρισδιάστατης εκτύπωσης. Οι Davis et al. εξέτασαν τις συγκεντρώσεις πτητικών οργανικών ενώσεων που εκλύονται από ένα τρισδιάστατο εκτυπωτή τύπου FDM, δίνοντας σημασία στην μέτρηση της συγκέντρωσης όχι μόνο κατά τη διάρκεια της χρήσης του τρισδιάστατου εκτυπωτή, αλλά και τη συγκέντρωση πριν και μετά από τη χρήση αυτού στο χώρο, αλλά και στο εξωτερικό περιβάλλον. Χρησιμοποίησαν δύο διαφορετικούς τρισδιάστατους εκτυπωτές και τρεις διαφορετικούς τύπους νημάτων (ABS και PLA1 για τον πρώτο και PLA2 για τον δεύτερο), κατασκευάζοντας κάθε φορά του ίδιο αντικείμενο. Μετρήθηκε η συγκέντρωση μία ώρα πριν την αρχή της εκτύπωσης, κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης και μετά την εκτύπωση [28]. Η στιγμή της μέτρησης μετά την εκτύπωση εξαρτιόταν από το πόση ώρα έπαιρνε η δημιουργία του αντικειμένου ανάλογα με το κάθε νήμα. Εντοπίστηκε ότι κατά τη διάρκεια της χρήσης των τρισδιάστατων εκτυπωτών και με τους τρεις διαφορετικούς τύπους νημάτων η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης αυξάνεται. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη χρήση του ενός από τα νήματα PLA η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης ήταν 5,2 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τη συγκέντρωση του εξωτερικού περιβάλλοντος. Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης όσον αφορά τη φορμαλδεΐδη.

Πίνακας 4. Αποτύπωση έκθεσης φορμαλδεΐδης κατά τη διάρκεια λειτουργίας τρισδιάστατου εκτυπωτή.

Στιγμή μέτρησης	Συγκέντρωση φορμαλδεΐδης (ppb)		
	ABS	PLA1	PLA2
Πριν την εκτύπωση	39,30	26,40	111,00
Κατά τη διάρκεια εκτύπωσης	68,00	54,00	155,90
Μετά την εκτύπωση εντός			
θαλάμου	43,80	40,40	114,70
Εξωτερικό περιβάλλον	21,30	23,90	30,20

Οι Mendes et al. για τη μέτρηση πτητικών οργανικών ενώσεων προσομοίωσαν τις συνθήκες ενός καλά αεριζόμενου δωματίου, με χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να κατανοηθεί η καθημερινή έκθεση των χρηστών των τρισδιάστατων εκτυπωτών σε πτητικές οργανικές ενώσεις. Ανιχνεύθηκαν ποσότητες φορμαλδεΐδης της τάξης των  $2-3\mu\text{g}/\text{m}^3$ [26]. Αντίστοιχα, οι Chan et al. χρησιμοποιώντας τρεις τρισδιάστατους εκτυπωτές δημιούργησαν δύο σενάρια έκθεσης στις πτητικές οργανικές ενώσεις[47]. Το πρώτο σενάριο αφορούσε τη λειτουργία ενός εκτυπωτή(Τυπικό σενάριο), ενώ το δεύτερο αφορούσε την ταυτόχρονη λειτουργία και των τριών εκτυπωτών(Χειρότερο σενάριο). Έγιναν δύο ταυτόχρονες μετρήσεις, μία εντός του χώρου χρήσης των εκτυπωτών και μία σε διάδρομο ακριβώς έξω από το χώρο χρήσης. Η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης ήταν μεγαλύτερη εντός του χώρου εκτύπωσης. Παράδοξο αποτελεί ότι στο χειρότερο σενάριο τα επίπεδα συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης ήταν χαμηλότερα. Όμως, όπως αναφέρεται στη μελέτη η πόρτα που συνδέει το διάδρομο με το κεντρικό κτίριο είχε αφεθεί ελαφρώς ανοιχτή κατά τη διάρκεια του χειρότερου σεναρίου εκτύπωσης, κάτι το οποίο μπορεί να συνέβαλε στη μείωση της συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης. Οι Davis et al. χρησιμοποίησαν ένα μοντέλο πρόβλεψης με σκοπό να προβλέψουν τους ρυθμούς εκπομπής διάφορων πτητικών οργανικών ενώσεων για το σύνολο της τελευταίας ώρας χρήσης ενός τρισδιάστατου εκτυπωτή[28].



## 3 Αισθητήρες

### 3.1 Εισαγωγή στους αισθητήρες

Η επίσημες μελέτες της τεχνολογίας των αισθητήρων μασιίζεται από ασάφεια στους ορισμούς και στην ορολογία. Ο εξελισσόμενος τομέας της τεχνολογίας των αισθητήρων συναντιείται σε σχεδόν όλους τους επιστημονικούς και τεχνικούς κλάδους, οι οποίοι με τις σειρά τους διαδραματίζου σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη του τομέα[48]. Συνεπώς, δεν θα πρέπει να προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι δεν υπάρχει μια ενιαία αντίληψη της έννοιας του αισθητήρα. Γενικά, ένας αισθητήρας είναι μια συσκευή που ανιχνεύει αλλαγές ενός φυσικού ερεθίσματος και παρέχει ένα αντίστοιχο σήμα εξόδου που μπορεί να μετρηθεί ή/και να καταγραφεί. Τυπικά οι σύγχρονοι αισθητήρες νοούνται ως μία συσκευή, που μετατρέπει ένα μακροσκοπικό μέγεθος(φως, θερμοκρασία κ.λ.π), σε ένα ηλεκτρικά μετρήσιμο μέγεθος όπου με τη σειρά του και υπό τη μορφή ηλεκτρικού σήματος μετατρέπεται σε κάποιο τυποποιημένο σήμα με ορισμένα χαρακτηριστικά.

Ο Μετατροπέας αποτελεί το τμήμα του αισθητήρα που μετατρέπει το μακροσκοπικό μέγεθος σε ηλεκτρικά μετρήσιμο σήμα. Το τμήμα που μετατρέπει το ηλεκτρικό σήμα του Μετατροπέα σε κάποιο τυποποιημένης μορφής ονομάζεται Κύκλωμα Οδήγησης (Driving Circuit). Ο συνδυασμός αυτών των δύο αποτελεί τον αισθητήρα. Ο μετατροπέας είναι το πιο κρίσιμο μέρος ενός αισθητήρα, λόγω του ότι από αυτόν καθορίζονται τα χαρακτηριστικά του. Η κατασκευή του μετατροπέα γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε μεταβολή του μακροσκοπικού μεγέθους να επιφέρει μεταβολή σε ένα μετρήσιμο μέγεθος. Ένας αισθητήρας κατασκευάζεται συνήθως με σκοπό τη συλλογή πληροφοριών από απομακρυσμένα ή/και επικίνδυνα σημεία του χώρου. Επειδή ο μετατροπέας δίνει συνήθως μικρή έντασης και ασταθή σήματα χρειάζεται και ένας μεταλλάκτης για τη διαμόρφωση ενός αισθητήρα. Αυτό αποτελεί το υποκύκλωμα σταθεροποίησης ενός αισθητήρα. Ο συνδυασμός του μετατροπέα και του κυκλώματος οδήγησης που περιέχει υποκυκλώματα σταθεροποίησης συντελούν στην ελάχιστη διαμόρφωση ενός πλήρη αισθητήρα.

## 3.2 Ταξινόμηση αισθητήρων

Οι αισθητήρες ανάλογα με το στόχο της ταξινόμησης μπορούν κατηγοριοποιηθούν σε διάφορες κατηγορίες. Μπορεί να ταξινομηθούν με βάση την κλίμακα μέτρησης, με βάση την ύπαρξη εξωτερικής πηγής και με βάση τη μορφή ενέργειας του διεγείροντος σήματος. Με βάση την κύρια μορφή ενέργειας που μεταφέρει το σήμα των αισθητήρων μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε τους αισθητήρες στους παρακάτω τύπους:

- Ηλεκτρικοί
- Μηχανικοί
- Μαγνητικοί
- Ακτινοβολίας
- Θερμικοί
- Χημικοί

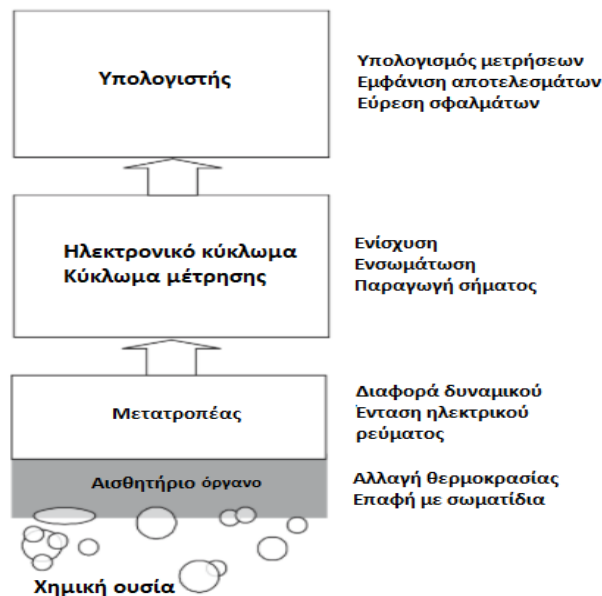
Λόγω του ότι ο αισθητήρας που θα κατασκευαστεί στην παρούσα εργασία αποτελεί ένα χημικό αισθητήρα, καθίσταται σημαντική η περαιτέρω περιγραφή αυτού του τύπου.

### 3.2.1 Χημικοί- Βιοχημικοί Αισθητήρες

Οι χημικοί ή βιοχημικοί αισθητήρες πρόκειται για συσκευές, οι οποίες μετατρέπουν μία χημική ή βιολογική ποσότητα σε ηλεκτρικό σήμα. Ο Otto S. Wolfbeis δίνει τον εξής ορισμό: "Οι χημικοί αισθητήρες είναι συσκευές μικρού μεγέθους που περιλαμβάνουν ένα στοιχείο αναγνώρισης, ένα στοιχείο μεταγωγής και έναν επεξεργαστή σήματος και έχουν την δυνατότητα να αναγνωρίζουν και να αναφέρουν συνεχώς τις αλλαγές στις συγκεντρώσεις μιας χημικής ουσίας, η οποία βρίσκεται σε υγρή ή αέρια κατάσταση"[49]. Τα σήματα των αισθητήρων αυτών θα πρέπει να έχουν δυναμική ανταπόκριση στις αλλαγές των συγκεντρώσεων τις χημικής ουσίας(με άλλα λόγια το σήμα να μην "παγώνει" ).

Στους χημικούς αισθητήρες ο μετατροπέας μετατρέπει την υπό ανάλυση χημική ουσία σε ένα φυσικό σήμα, το οποίο ακολούθως μπορεί να συλλεχθεί και να ερμηνευθεί. Η δομή ενός τέτοιου αισθητήρα συγκροτείται από μια θέση επιλεκτικής αναγνώρισης μιας ατομικής, μοριακής ή ιοντικής ουσίας συνδυαζόμενη με έναν τύπο μετατροπέα. Στο σχήμα 3 απεικονίζεται μια τυπική διάταξη. Οι χημικοί αισθητήρες θα πρέπει να έχουν τα εξής χαρακτηριστικά[48]:

- Μετατροπή χημικής ουσίας σε ηλεκτρικό σήμα,
- άμεση ανταπόκριση,
- διατήρηση λειτουργίας για μεγάλο χρονικό διάστημα,
- μικρό μέγεθος,
- μικρό κόστος,
- υψηλή ευαισθησία,
- επιλεκτικότητα(να αναγνωρίζει μια συγκεκριμένη χημική ουσία).



Σχήμα 3. Σχηματικό διάγραμμα διάταξης μέτρησης με τη χρήση χημικού αισθητήρα[50].

Οι χημικοί αισθητήρες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις εξής κατηγορίες:

- Αισθητήρες μάζας: πιεζοηλεκτρικές συσκευές και συσκευές βασισμένες στα ακουστικά κύματα επιφάνειας.

- Θερμικοί αισθητήρες: με βάση τη μέτρηση του θερμικού αποτελέσματος μιας συγκεκριμένης χημικής αντίδρασης ή απορρόφησης.
- Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες: διατάξεις βολτομέτρου και ποτενσιόμετρου, των χημικά ευαίσθητοποιημένων τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (CHEMFET) και των αισθητήρων αερίων με τη χρήση ποτενσιόμετρου.
- Οπτικοί αισθητήρες: οπτικά χαρακτηριστικά σχετικά με ιδιότητες όπως η απορρόφηση, ο φθορισμός, η μεταβολή του δείκτη διάθλασης.

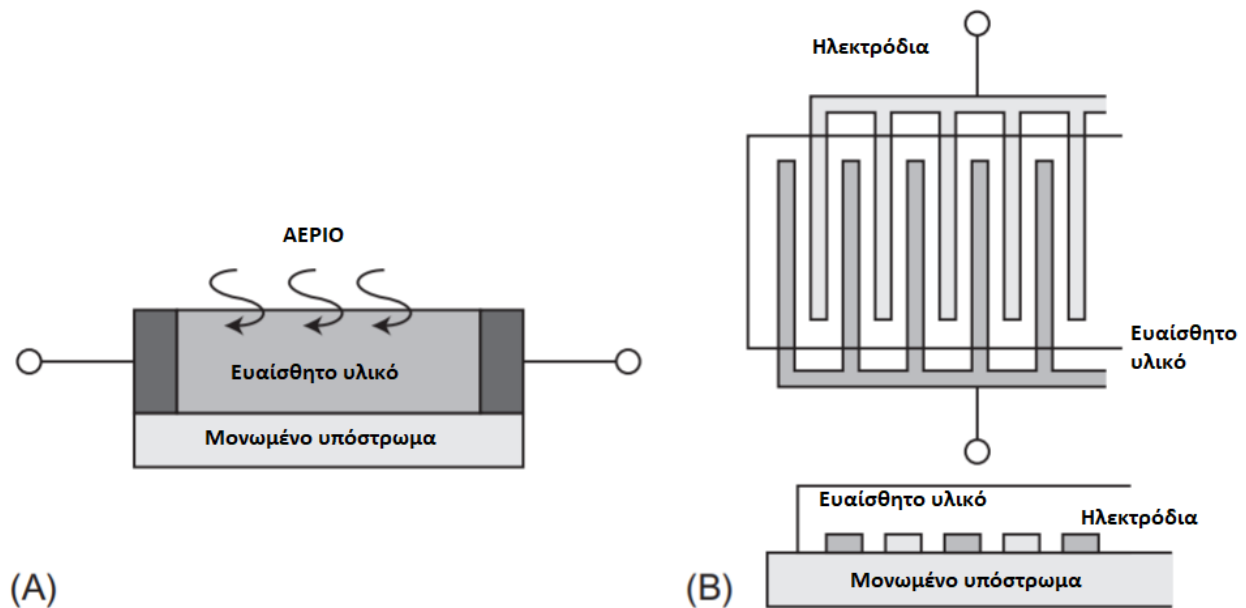
### 3.2.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες είναι συσκευές που δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση ενός συστήματος σε πραγματικό χρόνο, συνδέοντας μια χημική στρώση (στοιχείο αναγνώρισης) με έναν ηλεκτροχημικό μετατροπέα[51]. Με αυτόν τον τρόπο, η χημική ενέργεια της αλληλεπίδρασης μεταξύ της χημικής ουσίας και του αισθητήρα μετατρέπεται σε ένα σήμα. Λόγω της απλότητας των διαδικασιών και των οργάνων που απαιτούνται, είναι η μεγαλύτερη και η παλαιότερη ομάδα χημικών αισθητήρων. Σήμερα προσελκύουν μεγάλο ενδιαφέρον διότι είναι εύκολο να σμικρυνθούν και να ενσωματωθούν σε αυτόματα συστήματα, χωρίς να θίγονται τα αναλυτικά τους χαρακτηριστικά. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- Αμπερομετρικοί: μεταβολή του ρεύματος σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση σε σχέση με το χρόνο, ενώ εφαρμόζεται σταθερό δυναμικό.
- Ποτενσιομετρικοί :αλλαγή του δυναμικού της μεμβράνης.
- Αισθητήρες αντίστασης : μεταβολή της αντίστασης.
- Χωρητικοί αισθητήρες : μεταβολή στη χωρητικότητα.

### 3.2.3 Αισθητήρες αντίστασης

Οι αισθητήρες αντίστασης αποτελούνται από δύο βασικά στοιχεία: τα ηλεκτρόδια και μία στρώση υλικού που έχει ευαισθησία στην χημική ουσία που προσπαθούμε να καταγράψουμε[31]. Πιο συγκεκριμένα, Η αντίσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ανίχνευσης αλλάζει όταν η στρώση έρθει σε επαφή με την συγκεκριμένο χημική ουσία. Η μεταβολή της αντίστασης αυξάνεται όσο όλο και περισσότερη ποσότητα της χημικής ουσίας δεσμεύεται στο ηλεκτρόδιο ανίχνευσης. Ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχηματικό διάγραμμα, χρησιμοποιούνται συνήθως για τη μέτρηση της συγκέντρωσης της χημικής ουσίας. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των αισθητήρων αγωγιμότητας είναι το χαμηλό κόστος κατασκευής τους. Στο σχήμα 4 απεικονίζονται οι διαφορές τους.



Σχήμα 4. Α) Σχηματικό διάγραμμα αισθητήρα αντίστασης Β) Σχηματικό διάγραμμα αισθητήρα αντίστασης με ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια[52].

### 3.2.4 Χωρητικοί αισθητήρες

Στην πράξη, η αρχιτεκτονική του χωρητικού αισθητήρα είναι πολύ παρόμοια με εκείνη των αισθητήρων αγωγιμότητας. Οι χωρητικοί αισθητήρες βασίζονται στην αρχή ότι η χωρητικότητα του ηλεκτρολύτη ενός ηλεκτροδίου εξαρτάται από το πάχος και τη διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού στρώματος που βρίσκεται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται είναι συνήθως από χρυσό ή πλατίνα. Οι αλλαγές της χωρητικότητας βρίσκονται στην περιοχή των pF και επηρεάζονται από τη συχνότητα και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία και η υγρασία[31].

## 3.3 Πυκνωτές ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων

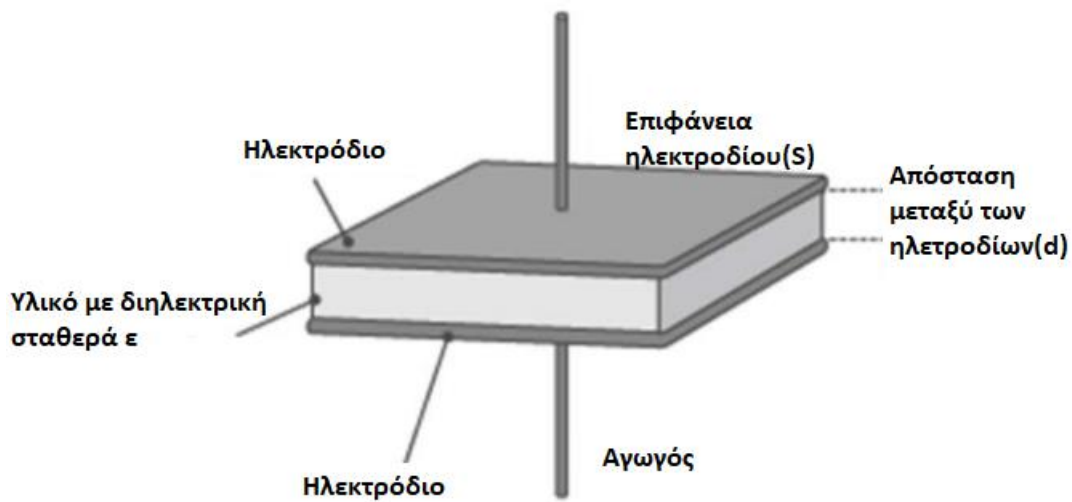
### 3.3.1 Τυπική διάταξη πυκνωτή

Ο πυκνωτής είναι μια θεμελιώδης παθητική διάταξη με την ικανότητα να αποθηκεύει φορτία, λόγω της ηλεκτροστατικής έλξης κατά μήκος ενός πολωμένου μέσου. Ο πυκνωτής, όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 5, αποτελείται από δύο παράλληλες αγωγίμες πλάκες εμβαδού "S" που χωρίζονται από μια πεπερασμένη απόσταση 'd'. Το διηλεκτρικό υλικό έχει τη δική του διηλεκτρική σταθερά, η οποία έχει συγκεκριμένη τιμή για κάθε υλικό( $\epsilon_r$ ). Η χωρητικότητα αποθήκευσης φόρτισης καθορίζεται από όλες τις παραπάνω παραμέτρους. Το μέγεθος της χωρητικότητας υπολογίζεται από τον τύπο:

$$C = \frac{\epsilon S}{d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (3.3.1.1)$$

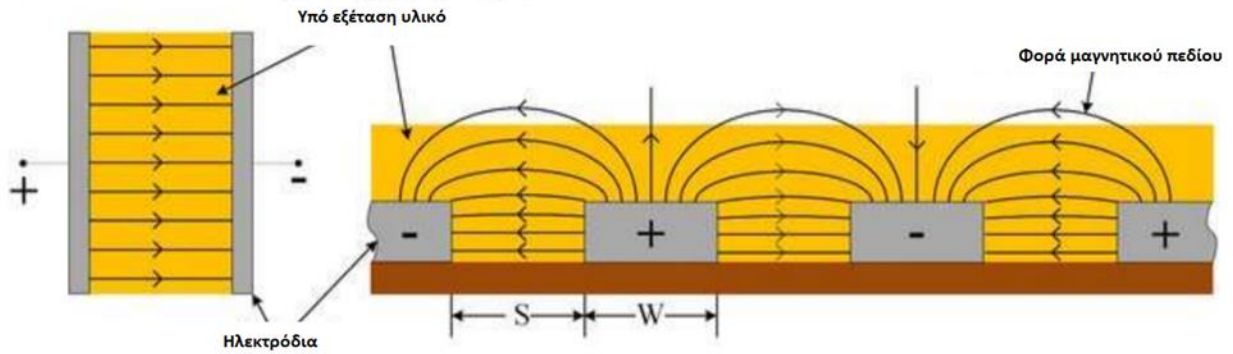
- **S**: Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου( $m^2$ ).
- **d**: Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων(m).

- $\epsilon$ : Η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού υλικού ( $A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3}$ ).
- $\epsilon_0$ : Η διηλεκτρική σταθερά στο κενό [ $8,855 \times 10^{-12} (A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3})$ ].
- $\epsilon_r$ : Η σχετική διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού υλικού.



Σχήμα 5. Διαμόρφωση κλασικού πυκνωτή[53].

Η διαφορά μεταξύ της δομής ενός πυκνωτή παράλληλων ηλεκτροδίων και ενός πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων παρουσιάζεται στο σχήμα 6. Οι γεωμετρικοί παράγοντες που καθορίζουν τη χωρητικότητα σε έναν πυκνωτή παράλληλων ηλεκτροδίων διαφέρουν ελαφρώς από τον κλασικό πυκνωτή και εξηγούνται στο ακόλουθο κεφάλαιο.



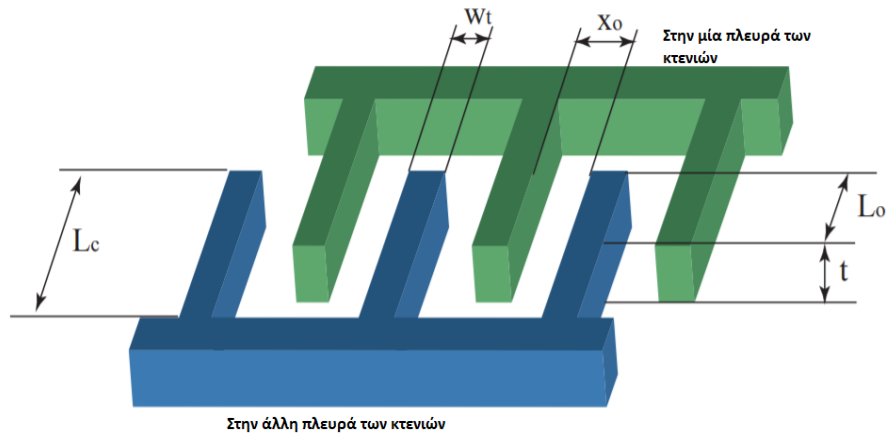
Σχήμα 6. Διαφορά δομής κλασικού πυκνωτή(αριστερά) και πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων(δεξιά)[53].

### 3.3.2 Πυκνωτής ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων

Οι πυκνωτές ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων (InterDigitated Electrodes, IDEs) αποτελούνται από ένα αδρανές υπόστρωμα πάνω στο οποίο εναποτίθενται τα δύο ηλεκτρόδια σε μορφή κτενιών, τα οποία αλληλεπικαλύπτονται. Στη συνέχεια, ένα διηλεκτρικό υλικό (συνήθως ένα πολυμερές) εναποτίθεται πάνω και ανάμεσα στα ηλεκτρόδια. Οι διαστάσεις των ηλεκτροδίων είναι σε μικρο ή νάνο κλίμακα. Ένα από τα πρώιμα μοντέλα τέτοιου τύπου πυκνωτή δημοσιεύθηκε το 1970 από τον Alley [53]. Από τότε έχουν χρησιμοποιηθεί για ολοκληρωμένα κυκλώματα με μικροκύματα [54].για συσκευές οπτικών και επιφανειακών ηχητικών κυμάτων [55], για διηλεκτρικές μελέτες σε πολυμερής λεπτές μεμβράνες [56] για αισθητήρες υγρασίας [56] και χημικούς αισθητήρες [50].

Η δομή του πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων αναπαρίσταται στο σχήμα 7. Μεταξύ των ηλεκτροδίων υπάρχει το διηλεκτρικό υλικό. Συνήθως, ένα ηλεκτρόδιο κινείται ελεύθερα σε έναν ή περισσότερους άξονες και το άλλο είναι ακινητοποιημένο πάνω στο κύκλωμα. Εφαρμόζεται τάση στο κινούμενο ηλεκτρόδιο, και γειώνεται το ακινητοποιημένο.

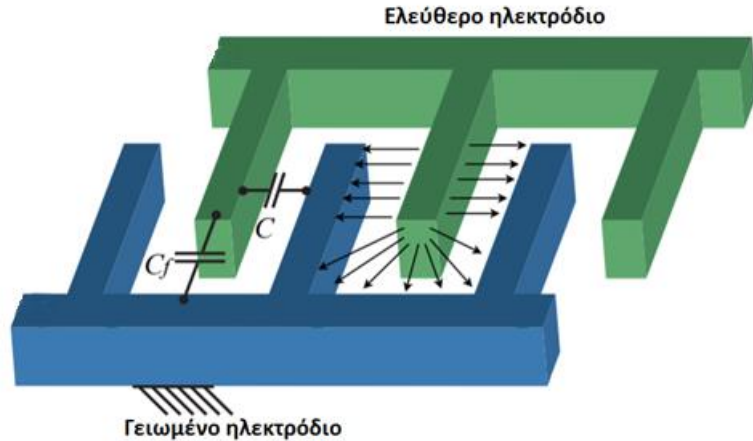




Σχήμα 7. Σχηματική αναπαράσταση του πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων.  $L_0$ : επικάλυψη μήκους,  $t$ : ύψος,  $W_t$ : πλάτος,  $X_0$ : διάκενο[53].

### 3.3.3 Υπολογισμός της χωρητικότητας του πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων

Στην κατασκευή ενός αισθητήρα με πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων καθίσταται αναγκαίος ο υπολογισμός των χαρακτηριστικών του πυκνωτή. Η χωρητικότητα του συγκεκριμένου πυκνωτή αποτελεί ένα πολύπλοκο μέγεθος. Όταν εφαρμόζεται τάση μεταξύ των ακινητοποιημένων και των κινούμενων κτενιών, αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις οι οποίες προκαλούν την έλξη μεταξύ των κτενιών. Η διάταξη των κτενιών τα αποτρέπει να αγγίξουν το ένα το άλλο, γιατί αλλιώς δεν θα αναπτυσσόταν διαφορά δυναμικού. Η δύναμη που αναπτύσσεται είναι ανάλογη με τη μεταβολή της χωρητικότητας μεταξύ των δύο κτενιών. Η χωρητικότητα και είναι το άθροισμα δύο υποχωρητικοτήτων, της χωρητικότητας που δημιουργείται ενδιάμεσα από τα ηλεκτρόδια:  $C$  (Normal Capacitance Between Beams) και από την χωρητικότητα που δημιουργείται από το τέλος του κάθε ηλεκτροδίου με του τοιχώματος:  $C_f$  (Fringe Capacitance). Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται η ανάπτυξη και η συνεισφορά της κάθε χωρητικότητας στο σύστημα.



Σχήμα 8. Σχηματική αναπαράσταση του πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Οι γραμμές απεικονίζουν το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται. C: χωρητικότητα που δημιουργείται ενδιάμεσα από τα ηλεκτρόδια, Cf: σχετική χωρητικότητα[53].

Το μέγεθος της συνολικής χωρητικότητας δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$C_{total} = C + C_f \quad (3.3.3.1)$$

Η συμβολή της χωρητικότητας Cf είναι σημαντική και δεν μπορεί να αγνοηθεί. Ωστόσο η χωρητικότητα αυτή είναι μη γραμμική και αλλάζει με διαφορετικές αρχικές και οριακές συνθήκες. Για τον υπολογισμό της σχετικής χωρητικότητας έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι. Ένας τρόπος υπολογισμού της είναι η εξίσωση Palmer:

$$C_f = \varepsilon \frac{WL}{g} \left( 1 + \frac{G}{\pi W} \left( 1 + \ln \left( \frac{2\pi W}{G} \right) \right) \right) \times \left( 1 + \frac{G}{\pi L} \left( 1 + \ln \left( \frac{2\pi L}{W} \right) \right) \right) \quad (3.3.3.2)$$

- L: μήκος των ηλεκτροδίων.

- $W$ : το πλάτος των ηλεκτροδίων.
- $G$ : το διάκενο μεταξύ των ηλεκτροδίων(m).
- $g$ : επιτάχυνση της βαρύτητας( $m/s^2$ ).
- $\epsilon$ : Η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού υλικού( $A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3}$ ).
- $\pi$ : σταθερά Αρχιμήδη.

Η χωρητικότητα  $C$  δίνεται από τον ορισμό της χωρητικότητας ενός πυκνωτή:

$$C = \frac{\epsilon S}{d} = \frac{\epsilon_o \epsilon_r L_o t}{x_o} \quad (3.3.3.3)$$

- $S$ : Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου( $m^2$ ).
- $d$ : Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων(m).
- $\epsilon$ : Η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού υλικού( $A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3}$ ).
- $\epsilon_o$ : Η διηλεκτρική σταθερά στο κενό [ $8,855 \times 10^{-12} (A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3})$ ].
- $\epsilon_r$ : Η σχετική διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού υλικού.
- $L_o$ : το βάθος των επικαλυπτόμενων δοντιών.
- $t$ : το πάχος των ηλεκτροδίων.
- $x_o$ : η απόσταση των δοντιών μεταξύ τους.

Το άθροισμα αυτών των δύο χωρητικοτήτων θα μας δώσει τη συνολική χωρητικότητα. Όπως φαίνεται από την εξίσωση η συνολική χωρητικότητα  $C$  είναι αντιστρόφως ανάλογη της

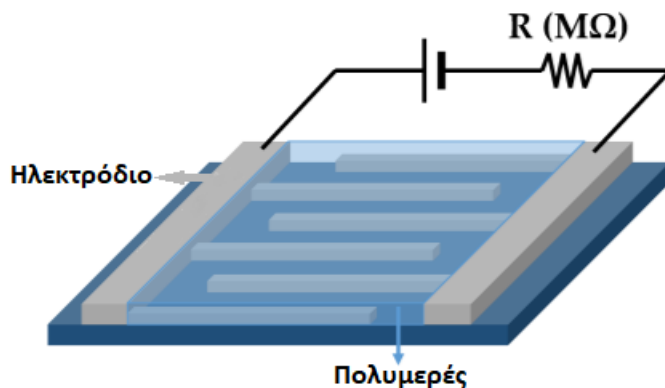
απόστασης μεταξύ των δύο κτενιών, οπότε όσο αυξάνεται η απόσταση τόσο μικραίνει η χωρητικότητα. Την αλλαγή της χωρητικότητας της διάταξης την επιφέρει το δείγμα όταν μέσα από αυτό περνάνε και εν μέρει εμποδίζονται οι ηλεκτρικές γραμμές πεδίου οι οποίες παράγονται από τον αισθητήρα. Η διάταξη με αυτό τον τρόπο συμπεριφέρεται σαν πυκνωτής του οποίου η χωρητική αντίδραση είναι συνάρτηση των μετρούμενων ιδιοτήτων των υπό εξέταση δειγμάτων. Στην περίπτωση του αισθητήρα μας δεν χρησιμοποιήθηκε χωρητικός αισθητήρας αλλά γίνεται αναφορά λόγω στο ό,τι και στην περίπτωση μας μπορεί να χρησιμοποιηθεί παρόμοια διάταξη.

### 3.4 Αισθητήρες αντίστασης ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων

Ο αισθητήρας αντίστασης βασίζει την λειτουργία του στην μέτρηση της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης ενός πολυμερούς ανίχνευσης(που υπάρχει πάνω στον αισθητήρα) σε σχέση με τις μεταβολές στο περιβάλλον. Όταν ο αισθητήρας εκτίθεται σε ορισμένες χημικές ουσίες, εμφανίζεται άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς και των χημικών ουσιών, με αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του πολυμερούς ανίχνευσης, όπως η αύξηση του όγκου του υλικού ή η μείωση της αγωγιμότητάς του. Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ουσίες και στο πολυμερές καθορίζει και την αλλαγή των ιδιοτήτων. Κατά την διάρκεια της έκθεσης του αισθητήρα στα αέρια κυρίως δύο φαινόμενα λαμβάνουν χώρα: το πολυμερές προσροφά τους ατμούς και διογκώνεται, καθώς και η διηλεκτρική σταθερά αλλάζει λόγω της ύπαρξης του αερίου μέσα στην μήτρα του πολυμερούς.

Αυτού του τύπου οι αισθητήρες κατασκευάζονται συνήθως με ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια. Στο σχήμα 9 απεικονίζεται η διαμόρφωση ενός τέτοιου αισθητήρα. Πάνω σε ένα δισκίο(συνήθως πυριτίου) τοποθετείται το ζεύγος ηλεκτροδίων με βάση κάποιο μοτίβο και στη συνέχεια εναποτίθεται το πολυμερές. Η τοποθέτηση του πολυμερούς μπορεί να πραγματοποιηθεί με τεχνική spin coating, ή spray coating, ή dip coating, ή drop casting Η

διαμόρφωση αυτή μεγιστοποιεί την επιφάνεια επαφής μεταξύ των ηλεκτροδίων, των πολυμερών και των χημικών ουσιών. Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται συνήθως με μία εξωτερική μονάδα επεξεργασίας δεδομένων για την ανάλυση των ηλεκτρικών και χημικών μεταβολών του αισθητήρα.



Σχήμα 9. Σχηματική απεικόνιση ενός αισθητήρα αντίστασης[52].

Οι αισθητήρες προσφέρουν αρκετά πλεονεκτήματα, όπως υψηλή ευαισθησία και σύντομο χρόνο απόκρισης. Επιπλέον, μπορούν να κατασκευαστούν συστοιχίες αισθητήρων με τη χρήση διαφορετικών αγώγιμων πολυμερών για τη βελτίωση της επιλεκτικότητας τους. Ένα πολλά υποσχόμενο χαρακτηριστικό τους είναι η ικανότητα τους να λειτουργούν σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου.

Επιπλέον αποτελούν φορητές δομές εύκολα μετακινήσιμες και καταναλώνουν μικρά ποσά ενέργειας. Ωστόσο, θεωρείται ότι έχουν μικρή διάρκεια ζωής. Επιπλέον, ανάλογα με το επιλεγμένο υλικό ανίχνευσης, η ευαισθησία αυτών των αισθητήρων μπορεί να επηρεαστεί από την επίδραση κορεσμού ορισμένων πτητικών οργανικών ενώσεων και της υγρασίας.



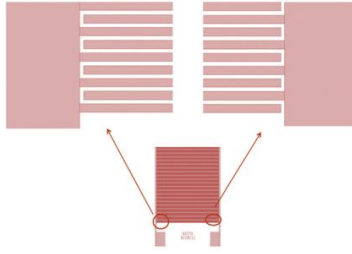
## 4 Αισθητήρες ανίχνευσης φορμαλδεΐδης και πτητικών οργανικών ενώσεων

### 4.1 Χρήση πολυμερών για την ανίχνευση της φορμαλδεΐδης

Οι Antwi-Boamrong et al. ανέπτυξαν έναν αισθητήρα αγωγιμότητας με ενσωματωμένες λεπτές σύνθετες μεμβράνες πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνη(PANi/PEI) με σκοπό την ανίχνευση φορμαλδεΐδης μέσω αλλαγών στην αντίσταση[57]. Αποτελεί έναν αισθητήρα ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων που κατασκευάστηκε σε δισκίο οξειδωμένου πυριτίου με τη σύνθετο μεμβράνη PANi/PEI ως ενεργό στοιχείο πάνω από το ηλεκτρόδιο. Στη συνέχεια αναλύεται η δομή και η αρχή λειτουργίας του αισθητήρα, η μέθοδος του πειράματος, καθώς και τα αποτελέσματα της μελέτης.

#### 4.1.1 Δομή του αισθητήρα

Τα πολυμερή πολυανιλίνη και πολυαιθυλενιμίνη διαλύθηκαν σε μυρμηγκικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα, 5 ml πολυανιλίνης και 5ml πολυαιθυλενιμίνης με τη διαδικασία της χύτευσης με περιστροφή (spin cast) διαλύθηκαν σε 100ml μυρμηγκικού οξέος. Κατά την περιστροφή, το υλικό χύτευσης χύνεται σε ένα καλούπι και η φυγόκεντρος δύναμη τραβάει το υλικό μέσα στις κοιλότητες. Σε υπόστρωμα πυριτίου δημιουργήθηκαν τα ηλεκτρόδια που αποτελούνταν από νικέλιο. Στο σχήμα 10 φαίνεται η διάταξη των ηλεκτροδίων, όπου τα κτενιά(δάκτυλα) ήταν της τάξης των 40μm και η απόσταση μεταξύ τους ήταν 20μm. Στη συνέχεια, το στρώμα πολυμερούς PANi/PEI με τη διαδικασία της επικάλυψης περιστροφής(spin-coating) αφέθηκε πάνω στα ηλεκτρόδια. Ποσότητα 1 mL διαλύματος χύθηκε πάνω στο ηλεκτρόδια, και αφέθηκε να απλωθεί για 20 s. Έπειτα έγινε περιστροφή με ταχύτητα 1800 rpm για 30 s. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας λεπτής στρώσης των πολυμερών πάνω από τα ηλεκτρόδια, με πάχος 300 nm.

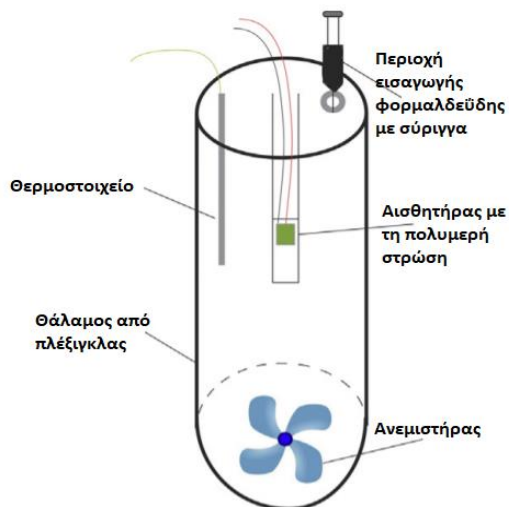


Σχήμα 10. Διάταξη των ηλεκτροδίων[57].

#### 4.1.2 Μέθοδος πειράματος

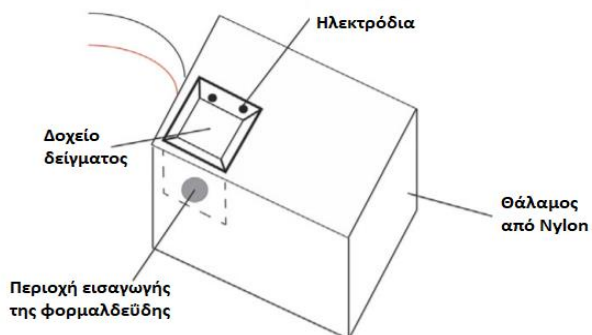
Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί θάλαμοι δοκιμών για την ανίχνευση της φορμαλδεΐδης. Ο πρώτος θάλαμος δοκιμών αποτελεί ένα κυλινδρικό θάλαμο μεγέθους 8L (σχήμα 11), ο οποίος είναι εξοπλισμένος με έναν ανεμιστήρα στο κάτω μέρος του και μία θύρα μέσα στην οποία τοποθετείται ο αισθητήρας και μετά καλύπτεται. Επίσης ο θάλαμος περιέχει μια ακόμα θύρα για την τοποθέτηση ενός θερμοστοιχείου, με σκοπό την καταγραφή των θερμοκρασιών εντός του θαλάμου. Τέλος, υπάρχει και μία οπή μέσα στην οποία τοποθετείται μια σύριγγα με σκοπό τη εναπόθεση της φορμαλδεΐδης που βρίσκεται σε υγρή μορφή. Όταν ενεργοποιείται ο αισθητήρας, εκκινεί ο ανεμιστήρας και μικρή ποσότητα φορμαλδεΐδης εγχέεται εντός του θαλάμου. Η εξάτμιση του δείγματος είναι πολύ γρήγορη και ο αισθητήρας ανιχνεύει τους ατμούς σχεδόν στιγμιαία. Η μεταβολή της αντίστασης του αισθητήρα καταγράφεται από ένα πολύμετρο που είναι συνδεδεμένο με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή.





Σχήμα 11. Διάταξη κυλινδρικού θαλάμου[57].

Ο δεύτερος θάλαμος είναι από νάιλον (σχήμα 12) και περιέχει εντός του ένα δοχείο από νάιλον μεγέθους 3cm<sup>2</sup>. Πάνω από το δοχείο τοποθετείται ο αισθητήρας ο οποίος είναι συνδεδεμένος με δύο ηλεκτρόδια, με τέτοιο τρόπο ώστε ο αισθητήρας να μένει σταθερός. Με τη χρήση μίας σύριγγας 1ml εγχέεται εντός του δοχείου, διαμέσου μιας σχισμής. Η μεταβολή της αντίστασης του αισθητήρα καταγράφεται από ένα πολύμετρο που είναι συνδεδεμένο με τα ηλεκτρόδια και με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Σχήμα 12. Διάταξη θαλάμου από Nylon[57].

### 4.1.3 Αρχή λειτουργίας

Η λειτουργικότητα του αισθητήρα εξαρτάται από την ανίχνευση των διαφορών της αντίστασης ως συνάρτηση της προσρόφησης του μορίου φορμαλδεΐδης-στόχου στη συσκευή. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, εφαρμόζεται σταθερό ρεύμα 1 mA και η τάση μέσω του πολύμετρου καταγράφεται, παρέχοντας μια τιμή αντίστασης μέσω του νόμου του Ohm. Η συνολική ισχύς που διαχέεται εντός του αισθητήρα είναι μικρότερη από 500 mW. Τα δεδομένα λαμβάνονται με ρυθμό 1 Hz για περίοδο αρκετών λεπτών. Τα δεδομένα καταγράφονται ως μεταβολή της αντίστασης, σε σχέση με την αρχική τιμή του περιβάλλοντος. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η μεταβολή της τιμής της αντίστασης και ο ρυθμός μεταβολής της αντίστασης είναι ανάλογες με την ποσότητα και την ταυτότητα της ουσίας που έχει απορροφηθεί.

### 4.1.4 Διαδικασία πειράματος

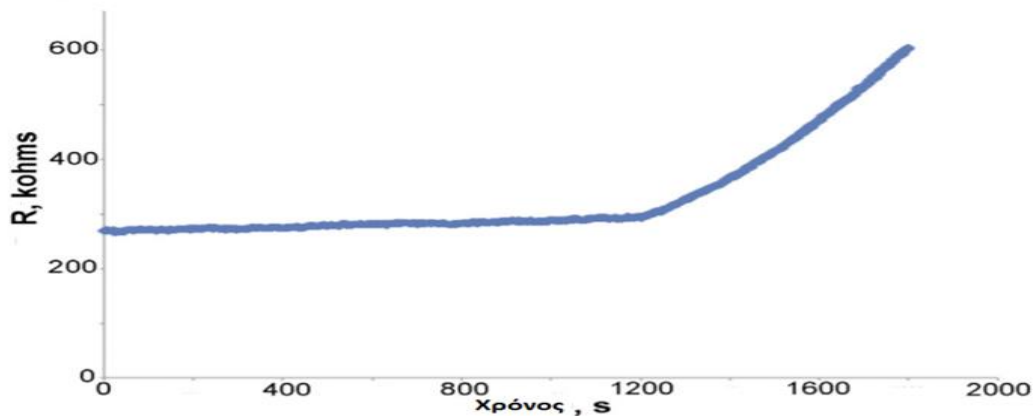
Η βαθμονόμηση του αισθητήρα σε σχέση με τη συγκέντρωση φορμαλδεΐδης που υπάρχει στον αέρα έγινε με τη χρήση του κυλινδρικού θαλάμου. Η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης σε αέρια φάση υπολογίστηκε με τον παρακάτω τύπο, θεωρώντας την ιδανική συμπεριφορά του αερίου σε γνωστή θερμοκρασία:

$$C_{HCHO} = \frac{p_{HCHO} V_{HCHO} RT}{m_{HCHO} V} \quad (4.1.4.1)$$

- $C_{HCHO}$ : Η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης(ppm).
- $p_{HCHO}$ : Η πυκνότητα της φορμαλδεΐδης (1.09 g/mL).
- $V_{HCHO}$ : Ο όγκος του δείγματος της φορμαλδεΐδης(mL).

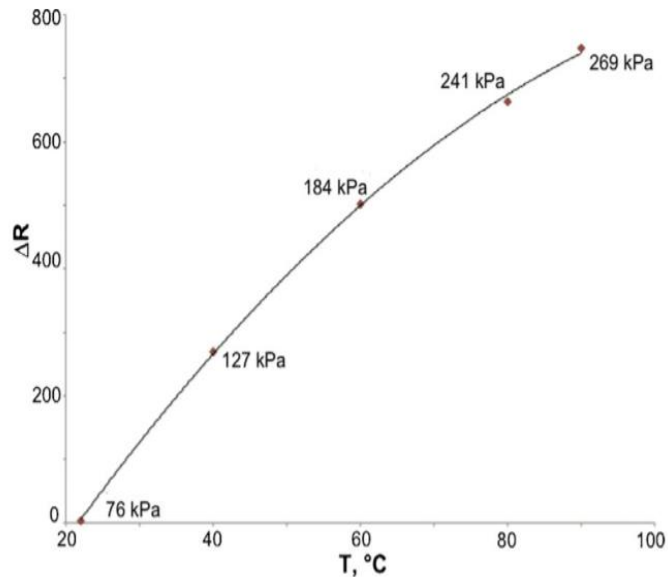
- R: η σταθερά του ιδανικού αερίου ( $0,082 \text{ L}\cdot\text{atm} / \text{mol}\cdot\text{K}$ ).
- T: η θερμοκρασία ( $^{\circ}\text{K}$ ).
- $m_{\text{HCHO}}$ : το μοριακό βάρος της φορμαλδεΐδης ( $30,031 \text{ g/mol}$ ).
- V: ο όγκος του θαλάμου (L).

Δείγματα μεγέθους 0,1mL εγχύθηκαν, παρέχοντας μια ελάχιστη συγκέντρωση φορμαλδεΐδης της τάξης των 4 ppm. Αυτό το ελάχιστο μέγεθος δείγματος δεν περιορίστηκε από την απόκριση του αισθητήρα, αλλά από την αδυναμία παροχής μεγαλύτερων ποσοτήτων με στο θάλαμο. Οι φυσικές και χημικές διεργασίες που λειτουργούν στην επιφάνεια του αισθητήρα είναι πολύπλοκες και αυτός ο πρακτικός τρόπος βαθμονόμησης καταγράφει την αντίσταση μετά από μια σταθερή, επιλεγμένη καθυστέρηση μετά την έγχυση. Στο σχήμα 13 παρουσιάζονται δεδομένα πραγματικού χρόνου για έγχυση 5mL φορμαλδεΐδης στους 22 °C. Η αντίσταση συνεχίζει να αυξάνεται και 10 λεπτά μετά την έγχυση. Ο αισθητήρας θα συνεχίσει να προσροφά το μόριο-στόχο όσο το δείγμα παραμένει στην ατμόσφαιρα. Παρατηρήθηκε ότι το σήμα αυξάνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια τουλάχιστον μίας ώρας στο εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης παρατηρήθηκαν μεγαλύτερα σφάλματα για μεγαλύτερους όγκους που αντικατοπτρίζουν την ανάγκη για μεγαλύτερες περιόδους εξατμίσεως του δείγματος μετά την έγχυση.



Σχήμα 13. Διάγραμμα μεταβολής της αντίστασης σε σχέση με το χρόνο[57].

Στο θάλαμο από νάιλον έγιναν διάφορα πειράματα σε διαφορετικές αρχικές θερμοκρασίες παρέχοντας διαφορετικές συγκεντρώσεις της φορμαλδεΐδης. Η δοκιμές αυτές κατέδειξαν την απόκριση του αισθητήρα ανάλογα με την ποσότητα της φορμαλδεΐδης εντός του δοχείου. Στο σχήμα 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αντιστοιχούν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες με εύρος 22 °C έως 90 °C μετά από έκθεση του αισθητήρα της τάξης των 5 δευτερολέπτων. Η τάση αύξησης της αντίστασης με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι σαφής και καταδεικνύει την ανταπόκριση του αισθητήρα στη φορμαλδεΐδη. Επίσης μετά από ένα σύντομο χρονικό διάστημα, η αντίσταση αρχίζει να μειώνεται προς την αρχική τιμή, υποδεικνύοντας ότι η προσροφημένη φορμαλδεΐδη απορροφάτε από τον αισθητήρα και εξατμίζεται.



Σχήμα 14. Διάγραμμα μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

## 4.2 Χωρητικός αισθητήρας ανίχνευσης πτητικών οργανικών ενώσεων με τη χρήση MOF

Οι Sarsanis et al. Ανέπτυξαν έναν αισθητήρα ανίχνευσης πτητικών οργανικών ενώσεων, ο οποίος αποτελούνταν από έναν πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων πάνω στον οποίο αναπτύχθηκε με τη μορφή φιλμ ένα Metal Organic Framework[58]. Τα Metal Organic Frameworks είναι μια κατηγορία ενώσεων που αποτελούνται από μεταλλικά ιόντα που είναι συνδεδεμένα με οργανικά προσδέματα(ligands) και σχηματίζουν μονοδιάστατες, δισδιάστατες ή τρισδιάστατες δομές. Το υπό κατασκευή MOF αποτελεί μία περιοδικά πορώδες δισδιάστατη δομή βασισμένη στη συναρμογή ιόντων χαλκού και προσδέματα δικαρβοξυλικών βενζολίου (bdc)(Cu(bdc)-xH<sub>2</sub>O). Στη συνέχεια αναλύεται η δομή του αισθητήρα, η μέθοδος του πειράματος, καθώς και τα αποτελέσματα της μελέτης.

## Κατασκευή ηλεκτροδίων και επίστρωσης MOF

Για την κατασκευή των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων ακολουθήθηκαν 6 βήματα:

- Επιλέχθηκε ένα δισκίο πυριτίου, p-type, μεγέθους 100mm ως υπόστρωμα.
- Ένα στρώμα οξειδίου 2  $\mu\text{m}$  διαχύθηκε στο δισκίο σε υψηλή θερμοκρασία. Το στρώμα λειτουργεί ως μονωτής για το δισκίο πυριτίου.
- Μέσω της τεχνικής επικάλυψης λεπτών υμενίων με φυσική εναπόθεση ατμών (sputtering-PVD) έγινε εναπόθεση λεπτών υμενίων τιτανίου(Ti) μεγέθους 10 nm και χρυσού(Au) μεγέθους 300 nm.
- Χρησιμοποιήθηκε οπτική λιθογραφία για την ανάπλαση των ηλεκτροδίων. Μία αντανakλαστική επίστρωση (AZ5124E) στροβιλίστηκε στα 3000rpm για 30 δευτερόλεπτα, και έτσι δημιουργήθηκε ένα φωτοανθεκτικό στρώμα 1,6  $\mu\text{m}$ .
- Το μεταλλικό στρώμα σχεδιάστηκε με dry etching.
- Τελικός καθαρισμός των ηλεκτροδίων με πλάσμα οξυγόνου

Τα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια σχεδιάστηκαν με 4 $\mu\text{m}$  δάκτυλα και 5 $\mu\text{m}$  κενό μεταξύ τους. Στο σχήμα 15 απεικονίζεται αυτή η κατασκευή.



Σχήμα 15. Απεικόνιση των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων[58].

Για την κατασκευή του φίλμ αρχικά έπρεπε να τροποποιηθεί το υπόστρωμα του αισθητήρα. Το υπόστρωμα βυθίστηκε για 24 ώρες σε διάλυμα 16-mercaptopentadecanoic οξέος. Στη συνέχεια, το λεπτό υμένιο Cu(bdc)-xH<sub>2</sub>O παρασκευάστηκε με βύθιση του τροποποιημένου υποστρώματος του αισθητήρα σε διαλύματα των δομικών συστατικών: χαλκού και H<sub>2</sub>bdc (bdc-βενζόλιο-1,4-δικαρβοξυλικό οξύ), και ενδιάμεσο ξέπλυμα με καθαρή αιθανόλη.

#### 4.2.1 Διάταξη πειράματος

Μετρήθηκαν τέσσερις πτητικές οργανικές ενώσεις η ασετόνη, η εθανόλη, η μεθανόλη και η τουλεήνη. Αρχικά η πτυκτική οργανική ένωση σε υγρή μορφή τοποθετήθηκε σε ένα δοχείο δημιουργίας ατμών (gas bubbler) το οποίο μετατρέπει την ένωση από υγρή μορφή σε ατμούς. Ξηρό άζωτο χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο για την μεταφορά των παραγόμενων ατμών της πτητικής οργανικής ένωσης προς τον αισθητήρα. Με τη χρήση MFC υπήρξε μια σταθερή και διαρκής ροής των ατμών της ένωσης προς τον αισθητήρα. Ο αισθητήρας βρισκόταν εντός ενός θαλάμου δοκιμών και ήταν συνδεδεμένος με ένα πολύμετρο και ένα μετρητή LCR τα οποία ήταν συνδεδεμένα με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή.

#### 4.2.2 Αποτελέσματα

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των αερίων αρχικά υπολογίστηκε το μέγεθος της ροής του αερίου που φτάνει στη δεξαμενή. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του παρακάτω τύπου:

$$F_{out} = (a + 1)F_c \tag{4.2.2.1}$$

- $F_{out}$ : η ροή στην έξοδο.
- $F_c$ : η ροή του φορέα.

- α: είναι ο λόγος της πίεσης των κορεσμένων ατμών προς την πίεση εισόδου, η οποία μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης του Antoine τόσο για τη θερμοκρασία του λουτρού όσο και για τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η εξίσωση Antoine, η οποία χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των πιέσεων είναι η εξής:

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + T} \quad (4.2.2.2)$$

- P: η πίεση.
- T: η θερμοκρασία.
- A,B,C: οι παράμετροι που είναι συγκεκριμένες ανά υλικό σε ένα περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών.

Με βάση τους παραπάνω τύπους επιλύεται και ο τελικός τύπος της συγκέντρωσης των αερίων ως εξής:

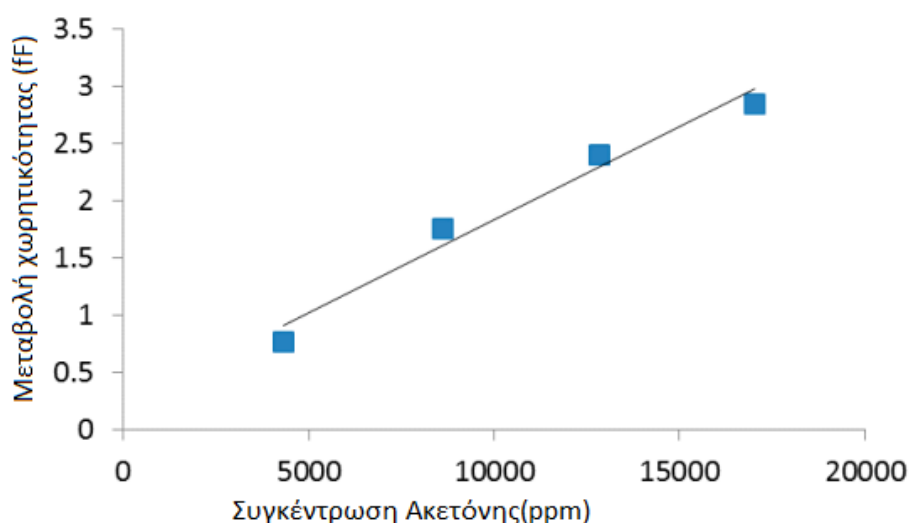
$$C_{ppm} = \frac{aF_c}{F_d + (a + 1)F_c} \times 10^6 \quad (4.2.2.3)$$

- Cppm: η συγκέντρωση του αερίου.
- Fd: η αραίωση .

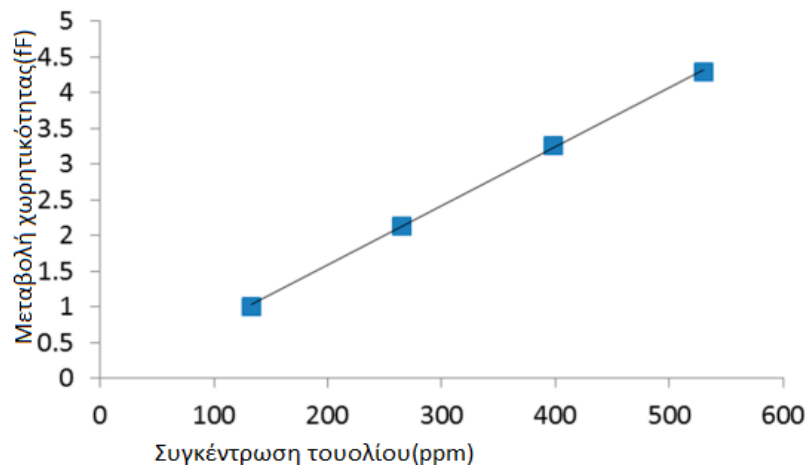
Μεγάλες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις επιτεύχθηκαν μεταβάλλοντας είτε τη θερμοκρασία του λουτρού είτε/και τον ρυθμό ροής στο δοχείο δημιουργίας ατμών. Στο πείραμα για την ακετόνη, την



αιθανόλη και τη μεθανόλη, ο ρυθμός ροής μεταβλήθηκε για τον φορέα από 0 έως 10 mL/min και η αραίωση (Fd) από 200 έως 190 mL/min με βήμα 2,5 mL/min. Η αραίωση ενεργούσε συμπληρωματικά προς τον φορέα με το άθροισμά τους να φτάνει τα 200 mL/min προκειμένου να επιτευχθεί σταθερός ρυθμός ροής 200 mL/min στο θάλαμο. Η θερμοκρασία λουτρού για όλα αυτά τα πειράματα ρυθμίστηκε στους 0 °C, ενώ η θερμοκρασία περιβάλλοντος μετρήθηκε στους 22 °C. Ο χρόνος ανά βήμα ήταν 7 λεπτά. Για το πείραμα για τουόλιο, χρησιμοποιήθηκε μία φιάλη αερίου με αραιωμένο τολουόλιο σε άζωτο σε συγκέντρωση 500 ppm. Το πείραμα βασίστηκε στη μεταβολή της ροής αερίου και αραίωσης από 0 έως 200 ml/min και από 200 έως 0 mL/min αντίστοιχα με βήματα των 50 mL/min. Ο χρόνος του πειράματος ήταν 7 λεπτά ανά βήμα. Όπως παρατηρείται στα παρακάτω ενδεικτικά διαγράμματα στα σχήματα 16 και 17 υπάρχει μεταβολή της χωρητικότητας του αισθητήρα.



Σχήμα 16. Μεταβολή χωρητικότητας αισθητήρα συναρτήσει της συγκέντρωσής ακετόνης[58].



Σχήμα 17. Μεταβολή της χωρητικότητας του αισθητήρα συναρτήσει της συγκέντρωσης τουολίου [58].

## 5 Ανάπτυξη αισθητήρα πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης

Όπως αναλύθηκε παραπάνω ορισμένες από τις πιο πρόσφατες προσπάθειες για τη δημιουργία αισθητήρα φορμαλδεΐδης παρήγαγαν συστήματα ικανά να παρακολουθούν σε πραγματικό χρόνο τη φορμαλδεΐδη-στόχο. Η τρέχουσα εργασία κατευθύνεται προς την ανάπτυξη μιας συσκευής που χρησιμοποιεί έναν αισθητήρα αντίστασης με βάση ένα αγώγιμο πολυμερές (πολυανιλίνη) και ένα πολυμερές πρόσθετο (πολυαιθυλενιμίνη) που στοχεύει τη φορμαλδεΐδη. Η λογική πάνω σε αυτό βασίζεται στο ότι τα μόρια της φορμαλδεΐδης δεσμεύονται από τους πόρους της στρώσης πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης κάτι που θα επιφέρει μεταβολή στην αντίσταση του αισθητήρα.

### 5.1 Προετοιμασία διαλύματος πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης

#### 5.1.1 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία της στρώσης πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης είναι τα εξής:

- Πολυανιλίνη(Polyaniline-emeraldine salt) με μοριακό βάρος  $M_w > 15,000$ , σε μορφή σκόνης και μέγεθος σωματιδίων 3-100  $\mu\text{m}$ . Αποτελεί προϊόν της Sigma Aldrich.
- Πολυαιθυλενιμίνη (Polyethyleneimine) διαλυμένη σε νερό κατά 50 % (w/v) με μοριακό βάρος  $M_w 750,000$ . Αποτελεί προϊόν της Sigma Aldrich.
- Μυρμηγκικό Οξύ (Formic Acid) σε μορφή υγρού. Χρησιμοποιείται για τη διάλυση των πολυμερών Αποτελεί προϊόν της Sigma Aldrich.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών η πολυανιλίνη(PANI) είναι ένα από τα πολυμερή που έχουν μελετηθεί εκτενώς λόγω της απλής σύνθεσης, του χαμηλού κόστους, της υψηλής

αγωγιμότητας και της σταθερότητας που εμφανίζει[57]. Η πολυανιλίνη έχει ευρεία εφαρμογή σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, στη θωράκιση από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές και σε αισθητήρες. Η πολυανιλίνη και η πολυαιθυλενιμίνη μπορούν να διαλυθούν σε μυρμηκικό οξύ. Η πολυανιλίνη αποτελεί το ευαίσθητο υλικό για την ανίχνευση φορμαλδεΐδης, ο διαλύτης μυρμηκικού οξέος δρα επίσης ως πρωτεύων νοθευτής της πολυανιλίνης, ενώ η πολυαιθυλενιμίνη χρησιμοποιείται με σκοπό τη δημιουργία περισσότερων πόρων πάνω στους οποίους θα προσκολληθούν τα μόρια της φορμαλδεΐδης. Το διάλυμα πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης, σύμφωνα με προηγούμενη μελέτη[57], παρήχθη ως διάλυμα 5% κατά βάρος των δύο πολυμερών στο μυρμηκικό οξύ. Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκε από 1ml αυτού του διαλύματος. Η διαδικασία παρασκευής του διαλύματος πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο ,αφού είχαν παρθεί όλα τα κατάλληλα μέτρα προστασίας (γάντια, μάσκα προσώπου ,προστατευτικά γυαλιά). Παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής του διαλύματος.

### 5.1.2 Διαδικασία παρασκευής διαλύματος

Αρχικά έγινε χρήση της ζυγαριάς ακριβείας του εργαστηρίου και μετρήθηκε 1,36 ml πολυαιθυλενιμίνης, όπου σύμφωνα με τον πίνακα χαρακτηριστικών του υλικού η πυκνότητά της είναι 1.030 g/mL. Στη συνέχεια δημιουργήθηκε διάλυμα 10% κατά βάρος πολυαιθυλενιμίνης σε μυρμηκικό Οξύ. Πάρθηκαν 13,6ml-1,36ml=12,24ml μυρμηκικού οξέος και ανακατεύθηκαν με τα 1,36ml πολυαιθυλενιμίνης. Το διάλυμα απεικονίζεται στην εικόνα 3.



Εικόνα 3. Διάλυμα μυρμηγκικού οξέος και πολυαιθυλενιμίνης.

Επειδή ο στόχος αποτελεί τα 5% κατά βάρος χρησιμοποιήθηκε η φόρμουλα της αραίωσης ως εξής:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

(5.1.2.1)

- C1: η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος.
- C2: η τελική συγκέντρωση του διαλύματος
- V1: ο αρχικός όγκος του διαλύματος
- V2: ο τελικός όγκος του διαλύματος

Όπως αναφέρθηκε, στο εκάστοτε πείραμα γινόταν χρήση 1ml συνολικού διαλύματος. Οπότε η αρχική και τελική συγκέντρωση, καθώς και ο τελικός όγκος είναι γνωστά. Επομένως η εξίσωση λύνεται ως προς τον αρχικό όγκο που θα πρέπει να παρθεί από το διάλυμα πολυαιθυλενιμίνης σε μυρμηκικό Οξύ ως εξής:

$$V_1 = \frac{5\% \times 1ml}{10\%} = 0,5ml.$$

(5.1.2.2)

Άρα, για τη δημιουργία 1ml διαλύματος προστέθηκαν άλλα 0,5ml μυρμηκικού οξέος. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στο διάλυμα του 1ml, 0,005g πολυανιλίνης τα οποία είχαν μετρηθεί στην ζυγαριά ακριβείας του εργαστηρίου. Όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν, τοποθετήθηκαν με ειδικό σταγονόμετρο της εταιρείας Eppendorf Research plus, με την χρήση ειδικών πιπέτων, τα οποία φαίνονται στην εικόνα 4. Όλα μαζί ανακατεύθηκαν με τη χρήση Vortex για 5s. Το αποτέλεσμα αποτελεί ένα πράσινο διάλυμα όπως απεικονίζεται και στην εικόνα 5.



Εικόνα 4. Σταγονόμετρο και δοχείο πιπέτων.



Εικόνα 5. Τελικό διάλυμα.

## 5.2 Τοποθέτηση διαλύματος στα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια

### 5.2.1 Χαρακτηριστικά ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων

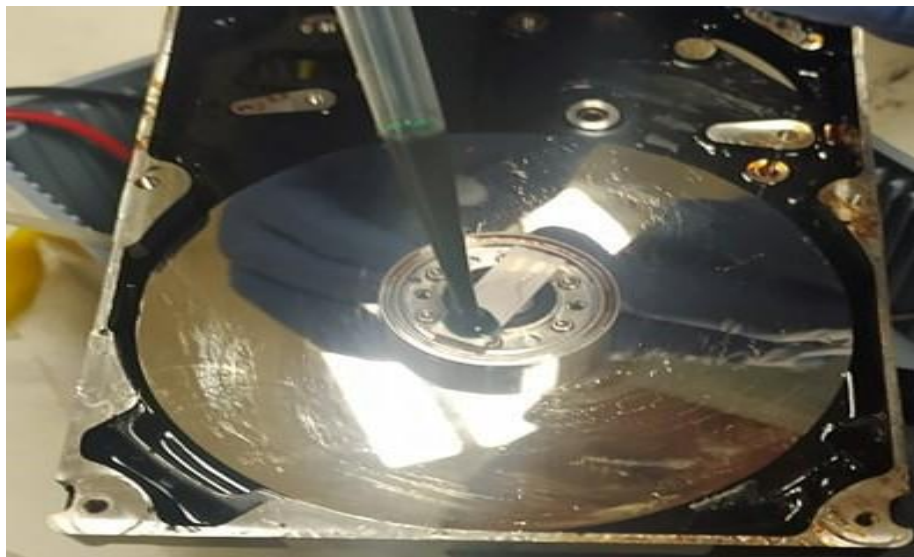
Στην παρούσα εργασία για τη δημιουργία του αισθητήρα χρησιμοποιήθηκαν χρυσά ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια κατασκευασμένα πάνω σε πλαστικό υπόστρωμα. Αγοράστηκαν από την DropSens (Asturias, Ισπανία), cat. N.: PW-IDEAU50. Το πλάτος των ηλεκτροδίων είχε μέγεθος 50μm, καθώς και το διάκενο μεταξύ των ηλεκτροδίων είχε μέγεθος 50μm, με συνολικό αριθμό 70 δακτύλων. Το συνολικό μήκος των ηλεκτροδίων ήταν 7 mm και η συνολική τους επιφάνεια 8,45 mm<sup>2</sup>.

### 5.2.2 Επίστρωση πολυμερικού στρώματος πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης

Για τη δημιουργία της στρώσης ακολουθήθηκε η τεχνική επίστρωσης δια περιστροφής. Η επίστρωση δια περιστροφής (spin coating) αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική. Το επιθυμητό υλικό επίστρωσης διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη και στη συνέχεια το διάλυμα

περιστρέφεται σε ταχύτητες που κυμαίνονται από 500 – 10.000 rpm (κύκλους ανά λεπτό) για την διάχυση του πολυμερούς στην επιφάνεια της συσκευής. Η επιτυχία της τεχνικής εξαρτάται από το ιξώδες του διαλύματος επιστρώσης και την πτητικότητα του διαλύτη. Το τελικό πάχος της στρώσης εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής του δίσκου και την αρχική συγκέντρωση των στερεών.

Αρχικά, εντός απαγωγού στο περιβάλλον του εργαστηρίου και με όλα τα μέτρα προστασίας τοποθετήθηκαν τα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια σε ένα spin coater που έχει κατασκευαστεί στο εργαστήριο ηλεκτρονικών αισθητηρίων. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε 1ml διαλύματος πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης πάνω στα ηλεκτρόδια με τη χρήση του σταγονόμετρου, όπως απεικονίζεται στην εικόνα. Το υλικό αφέθηκε για 20s να απλωθεί σε όλη την επιφάνεια των ηλεκτροδίων, όπως μπορεί να παρατηρηθεί και στην εικόνα 6. Στη συνέχεια αναπτύσσεται ταχύτητα 1800rpm στο spin coater για 30s και έτσι το υλικό απλώνεται σε όλη την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η επιλογή της ταχύτητας καθώς και του χρόνου λειτουργίας βασίστηκε σε παρόμοια μέθοδο στη βιβλιογραφία[57].



Εικόνα 6. Εμποτισμός ηλεκτροδίων με το διάλυμα πάνω στο spin coater.



Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας στρώσης πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης στο ηλεκτρόδιο, η οποία είναι ορατή και με γυμνό μάτι λόγω του πρασινωπού χρώματός της. Στην εικόνα 7 απεικονίζεται το αποτέλεσμα.



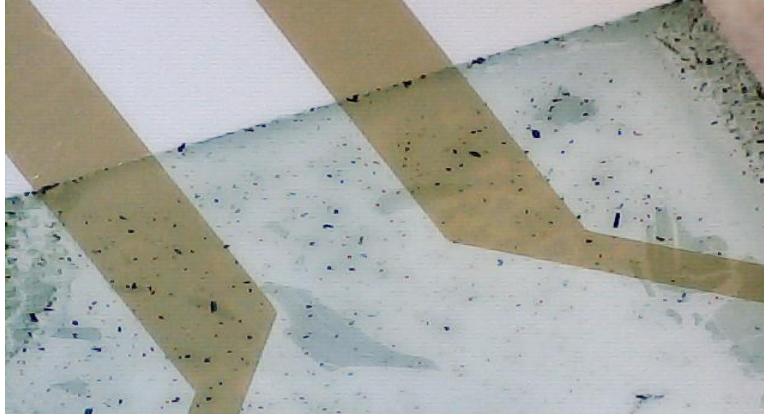
Εικόνα 7. Εμποτισμένα ηλεκτρόδια.

Τέλος τοποθετούνται τα εμποτισμένα ηλεκτρόδια σε μία θερμή πλάκα στους 60°C για 30 λεπτά έτσι ώστε να στεγνώσει η στρώση πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης, όπως φαίνεται στην εικόνα 8.

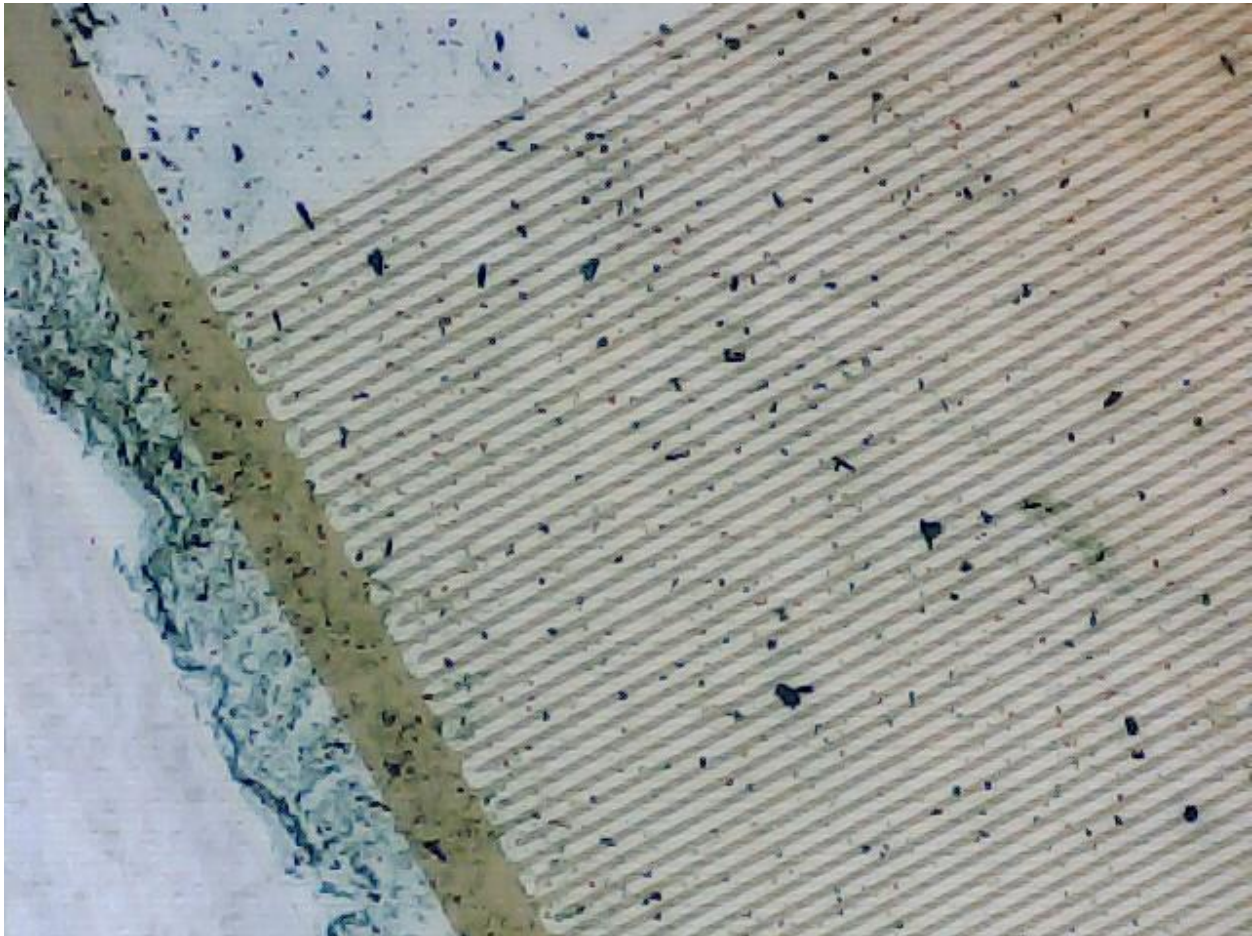


Εικόνα 8. Θερμή πλάκα όπου στεγνώνει η στρώση πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης.

Στην εικόνα 9 απεικονίζεται η διαφορά μεταξύ στην ύπαρξη και μη στρώσης πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης, ενώ μια δεύτερη απεικόνιση φαίνεται στην εικόνα 10. Η απεικόνιση πάρθηκε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου του εργαστηρίου σε εστίαση 80x. Όπως παρατηρείται το υλικό δημιουργεί μια έντονη πράσινη στρώση πάνω στα ηλεκτρόδια, η οποία δεν είναι πλήρως ενοποιημένη.



Εικόνα 9. Πολυμερική στρώση από το μικροσκόπιο.



Εικόνα 10. Στρώση πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης όπως φαίνεται από το μικροσκόπιο.

## 5.3 Εκτέλεση πειράματος

### 5.3.1 Διάταξη πειράματος

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε εντός του απαγωγού στο εργαστήριο με όλα τα μέτρα προστασίας. Η διάταξη του πειράματος απεικονίζεται στην εικόνα 11, και περιλάμβανε τα εξής στοιχεία:

- Πολύμετρο LCR Meter 380193 EXTECH INSTRUMENTS
- Τα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια με τη στρώση πολυανιλίνης/ πολυαιθυλενιμίνης.
- Θερμή πλάκα-hotplate stirrer sb 162-3.
- Εργαστηριακός σωλήνας.
- Σταγονόμετρο της εταιρείας Eppendorf Research plus, με την χρήση ειδικών πιπέτων.
- Μπουκάλι φορμαλδεΐδης 1L (Formaldehyde solution ACS reagent) διαλυμένο κατά 37 % σε νερό, που περιείχε 10-15% Μεθανόλη για την αποφυγή πολυμερισμού. Αποτελεί προϊόν της Sigma Aldrich.

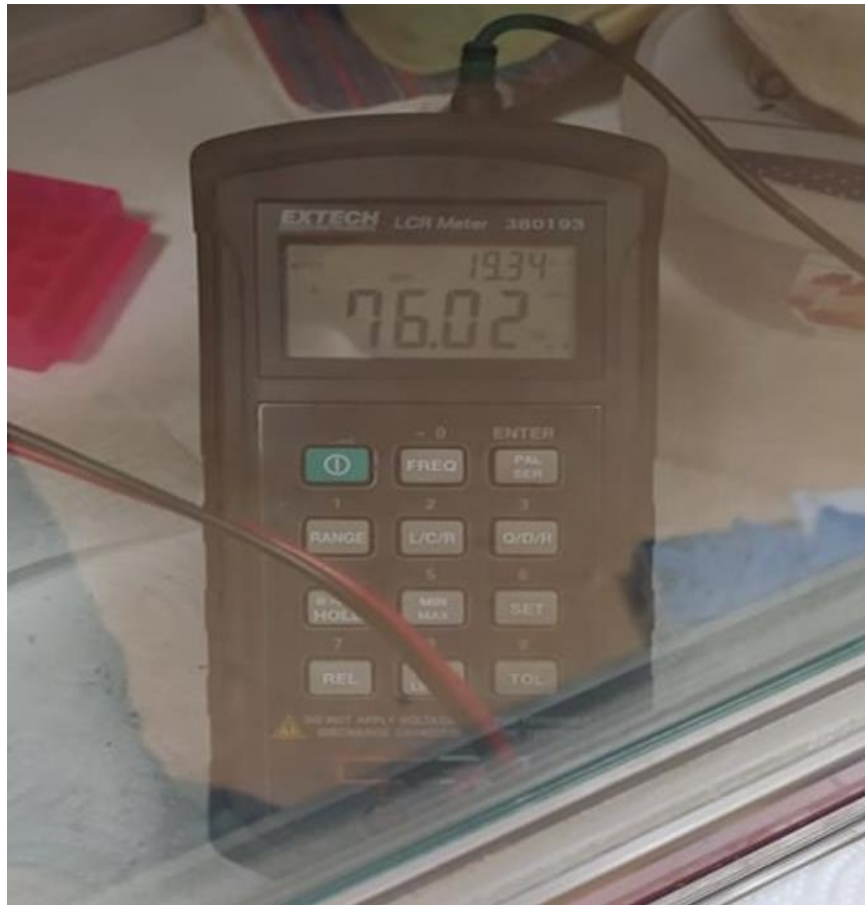


Εικόνα 11. Διάταξη του πειράματος.

Πιο συγκεκριμένα, για τη μέτρηση της αντίστασης τα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια με τη στρώση πολυανιλίνης/ πολυαιθυλενιμίνης συνδέθηκαν με το LCR. Η μέτρηση της αντίστασης έγινε σε συχνότητα 1 kHz. Ο εργαστηριακός σωλήνας τοποθετήθηκε πάνω στη θερμή πλάκα. Αυξήθηκε η θερμοκρασία της θερμής πλάκας στους 100°C. Ο αισθητήρας των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων τοποθετήθηκε εντός του εργαστηριακού σωλήνα. Αλουμινόχαρτο τοποθετήθηκε στο πάνω άκρο του σωλήνα, στο οποίο δημιουργήθηκε μία οπή με σκοπό την διέλευση της φορμαλδεΐδης. Με τη χρήση του σταγονόμετρου 3ml φορμαλδεΐδης τοποθετήθηκαν εντός του σωλήνα. Σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά της φορμαλδεΐδης, το σημείο βρασμού της είναι 96°C, για αυτό το λόγο επιλέχθηκε η θερμοκρασία της θερμής πλάκας στους 100 °C ώστε να δημιουργηθούν αέρια μόρια φορμαλδεΐδης.

Η μέτρηση της αντίστασης του αισθητήρα πραγματοποιήθηκε για διάρκεια μίας ώρας. Κάθε φορά που πραγματοποιούνταν το πείραμα πάρθηκαν 21 μετρήσεις της αντίστασης. Η πρώτη μέτρηση γινόταν στα 0s, τη στιγμή που τοποθετούταν η φορμαλδεΐδη εντός του σωλήνα. Οι επόμενες τρεις μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν ανά 180s. Οι επόμενες 11 μετρήσεις έγιναν ανά 120s, ενώ οι τελευταίες 6 ανά 300s. Ο λόγος που επιλέχθηκαν αυτά τα βήματα του χρόνου αποτελεί το ότι απαιτείται κάποια χρονικό διάστημα ώστε να θερμανθεί η φορμαλδεΐδη εντός του εργαστηριακού σωλήνα. Στην εικόνα 12 παρουσιάζεται μία στιγμή από τη μέτρηση της αντίστασης.





Εικόνα 12. Στιγμή μέτρησης της αντίστασης.

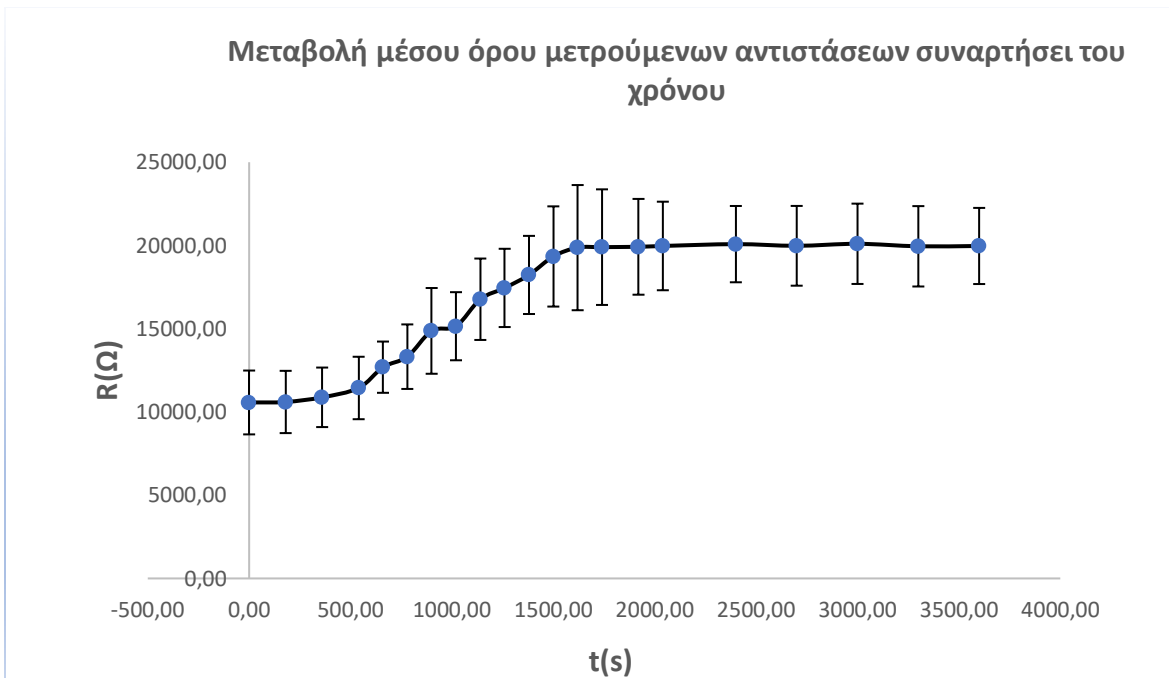
## 5.4 Αποτελέσματα

Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο αριθμητικός μέσος όρος των αντιστάσεων της κάθε μέτρησης συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 5. Μέσος όρος αντιστάσεων συναρτήσει του χρόνου.

Χρόνος t(s)	Μέση Αντίσταση R( $\Omega$ )
0,00	10570,00
180,00	10600,00
360,00	10880,00
540,00	11440,00
660,00	12690,00
780,00	13320,00
900,00	14870,00
1020,00	15150,00
1140,00	16770,00
1260,00	17450,00
1380,00	18230,00
1500,00	19340,00
1620,00	19870,00
1740,00	19900,00
1920,00	19920,00
2040,00	19970,00
2400,00	20080,00
2700,00	19980,00
3000,00	20100,00
3300,00	19950,00
3600,00	19970,00

Στο σχήμα 18 παρουσιάζεται η μεταβολή του μέσου όρου των μετρούμενων αντιστάσεων συναρτήσει του χρόνου καθώς και η τυπική απόκλιση των τιμών από τη μέση τιμή.



Σχήμα 18. Διάγραμμα μεταβολής μέσου όρου αντιστάσεων συναρτήσει του χρόνου.

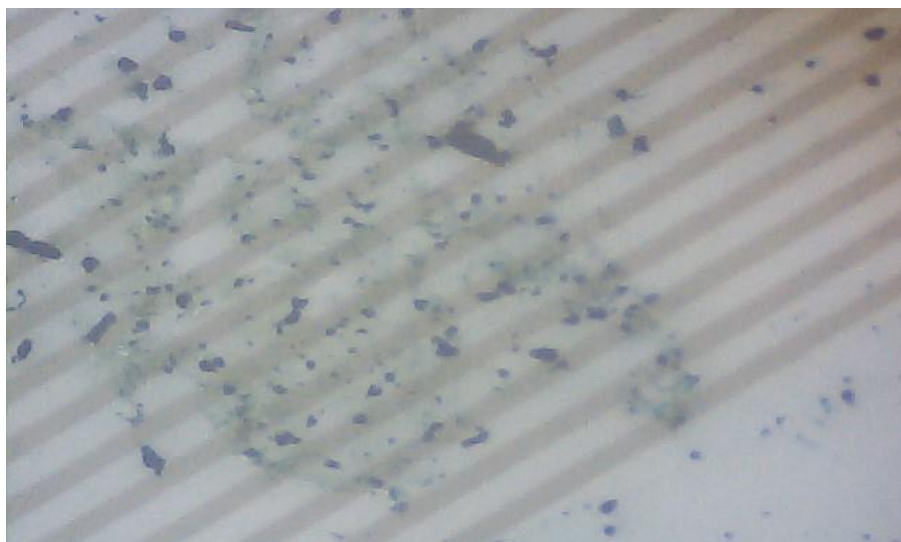
## 5.5 Σχόλια-Παρατηρήσεις

Αρχικά, αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές της αρχικής αντίστασης σε κάθε πείραμα είχαν μια απόκλιση της τάξης του 1-2KΩ. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες ο κυρίαρχος από τους οποίους αποτελεί το πάχος της στρώσης της πολυανιλίνης/πολυαιθιλενιμίνης. Μικρή διαφορά του πάχους οδηγεί σε αλλαγές της αρχικής αντίστασης του αισθητήρα. Ένας άλλος παράγοντας αποτελεί το περιβάλλον του πειράματος, κάτι που σχετίζεται και με τη θερμοκρασία του εργαστηριακού σωλήνα. Όπως παρατηρείται υπάρχει μία καθυστέρηση στην αύξηση της τιμής της αντίστασης. Ο πιθανότερος λόγος για αυτό το φαινόμενο αποτελεί το ότι η φορμαλδεΰδη αργεί να αυξήσει θερμοκρασία και να φτάσει στο σημείου βρασμού. Σε κάθε περίπτωση μετά το πέρας περίπου 500s η αντίσταση του αισθητήρα αρχίζει να αυξάνεται, μια διαδικασία που αρκεί περίπου 1000s μέχρι να φτάσουμε σε σταθερά επίπεδα αντίστασης τα οποία σχεδόν παραμένουν ίδια μέχρι το τέλος του πειράματος. Η αύξηση της αντίστασης



σημάνει και την αρχή εξάτμισης της φορμαλδεΐδης. Η αλλαγή της αντίστασης είναι της τάξης των 10 KΩ κάτι που αποδεικνύει την ευαισθησία του αισθητήρα στη φορμαλδεΐδη.

Όπως παρουσιάζεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα, ο αισθητήρας απορρόφησε τα μόρια της φορμαλδεΐδης κάτι που επηρέασε την αγωγιμότητα του και έτσι υπήρξε αλλαγή στην αντίσταση. Συγκεκριμένα τα μόρια της φορμαλδεΐδης δεσμευτήκαν από τη στρώση πολυανιλίνης/πολυαιθιλενιμίνης. Στην εικόνα 13 μπορούμε να παρατηρήσουμε τον αισθητήρα κατόπιν της εκτέλεσης του πειράματος σε μία απεικόνιση από το μικροσκόπιο.



Εικόνα 13. Απεικόνιση ηλεκτροδίων από μικροσκόπιο μετά το πέρας του πειράματος.

Παρ' όλα αυτά, η χρήση των πολυμερών ενέχει μερικούς περιορισμούς. Αρχικά, η ικανότητα δέσμευσης της φορμαλδεΐδης εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες στην επιφάνεια του αισθητήρα, όπως η θερμοκρασία. Διακύμανση στις συνθήκες του περιβάλλοντος μπορεί επομένως να επηρεάσει την ευαισθησία μιας τέτοιας διάταξης. Επιπλέον, είναι δύσκολο να επιμηκυνθεί η διάρκεια ζωής τους, γεγονός που δεν επιτρέπει την μαζική παραγωγή, εμπορευματοποίηση και αποθήκευση τέτοιων αισθητήρων.

Επειδή κατά τη διάρκεια του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν μόνο 3ml φορμαλδεΐδης, δεν υπάρχει δυνατότητα για επιβεβαίωση του ότι ο αισθητήρας επηρεάζεται μόνο από τη συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης και όχι και από άλλους παράγοντες του περιβάλλοντος. Για αυτό το λόγο θα πρέπει να γίνει βαθμονόμηση του αισθητήρα σε μελλοντική έρευνα.

## 6 Συμπεράσματα-Μελλοντική Εργασία

Η συνεχής παρακολούθηση των πτητικών οργανικών ενώσεων θα έχει μεγάλο αντίκτυπο στη βελτίωση της δημόσιας υγείας παγκοσμίως. Η φορμαλδεΐδη, ως πτητική οργανική ένωση, εκλύεται συνεχώς από οικιακά υλικά αλλά και από τους τρισδιάστατους εκτυπωτές, και αυτές οι αναθυμιάσεις μπορούν να παγιδευτούν στο εσωτερικό των κτιρίων. Η παρατεταμένη έκθεση σε επίπεδα φορμαλδεΐδης ακόμη και της τάξης των 80 ppb μπορεί να οδηγήσει σε δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία. Η σμίκρυνση των αισθητήρων φορμαλδεΐδης υπόσχεται να αντιμετωπίσει ορισμένες από τις προκλήσεις για την ευρείας κλίμακας ανάπτυξη συστοιχιών αισθητήρων για οικιακές και βιομηχανικές εφαρμογές παρακολούθησης σε πραγματικό χρόνο.

Αποδείχθηκε ότι μια απλή κατασκευή που βασίζεται σε ένα σύνθετο πολυμερές, το οποίο παράγεται από πολυανιλίνη και πολυαιθυλενιμίνη και τοποθετείται σε ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια, μπορεί να παρακολουθεί τη φορμαλδεΐδη για να παρέχει ένδειξη έκθεσης σε πραγματικό χρόνο. Η στρώση πολυανιλίνης/πολυαιθυλενιμίνης παρουσιάστηκε να ανταποκρίνεται στην ποσότητα φορμαλδεΐδης που υπάρχει στον αέρα. Η απόκριση στη φορμαλδεΐδη και η αλλαγή της αντίστασης ήταν εμφανής. Τα αποτελέσματα αυτά παρέχουν τη βάση για την ανάπτυξη ενός ενεργού στοιχείου σε φορητούς αισθητήρες που παρέχουν ενδείξεις έκθεσης στο περιβάλλον σε πραγματικό χρόνο. Αισθητήρες που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και για την παρακολούθηση της έκκρισης των πτητικών οργανικών ενώσεων από τους τρισδιάστατους εκτυπωτές.

Παρότι η παρούσα διάταξη φαίνεται να εκπληρώνει τους αρχικούς της στόχους, θα ήταν παράλογο να υποστηριχθεί πως δεν επιδέχεται διορθώσεις και βελτιώσεις, ιδίως εφόσον πρόκειται για ένα πειραματικό πρότυπο. Προκειμένου να υπάρξει ένα αρτιότερο αποτέλεσμα, σε επόμενες εργασίες θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμο:

- Να μελετηθεί η επιλεκτικότητα της συσκευής.
- Να πραγματοποιηθεί βαθμονόμηση του αισθητήρα.
- Να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές τεχνικές τοποθέτησης της στρώσης (πχ ηλεκτροπολυμερισμός).
- Να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές συγκεντρώσεις και περιεκτικότητες του διαλύματος, σε διαφορετικούς χρόνους και ταχύτητες επίστρωσης.
- Να πραγματοποιηθεί καλύτερη μελέτη και ανάλυση του αισθητήριου συστήματος και να γίνει ακριβής μέτρηση των συγκεντρώσεων της φορμαλδεΐδης και όχι μόνο για την ανίχνευσή της.
- Να εξεταστεί η λειτουργία του παρόντος αισθητήρα και τα αποτελέσματά του για μέτρηση και σε άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις πέρα της φορμαλδεΐδης ή ακόμα και να δημιουργηθεί σύστημα πολλαπλής ανίχνευσης διαφόρων πτητικών οργανικών ενώσεων με μια συστοιχία ηλεκτροδίων με διαφορετικά διαλύματα.
- Να πραγματοποιηθούν πειράματα με διαφορετικές πειραματικές διατάξεις. Για παράδειγμα σε περιβάλλον στον οποίο λειτουργεί κάποιος τρισδιάστατος εκτυπωτής.
- Να επανεξεταστεί η συνδεσιμότητα του συστήματος με περαιτέρω μείωση διαστάσεων της διάταξης, σύνδεση του με ηλεκτρονικό υπολογιστή, χρήση ασύρματων συνδέσεων (Bluetooth & Wi-Fi modules) για μεταφορά δεδομένων και σύνδεση με έξυπνες συσκευές.
- Να πραγματοποιηθεί επέκταση του αισθητήρα με κάποιον τρόπο ειδοποίησης του χρήστη σε περίπτωση κινδύνου. Για παράδειγμα εάν αυξηθούν σε μεγάλο βαθμό τα επίπεδα της φορμαλδεΐδης.
- Να μελετηθούν και να δοκιμαστούν εναλλακτικές γεωμετρίες των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων καθώς και διαφορετικά υλικά κατασκευής των ηλεκτροδίων.
- Να υπολογιστεί το εύρος ανίχνευσης της διάταξης.

Όπως αναφέρθηκε, η χρήση των τρισδιάστατων εκτυπωτών γίνεται όλο και πιο διαδεδομένη. Με τη χρήση τους όμως αυξάνεται και η εκροή στο περιβάλλον σημαντικού μεγέθους πτητικών οργανικών ενώσεων. Αισθητήρες με πολυμερή υλικά έχουν τη δυνατότητα να εντοπίζουν τις

πτητικές οργανικές ενώσεις, όπως η φορμαλδεΐδη, βασιζόμενοι σε πολλά πλεονεκτήματα, καθώς μπορούν και λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου και έχουν αυξημένη ευαισθησία και επιλεκτικότητα. Νέες προσεγγίσεις για την παρακολούθηση της παρουσίας πτητικών οργανικών ενώσεων θα συνδυάσουν νέα σύνθετα υλικά ικανά για την ανίχνευση τους, καθώς και τεχνολογίες μικροσυστημάτων που θα παρέχουν ηλεκτρική διασύνδεση μεταξύ των υλικών. Με βάση των παραπάνω, είναι δυνατό, να δομηθεί ένα εύχρηστο, ακριβές και πολύπλευρο σύστημα ανίχνευσης φορμαλδεΐδης που θα αποτελέσει ένα σημαντικό εφόδιο στην προσπάθεια ανίχνευσης των πτητικών οργανικών ενώσεων.



## Βιβλιογραφία

- [1] N. Shahrubudin, T. C. Lee, and R. Ramlan, “An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications,” *Procedia Manuf.*, vol. 35, pp. 1286–1296, 2019, doi: 10.1016/J.PROMFG.2019.06.089.
- [2] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, “Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 143, pp. 172–196, 2018, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2018.02.012.
- [3] P. Holzmann, R. J. Breitenecker, A. A. Soomro, and E. J. Schwarz, “User entrepreneur business models in 3D printing,” *J. Manuf. Technol. Manag.*, vol. 28, no. 1, pp. 75–94, 2017, doi: 10.1108/JMTM-12-2015-0115.
- [4] “Designation: F2792 – 12a,” doi: 10.1520/F2792-12A.
- [5] W. Jo *et al.*, “Introduction of 3D Printing Technology in the Classroom for Visually Impaired Students,” <https://doi.org/10.1177/0145482X1611000205>, vol. 110, no. 2, pp. 115–121, 2016, doi: 10.1177/0145482X1611000205.
- [6] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, and M. Khorasani, “Binder Jetting,” *Addit. Manuf. Technol.*, pp. 237–252, 2021, doi: 10.1007/978-3-030-56127-7\_8.
- [7] Y. L. Yap *et al.*, “3D printed bio-models for medical applications,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 23, no. 2, pp. 227–235, 2017, doi: 10.1108/rpj-08-2015-0102.
- [8] S. Ding, B. F. Ng, X. Shang, H. Liu, X. Lu, and M. P. Wan, “The characteristics and formation mechanisms of emissions from thermal decomposition of 3D printer polymer filaments,” *Sci. Total Environ.*, vol. 692, pp. 984–994, 2019, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.07.257.
- [9] D. G. Ahn, “Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art,” *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Technol.* 2021 82, vol. 8, no. 2, pp. 703–742, 2021, doi: 10.1007/S40684-020-00302-7.

- [10] Q. Zhang *et al.*, “Chemical Composition and Toxicity of Particles Emitted from a Consumer-Level 3D Printer Using Various Materials,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 20, pp. 12054–12061, 2019, doi: 10.1021/ACS.EST.9B04168/SUPPL\_FILE/ES9B04168\_SI\_001.PDF.
- [11] J. Li, F. Rossignol, and J. Macdonald, “Inkjet printing for biosensor fabrication: combining chemistry and technology for advanced manufacturing,” *Lab Chip*, vol. 15, no. 12, pp. 2538–2558, 2015, doi: 10.1039/C5LC00235D.
- [12] S. Kumar, “Selective laser sintering: A qualitative and objective approach,” *JOM 2003 5510*, vol. 55, no. 10, pp. 43–47, 2003, doi: 10.1007/S11837-003-0175-Y.
- [13] M. Pagac *et al.*, “A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 4, pp. 1–20, 2021, doi: 10.3390/POLYM13040598.
- [14] “3D Printing Market (2021-26) | Industry Trends, Growth, Size - Mordor Intelligence.” [Online]. Available: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/3d-printing-market>.
- [15] “(PDF) Emission of selected Environmental Exposure from Selective Laser Sintering (SLS) Polyamide Nylon (PA12) 3D printing Process.” [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/334558751\\_Emission\\_of\\_selected\\_Environmental\\_Exposure\\_from\\_Selective\\_Laser\\_Sintering\\_SLS\\_Polyamide\\_Nylon\\_PA12\\_3D\\_printing\\_Process](https://www.researchgate.net/publication/334558751_Emission_of_selected_Environmental_Exposure_from_Selective_Laser_Sintering_SLS_Polyamide_Nylon_PA12_3D_printing_Process).
- [16] T. L. Zontek, B. R. Ogle, J. T. Jankovic, and S. M. Hollenbeck, “An exposure assessment of desktop 3D printing,” 2017, doi: 10.1016/j.jchas.2016.05.008.
- [17] Y. Yang and L. Li, “Total Volatile Organic Compound Emission Evaluation and Control for Stereolithography Additive Manufacturing Process,” 2017, [Online]. Available: <http://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>.
- [18] H. S. Kwon, M. H. Ryu, and C. Carlsten, “Ultrafine particles: unique physicochemical



- properties relevant to health and disease,” *Exp. Mol. Med.* 2020 523, vol. 52, no. 3, pp. 318–328, 2020, doi: 10.1038/s12276-020-0405-1.
- [19] X. Zhang, B. Gao, A. E. Creamer, C. Cao, and Y. Li, “Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 338, pp. 102–123, 2017, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2017.05.013.
- [20] P. Azimi, D. Zhao, C. Pouzet, N. E. Crain, and B. Stephens, “Emissions of Ultrafine Particles and Volatile Organic Compounds from Commercially Available Desktop Three-Dimensional Printers with Multiple Filaments,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 3, pp. 1260–1268, 2016, doi: 10.1021/ACS.EST.5B04983/SUPPL\_FILE/ES5B04983\_SI\_001.PDF.
- [21] Y. Zhou, X. Kong, A. Chen, and S. Cao, “Investigation of Ultrafine Particle Emissions of Desktop 3D Printers in the Clean Room,” *Procedia Eng.*, vol. 121, pp. 506–512, 2015, doi: 10.1016/J.PROENG.2015.08.1099.
- [22] R. E. Zisook *et al.*, “Emissions associated with operations of four different additive manufacturing or 3D printing technologies,” <https://doi.org/10.1080/15459624.2020.1798012>, vol. 17, no. 10, pp. 464–479, 2020, doi: 10.1080/15459624.2020.1798012.
- [23] A. B. Stefaniak *et al.*, “Particle and vapor emissions from vat polymerization desktop-scale 3-dimensional printers,” <https://doi.org/10.1080/15459624.2019.1612068>, vol. 16, no. 8, pp. 519–531, 2019, doi: 10.1080/15459624.2019.1612068.
- [24] S. Ding *et al.*, “The characteristics and formation mechanisms of emissions from thermal decomposition of 3D printer polymer filaments,” *Procedia Eng.*, vol. 17, no. 10, pp. 519–531, 2019, doi: 10.1080/15459624.2020.1798012.
- [25] B. Stephens, P. Azimi, Z. El Orch, and T. Ramos, “Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers,” *Atmos. Environ.*, vol. 79, pp. 334–339, 2013, doi: 10.1016/J.ATMOENV.2013.06.050.
- [26] L. Mendes *et al.*, “Characterization of Emissions from a Desktop 3D Printer,” *J. Ind. Ecol.*,

- vol. 21, no. S1, pp. S94–S106, 2017, doi: 10.1111/JIEC.12569.
- [27] S. Du Preez, A. Johnson, R. F. LeBouf, S. J. L. Linde, A. B. Stefaniak, and J. Du Plessis, “Exposures during industrial 3-D printing and post-processing tasks,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 24, no. 5, pp. 865–871, 2018, doi: 10.1108/RPJ-03-2017-0050/FULL/PDF.
- [28] Q. Zhang *et al.*, “Investigating particle emissions and aerosol dynamics from a consumer fused deposition modeling 3D printer with a lognormal moment aerosol model,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 52, no. 10, pp. 1099–1111, 2018, doi: 10.1080/02786826.2018.1464115/SUPPL\_FILE/UAST\_A\_1464115\_SM9745.ZIP.
- [29] O. Kwon *et al.*, “Characterization and Control of Nanoparticle Emission during 3D Printing,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 18, pp. 10357–10368, 2017, doi: 10.1021/ACS.EST.7B01454/SUPPL\_FILE/ES7B01454\_SI\_001.PDF.
- [30] M. Poikkimäki *et al.*, “Nanocluster Aerosol Emissions of a 3D Printer,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 23, pp. 13618–13628, 2019, doi: 10.1021/ACS.EST.9B05317/SUPPL\_FILE/ES9B05317\_SI\_001.PDF.
- [31] J. X. J. Zhang and K. Hoshino, “Electrical transducers: Electrochemical sensors and semiconductor molecular sensors,” *Mol. Sensors Nanodevices*, pp. 181–230, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-814862-4.00004-1.
- [32] H. L. Wang *et al.*, “Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries,” *Chinese Sci. Bull. 2013 587*, vol. 58, no. 7, pp. 724–730, 2013, doi: 10.1007/S11434-012-5345-2.
- [33] J. S. Youn, J. W. Seo, S. Han, and K. J. Jeon, “Characteristics of nanoparticle formation and hazardous air pollutants emitted by 3D printer operations: from emission to inhalation,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 34, pp. 19606–19612, 2019, doi: 10.1039/C9RA03248G.
- [34] N. Afshar-Mohajer, C. Y. Wu, T. Ladun, D. A. Rajon, and Y. Huang, “Characterization of particulate matters and total VOC emissions from a binder jetting 3D printer,” *Build. Environ.*, vol. 93, no. P2, pp. 293–301, 2015, doi: 10.1016/J.BUILDENV.2015.07.013.

- [35] P. Steinle, "Characterization of emissions from a desktop 3D printer and indoor air measurements in office settings," *J. Occup. Environ. Hyg.*, vol. 13, no. 2, pp. 121–132, 2016, doi: 10.1080/15459624.2015.1091957/SUPPL\_FILE/UOEH\_A\_1091957\_SM7663.DOC.
- [36] Q. Xu *et al.*, "Acute exposure to fine particulate matter and cardiovascular hospital emergency room visits in Beijing, China," *Environ. Pollut.*, vol. 220, pp. 317–327, 2017, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2016.09.065.
- [37] M. T. Farcas *et al.*, "Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and polycarbonate (PC) filaments three-dimensional (3-D) printer emissions-induced cell toxicity," *Toxicol. Lett.*, vol. 317, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1016/J.TOXLET.2019.09.013.
- [38] R. House, N. Rajaram, and S. M. Tarlo, "Case report of asthma associated with 3D printing," *Occup. Med. (Lond)*, vol. 67, no. 8, pp. 652–654, 2017, doi: 10.1093/OCCMED/KQX129.
- [39] I. Gümperlein *et al.*, "Acute health effects of desktop 3D printing (fused deposition modeling) using acrylonitrile butadiene styrene and polylactic acid materials: An experimental exposure study in human volunteers," *Indoor Air*, vol. 28, no. 4, pp. 611–623, 2018, doi: 10.1111/INA.12458.
- [40] A. B. Stefaniak *et al.*, "Inhalation exposure to three-dimensional printer emissions stimulates acute hypertension and microvascular dysfunction," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 335, pp. 1–5, 2017, doi: 10.1016/J.TAAP.2017.09.016.
- [41] M. D. A. M. M. Ferraz *et al.*, "Potential Health and Environmental Risks of Three-Dimensional Engineered Polymers," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 5, no. 2, pp. 80–85, 2018, doi: 10.1021/ACS.ESTLETT.7B00495/SUPPL\_FILE/EZ7B00495\_SI\_001.PDF.
- [42] "CHAPTER 1 Introduction to Formaldehyde," *Issues Toxicol.*, vol. 2018-Janua, no. 37, pp. 1–19, 2018, doi: 10.1039/9781788010269-00001.
- [43] M. Hauptmann *et al.*, "Mortality from lymphohematopoietic malignancies and brain

- cancer among embalmers exposed to formaldehyde," *J. Natl. Cancer Inst.*, vol. 101, no. 24, pp. 1696–1708, 2009, doi: 10.1093/JNCI/DJP416.
- [44] N. Imai, Y. Imai, and Y. Kido, "Psychosocial factors that aggravate the symptoms of sick house syndrome in Japan," *Nurs. Health Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 101–109, 2008, doi: 10.1111/J.1442-2018.2008.00389.X.
- [45] C. A. Redlich, J. Sparer, and M. R. Cullen, "Sick-building syndrome," *Lancet (London, England)*, vol. 349, no. 9057, pp. 1013–1016, 1997, doi: 10.1016/S0140-6736(96)07220-0.
- [46] S. V. Dzyadevych *et al.*, "Conductometric formaldehyde sensitive biosensor with specifically adapted analytical characteristics," *Anal. Chim. Acta*, vol. 445, no. 1, pp. 47–55, 2001, doi: 10.1016/S0003-2670(01)01249-1.
- [47] H. Guo, S. C. Lee, L. Y. Chan, and W. M. Li, "Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments," *Environ. Res.*, vol. 94, no. 1, pp. 57–66, 2004, doi: 10.1016/S0013-9351(03)00035-5.
- [48] "Expanding the Vision of Sensor Materials," *Expand. Vis. Sens. Mater.*, 1995, doi: 10.17226/4782.
- [49] O. S. Wolfbeis, "Chemical sensors — survey and trends," *Fresenius' J. Anal. Chem. 1990* 3375, vol. 337, no. 5, pp. 522–527, 1990, doi: 10.1007/BF00322857.
- [50] C. Hagleitner *et al.*, "Smart single-chip gas sensor microsystem," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 293–296, 2001, doi: 10.1038/35104535.
- [51] S. Li, Y. Ge, S. A. Piletsky, and J. Lunec, "Molecularly Imprinted Sensors," *Mol. Imprinted Sensors*, 2012, doi: 10.1016/C2010-0-69238-8.
- [52] H. Nazemi, A. Joseph, J. Park, and A. Emadi, "Advanced micro-and nano-gas sensor technology: A review," *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 6, 2019, doi: 10.3390/S19061285.

- [53] G. D. Alley, "Interdigital Capacitors and Their Application to Lumped-Element Microwave Integrated Circuits," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 18, no. 12, pp. 1028–1033, 1970, doi: 10.1109/TMTT.1970.1127407.
- [54] R. K. Hoffmann and H. H. Howe, "Handbook of microwave integrated circuits," p. 527.
- [55] J. S. Wei, "Distributed Capacitance of Planar Electrodes in Optic and Acoustic Surface Wave Devices," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 13, no. 4, pp. 152–158, 1977, doi: 10.1109/JQE.1977.1069319.
- [56] W. Qu and W. Wlodarski, "A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 64, no. 1–3, pp. 42–48, 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00481-5.
- [57] S. Antwi-Boampong and J. J. Belbruno, "Detection of formaldehyde vapor using conductive polymer films," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 182, pp. 300–306, Jun. 2013, doi: 10.1016/J.SNB.2013.03.008.
- [58] C. Sapsanis *et al.*, "Insights on Capacitive Interdigitated Electrodes Coated with MOF Thin Films: Humidity and VOCs Sensing as a Case Study," *Sensors 2015, Vol. 15, Pages 18153-18166*, vol. 15, no. 8, pp. 18153–18166, 2015, doi: 10.3390/S150818153.